II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Zur Bestimmung und Trennung des Titans. G. S. Jamieson und R. Wrenshall¹⁾ empfehlen zur Bestimmung des Titans eine Abänderung einer von Ericson²⁾ beschriebenen Methode. Nach dieser Methode wird das Titan aus saurer Lösung als Phosphat abgeschieden, nachdem man vorhandenes Eisen durch schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff in den Ferrozustand übergeführt hat. Die Fällung kann aus salzsaurer Lösung auch bei Gegenwart von Weinsäure vorgenommen werden, ohne dass vorhandene Ferro- oder Aluminiumsalze mitgefällt werden, sofern nur die Salzsäuremenge hinreicht, um die Abscheidung von Aluminiumphosphat zu verhindern. Man versetzt die 10 bis 30 *mg* Titan enthaltende Lösung mit 2 *g* Weinsäure, macht mit Ammoniak schwach alkalisch und leitet in der Wärme Schwefelwasserstoff ein. Das Ferrosulfid braucht nicht abfiltriert zu werden, sondern wird durch Zusatz von 15 *ccm* Salzsäure (1:1) unter Aufkochen gelöst. Nach dem Verdünnen auf etwa 100 *ccm* gibt man zu der heissen Lösung 20 *ccm* einer 10-prozentigen Ammoniumphosphatlösung, erhitzt eine halbe Stunde zum Kochen und lässt mindestens eine Stunde absitzen. Den Niederschlag filtriert man durch einen Goochtiegel, wäscht mit heissem Wasser aus, glüht über einem vollen Bunsenbrenner und wägt als Titanphosphat, welches durch Multiplikation mit 0,336 das vorhandene Titan ergibt.

Da der gallertartige Niederschlag die Neigung besitzt, leicht zusammenzubacken und rissig zu werden, in welchem Zustande er sich nicht vollständig auswaschen lässt, filtriert man nur unter schwachem Saugen und lässt den Niederschlag beim Auswaschen nicht trocken werden. Die Methode ist zuverlässig, wenn man mit nicht viel grösseren als den oben angegebenen Titanmengen arbeitet; der Fehler beträgt nie mehr wie 0,4 *mg*. Bei weniger als 10 *mg* Titan nimmt der Fehler zu und wird bei sehr kleinen Mengen bei der angegebenen Arbeitsweise recht erheblich. In solchen Fällen kann man die Menge der Salzsäure für 100 *ccm* Lösung auf etwa 6 *ccm* beschränken und den Niederschlag sechs Stunden absitzen lassen; diese Abänderung ist jedoch nicht allgemein zu empfehlen, da vorhandenes Aluminium teilweise mitgefällt

¹⁾ The Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6, 203.

²⁾ Iron Age 1903. S. 4.

werden kann, wenn die Konzentration der Säure geringer ist, als weiter oben angegeben wurde.

Eine neue Methode zur kolorimetrischen Bestimmung des Titans haben V. Lenher und W. G. Crawford¹⁾ vorgeschlagen. L. Levy²⁾ hat zuerst nachgewiesen, dass gewisse organische Verbindungen mit Titan charakteristische Farbenreaktionen zeigen, wenn man mit Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure arbeitet. Diese Reaktionen sind von einigen Autoren weiter studiert worden und werden von Lenher und Crawford in Tabellen zusammengestellt. Zahlreiche Verbindungen, wie Phenol, Hydrochinon, Salizylsäure und verschiedene Alkaloide geben mit Titan charakteristische und viel stärkere Färbungen als Wasserstoffsuperoxyd, die Stärke der Färbung entspricht jedoch in keinem Falle der Menge des vorhandenen Titans.

Thymol und Titan, beide in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, geben bei hinreichender Titanmenge eine tiefrote Färbung, während in verdünnten Lösungen eine rotgelbe Färbung entsteht. Die Reaktion ist mindestens 25 mal schärfer als die Reaktion mit Wasserstoffsuperoxyd und die Intensität der Färbung von der vorhandenen Titanmenge abhängig, so dass das Thymol nicht nur zum qualitativen Nachweis sondern auch zur kolorimetrischen Bestimmung des Titans dienen kann. Die Färbung nimmt beim Erwärmen ab, tritt aber beim Abkühlen der Lösung wieder in voller Stärke auf, wenn das Erhitzen nicht bis auf 100° C. gesteigert wird. Ein Verdünnen mit Wasser bewirkt keine Veränderung, so lange die Konzentration der Säure nicht unter 79,4% beträgt. Thymol löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe. Zur Vermeidung der Färbung löst man das Thymol in etwas Essigsäure oder in Essigsäure, welche 10% Alkohol enthält, und gibt dann die konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Die Lösung ist haltbar, darf aber nicht dem vollen Tageslicht ausgesetzt werden. Die Reaktion ist am empfindlichsten, wenn mindestens 0,006 g Thymol auf je 0,0001 g TiO_2 vorhanden sind.

Bei Anwendung des Verfahrens wird die titanhaltige Substanz am besten mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen und die Schmelze in konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur versetzt man mit einem Überschuss der Thymollösung, bringt auf ein bestimmtes Volumen und vergleicht die entstandene Färbung im Kolori-

¹⁾ Chem. News 107, 152.

²⁾ Diese Zeitschrift 40, 807 (1901).

meter mit derjenigen einer Titanlösung von bekanntem Gehalt. Flusssäure und Fluoride hindern die Reaktion, Chloride, Phosphate und Zinn stören dagegen in keiner Weise, während Wolframsäure im Verhältnis zur vorhandenen Menge die Färbung beeinflusst.

Zur gleichzeitigen kolorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen von Titan und Vanadin schmelzt man nach einem Vorschlage von J. W. Mellor¹⁾ den im gewöhnlichen Gang der Analyse durch Fällung mit Ammoniak erhaltenen Niederschlag, nachdem derselbe gegläht und gewogen ist, mit der achtfachen Menge Natriumpyrosulfat. Die erkaltete Schmelze wird gelöst und das Eisen nach Gooch oder nach dem Ätherverfahren entfernt. Man versetzt die Lösung mit Schwefelsäure, behandelt einen aliquoten Teil derselben mit Wasserstoffsuperoxyd und bestimmt die entstehende Färbung mit dem Farbmesser Lovibond's²⁾. Zu einem anderen Teil der Lösung gibt man statt Wasserstoffsuperoxyd Fenton's Säure (Dihydroxymaleinsäure), lässt eine Stunde stehen und bestimmt die Färbung mit dem Farbmesser. Durch Wasserstoffsuperoxyd wird sowohl das Titan als auch das Vanadin gefärbt, durch Fenton's Säure nur das Titan. Da die Erkennung der Farbenunterschiede im gelben Licht grössere Übung erfordert, ist die Beobachtung im roten Licht vorzuziehen.

Nach B. Neumann und R. K. Murphy³⁾ sind die bisher bekannten Methoden zur Bestimmung des Titans bei Gegenwart von Eisen, Tonerde und Kieselsäure weder einfach noch genau. Sie haben daher die von E. Knecht⁴⁾ angegebene Umsetzung von Titantrichlorid und Methylenblau zur titrimetrischen Bestimmung des Titans benutzt.

Die Verfasser teilen zunächst die Erfahrungen mit, welche sie mit den verschiedenen gewichtsanalytischen Methoden gemacht haben. Die Methode von Gooch⁵⁾ ist zeitraubend und nur wenig genau; die ausfallende Titansäure ist tonerde- und manganhaltig, so dass eine Wiederholung der Trennung nötig wird.

¹⁾ Trans. Eng. Ceram. Soc. **12**, 33; durch. Journ. of the Soc. of chem. Ind. **32**, 510.

²⁾ Diese Zeitschrift **40**, 732 (1901).

³⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie **26**, 613; Dissertation R. K. Murphy, Darmstadt 1913.

⁴⁾ Diese Zeitschrift **49**, 124 (1910).

⁵⁾ Diese Zeitschrift **26**, 242 (1887).

Nach einem von Kaiser¹⁾ beschriebenen Verfahren wird das gewogene Gemisch von Titansäure, Eisenoxyd und Tonerde mit der 25-fachen Menge eines Gemisches von Soda und Borax (1 : 1) geschmolzen, nochmals die Hälfte Flussmittel zugesetzt und die Schmelze in Wasser gelöst. Aluminium geht in Lösung, während Eisen und Titan ungelöst bleiben und nach einer der bekannten Methoden getrennt werden können. Die Methode ist bei grösseren Mengen von Tonerde, Titan und Eisen brauchbar, sie versagt aber bei der Bestimmung kleiner Mengen von Tonerde und Titan in Eisenmaterialien.

Die von Bornemann und Schirmeister²⁾ empfohlene Methode lässt zwar eine vollkommene Trennung von Titan und Eisen erreichen, wenn man die vorgeschriebene Cyankaliummenge genau einhält und die Fällung des Titans zwei- oder dreimal wiederholt, sie ist jedoch unzureichend, sobald Aluminium, Chrom oder Silizium neben Titan zugegen sind.

Als die beste Methode zur gewichtsanalytischen Titanbestimmung wird das weniger bekannte Verfahren von A. J. Rossi³⁾ bezeichnet, bei welchem nach einem früheren Vorschlage von Ch. Baskerville⁴⁾ die Titansäure aus der fast neutralisierten Lösung der Chloride bei Gegenwart von schwefliger Säure durch Kochen gefällt wird. Das mit Königswasser oder durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat, beziehungsweise Natriumkaliumkarbonat, aufgeschlossene Material wird mit Schwefelsäure abgeraucht, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und die Kieselsäure abfiltriert. Da diese Titansäure enthalten kann, verflüchtigt man sie mit Flusssäure und Schwefelsäure und wägt den Titansäurerückstand zurück. Aus dem Filtrate fällt man Eisen, Tonerde und Titan mit Ammoniak, löst den abfiltrierten Niederschlag in Salzsäure, macht fast neutral, leitet in die noch etwas saure Lösung schweflige Säure ein und kocht 3 bis 5 Minuten. Das Titan fällt als feinkörnige Metatitansäure quantitativ aus. Das Filtrat sättigt man zur Vorsicht nochmals mit schwefliger Säure und kocht wiederum. Eisen und Tonerde ergeben sich im Filtrate. Wichtig ist die richtige Neutralisation vor dem Einleiten der schwefligen Säure. Um richtige Werte beim Glühen der Titansäure zu erhalten, muss man nach dem Ver-

¹⁾ Dissertation, München 1909.

²⁾ Diese Zeitschrift **51**, 501 (1912).

³⁾ Titanium in Steel 1911, S. 88.

⁴⁾ Diese Zeitschrift **40**, 804 (1901).

brennen des Filters den Rückstand mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure befeuchten, weil die Titansäure sonst zu niedrigeren Oxyden reduziert wird, die sich nicht wieder oxydieren. Das Glühen muss bei 1200°C . geschehen und eine halbe Stunde fortgesetzt werden.

Zur Trennung des Eisens vom Titan lässt sich sehr gut auch das Ätherverfahren von Rothe anwenden. Aus der nach dem Ausschütteln mit Äther erhaltenen wässrigen Lösung fällt man nach Zusatz von Ammoniumazetat durch Kochen der verdünnten Lösung eine rohe Titansäure, welche mit Soda aufgeschlossen wird. Die Lösung der Schmelze in Wasser hinterlässt beim Filtrieren einen Rückstand von Natriumtitanat und Eisenoxyd, der in Salzsäure gelöst, und dessen Titangehalt titrimetrisch oder gewichtsanalytisch bestimmt wird.

Unter den titrimetrischen Bestimmungsmethoden¹⁾ des Titans hat sich besonders die Methylenblaumethode bewährt, welche von Neumann und Murphy weiter durchgearbeitet worden ist. Man stellt am besten Lösungen von 3,9 oder 7,8 g Methylenblau im Liter her, von denen 1 ccm = 0,001, beziehungsweise 0,002 g Titan entspricht. Die Einstellung der Lösungen geschieht auf Merck's 15-prozentige Titantrichloridlösung oder auf »reine« Titansäure. Da aber die Titanchloridlösung eisenhaltig ist, muss deren Titangehalt nach dem Verfahren von Rossi bestimmt werden. Ebenso muss die nie völlig reine Titansäure zuvor gereinigt werden; sie wird durch Abrauchen mit Flusssäure und Schwefelsäure von Kieselsäure befreit, dann mit Kaliumbisulfat geschmolzen, die Schmelze in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Titansäure nach Bornemann und Schirmeister gefällt, in Salzsäure wieder gelöst und nun nach Rossi als reine Metatitansäure ausgefällt. Der Niederschlag wird wie oben angegeben geglüht.

Bei Ausführung einer Bestimmung wird 1 g der gebeutelten Substanz mit Ätzkali und etwas Natriumsuperoxyd im Nickeltiegel geschmolzen, die Schmelze in konzentrierter Salzsäure gelöst und in einen Messkolben filtriert. Hat man die Substanz in Schwefelsäure oder Salpetersäure lösen können, so fällt man das Titan mit Ammoniak und löst den ausgewaschenen Niederschlag in Salzsäure. Zu einer abgemessenen Menge der klaren Titanlösung setzt man 30 ccm konzentrierte Salzsäure, etwa 2 g Zinkstaub und einige Zinkkugeln, reduziert im bedeckten Becherglase 15 bis 20 Minuten und filtriert schnell in einen mit Kohlensäure

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift 51, 502 (1912).

gefüllten Erlenmeyerkolben. Um das bei der Filtration etwa oxydierte Titan wieder zu reduzieren, verschliesst man den Kolben nach Zusatz von weiteren 20 *ccm* Salzsäure mit einem Bunsenventil, hängt an einem Platindraht einen frisch blank gemachten Zinkstab ein, erhitzt noch 10 Minuten unter Durchleiten von Kohlensäure, zieht dann den Zinkstab heraus, spült ab und titriert, wobei man die Spitze der Bürette durch das Bunsenventil steckt. Gegen Ende der Titration verschwindet die Blaufärbung langsamer und bleibt dann dauernd bestehen. Die Lösung, deren Volumen etwa 150 *ccm* betragen soll, muss stark sauer und fast auf Siedetemperatur erhitzt sein. Schwefelsaure und salpetersaure Lösungen geben keinen scharfen Umschlag.

Methylenblau wird durch Ferroeisen nicht reduziert, es gelingt demnach leicht, ganz kleine Mengen Titan neben grossen Eisenmengen genau zu bestimmen. In stark salzsaurer Lösung stören auch Aluminium, Silizium, Kalzium, Alkalien, Magnesium, Zink, Antimon, Arsen und Phosphor nicht, dagegen dürfen Zinnchlorür, Oxydulsalze des Vanadiums und Wolframs und schweflige Säure bei der Titration nicht zugegen sein.

E. Knecht¹⁾ bemerkt zu der Arbeit von Neumann und Murphy, dass die Methylenblaumethode bereits von E. Hibbert²⁾ genau beschrieben und durch Belege begründet worden ist. Die Methode gibt sehr befriedigende Resultate. Knecht ist jedoch nicht mit der von beiden Autoren gemachten Behauptung einverstanden, dass die Methylenblaumethode der Titanbestimmung genauer als irgend eine andere und die einzige ist, welche die direkte Bestimmung des Titans in Gegenwart von Eisen, Kieselsäure und Tonerde gestattet. Die Titantrichloridlösung lässt sich sehr genau auch mit einer Ferrisalzlösung titrieren, deren Einstellung nach der Permanganatmethode oder durch Titantrichlorid erfolgen kann. Man benutzt zweckmässig eine Lösung, die im Liter 14 *g* kristallisierten Eisenalaun und 5 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure enthält, und titriert die reduzierte und abgekühlte Titanlösung im Kohlensäurestrom unter Zugabe eines grossen Überschusses von Rhodankalium, bis eine bleibende Rotfärbung eintritt³⁾.

Anstatt mit eingestellter Eisenalaunlösung kalt zu titrieren, kann man auch die noch heisse titanchlorürhaltige Lösung unter Einleiten von Kohlensäure mittels eingestellter Methylenblaulösung titrieren. Die

1) Zeitschrift f. angew. Chemie **26**, 734.

2) Vergl. diese Zeitschrift **51**, 510 (1912).

3) Vergl. diese Zeitschrift **54**, 622 bis 624 (1915).

letztere wird zweckmäßig in einer Stärke von etwa 2 g im Liter verwendet und der Wirkungswert durch Titration mit auf Eisenaun eingestellter Titantrichloridlösung festgestellt.

Beide Methoden geben gleich genaue Resultate. Bei der Titration mit Eisenaunlösung kann man an Stelle von Rhodankalium einen Tropfen verdünnter Methylenblaulösung als Indikator verwenden und bis zur Entfärbung titrieren. Diese Modifikation hat den Vorteil, dass man mit der Titration nicht zu warten braucht, bis sich die Lösung abgekühlt hat.

P. W. und E. B. Shimer¹⁾ bewirken die Reduktion des vierwertigen Titans, indem sie die heisse schwefelsaure Titanlösung durch einen langen, mit amalgamierten Zinkstückchen gefüllten Reduktor fliessen lassen. Die Reduktion ist in der Regel in 15 Minuten beendet. Man fängt die reduzierte Lösung in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben auf und bestimmt das Titan unter stetem Einleiten von Kohlensäure durch Titration mit Permanganatlösung oder, im Falle auch Eisen zugegen ist, mit eingestellter Ferriammoniumsulfatlösung nach Zusatz von Rhodanammmonium als Indikator. Bei der Analyse des Rutil wird das Mineral durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen, die Schmelze in verdünnter Schwefelsäure gelöst und filtriert. Die Lösung wird zur Reduktion des Eisens mit Schwefelwasserstoff gesättigt, der letztere weggekocht und das Eisen mit Permanganat titriert. Dann erhitzt man die titrierte Lösung bis fast zum Sieden und giesst sie durch den Reduktor, der zuvor durch Eingiessen von heisser verdünnter Schwefelsäure zu erhitzen ist. Bei Gegenwart grosser Mengen von Eisen, wie bei der Bestimmung des Titans im Stahl, hat es sich als nötig erwiesen, die Lösung zweimal durch den Reduktor zu giessen. Vorhandenes Vanadin muss vor der Reduktion vom Titan getrennt werden. Zu diesem Zweck kann man die Substanz mit Soda und Schwefel schmelzen und das Vanadin durch Ausziehen der Schmelze mit Wasser entfernen.

Das durch Zink reduzierte Titan kann nach Versuchen von F. A. Gooch und H. D. Newton²⁾ durch Behandlung mit Kupferoxyd oder besser Wismutoxyd wieder in den vierwertigen Zustand übergeführt werden. Dieses Verhalten lässt sich bei der Bestimmung des Eisens neben Titan verwerten, indem man die durch Zink

¹⁾ Eighth Int. Cong. Appl. Chem. 1912, 1, 445; durch Journ. of the Soc. of chem. Ind. 31, 955.

²⁾ American. Journ. of Science 23, 365.

reduzierte Lösung mit einer geringen Menge Wismutoxyd versetzen, nach dem Umschwenken rasch filtrieren und mit Permanganat titrieren kann.

Nach der von Gooch¹⁾ zur Trennung des Titans vom Eisen angegebenen Methode wird das Eisen bei Gegenwart von Ammoniumtartrat als Sulfid abgeschieden, im Filtrat die Weinsäure durch Oxydation mit Permanganat zerstört und die Titansäure nach dem Azetatverfahren gefällt. Das Verfahren hat den Nachteil, dass grosse Mengen von Mangan in die Analyse gelangen, die dann zum Teil mit dem Titan gefällt werden und eine wiederholte Abscheidung nötig machen. W. M. Thornton jr.²⁾ zerstört daher die Weinsäure mit einem Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure. Das erhaltene Filtrat wird mit einem Überschuss von konzentrierter Schwefelsäure eingedampft und bis zur Verkohlung der Weinsäure erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 5 *ccm* rauchender Salpetersäure und erhitzt vorsichtig, bis das Aufschäumen beendet ist und die Schwefelsäure zu rauchen beginnt. Die zurückbleibende schwach gelbliche Flüssigkeit giesst man in kaltes Wasser und bestimmt das Titan in der filtrierten Lösung nach dem oben angegebenen Verfahren. Eine ganz ähnliche Methode hat bereits H. Wdowiszewski³⁾ beschrieben.

F. Bourion⁴⁾ erhitzt zur Trennung des Eisens und Titans die gemengten Oxyde unter bestimmten Bedingungen in einem Gemisch von getrocknetem Chlorwasserstoffgas und Schwefelchlorür, wobei die Titansäure zurückbleibt und das Eisen als Ferri-Ferrochlorid übergeht.

Über die Bestimmung und Trennung des Titans mit dem Ammoniumsalz von Nitrosophenylhydroxylamin (Kupferron)⁵⁾ liegen einige Arbeiten vor. Zuerst hat K. Schröder⁶⁾ in anderem Zusammenhange erwähnt, dass Titansäure und Zirkonerde durch Kupferron quantitativ gefällt werden. Nähere Angaben über die Fällung des Titans haben dann J. Bellucci und L. Grassi⁷⁾ gemacht; ihre Versuche zeigen, dass das Titan durch Kupferron quantitativ gefällt werden kann, und dass die Trennung des Titans vom Aluminium durch

1) Diese Zeitschrift **26**, 243 (1887).

2) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **79**, 190.

3) Diese Zeitschrift **48**, 780 (1909).

4) Comptes rendus **124**, 1229.

5) Vergl. diese Zeitschrift **50**, 35 und 50 (1911).

6) Zeitschrift f. anorgan. Chem. **72**, 95.

7) Gaz. chim. ital. **43**, I, 570; durch Chem. Zentralblatt **84**, II, 716.

einmalige Fällung in saurer Lösung möglich ist. Man versetzt die schwefelsaure oder salzsaure Lösung mit einer etwa 6-prozentigen Lösung des Reagenses, bis die Bildung eines weissen Niederschlages über dem gelben der Titanverbindung einen geringen Überschuss des Fällungsmittels anzeigt. Der gelbe Niederschlag kann bald oder auch nach längerem Stehen abfiltriert werden und muss bei der Trennung von Aluminium mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen werden. Das Auswaschen des Niederschlages mit Ammoniak zur Entfernung des mitgefällten Nitrosophenylhydroxylamins, wie bei Eisen, ist unnötig. Der Niederschlag wird im Platintiegel eine Stunde auf dem Wasserbade getrocknet und dann zu Titansäure verbrannt. Die Trennung gibt noch bei einem Molekularverhältnis $\text{Ti} : \text{Al} = 1 : 50$ genaue Resultate. Über die Säurekonzentration und das Volumen der Flüssigkeit, in welcher die Fällung stattfindet, haben die Verfasser keine Angaben gemacht.

W. M. Thornton jr.¹⁾ hat festgestellt, dass Titan aus mäßig schwefelsauren Lösungen auch bei Gegenwart von Weinsäure durch Kupferron quantitativ gefällt wird. Diese Tatsache lässt sich zur indirekten Trennung des Titans vom Eisen benutzen, indem man das Eisen durch Ammoniumsulfid aus Ammoniumtartrat enthaltender Lösung abscheidet, das eisenfreie Filtrat mit Schwefelsäure ansäuert, den Schwefelwasserstoff wegkocht und das Titan in der Kälte durch das Kupferronreagens ausfällt.

Da Bellucci und Grassi schon Titan und Aluminium durch Kupferron getrennt haben und weiter R. Fresenius²⁾ die quantitative Trennung von Eisen und Phosphorsäure ausgeführt hat, schien es nahelegend, die verschiedenen Trennungen miteinander zu verbinden und auf diesem Wege die Trennung des Titans von Eisen, Aluminium und Phosphorsäure auszuführen. Thornton³⁾ hat in dieser Richtung Versuche ausgeführt und eine brauchbare Methode ausgearbeitet. Er suchte zunächst, die günstigsten Versuchsbedingungen für die Trennung des Titans vom Aluminium ausfindig zu machen, und fand, dass bei zu geringer Konzentration der Schwefelsäure mit dem Titan auch Aluminium gefällt wird, dass die zur glatten Trennung erforderliche Säuremenge bei Gegenwart von Weinsäure aber erheblich gemindert werden kann.

¹⁾ Zeitschrift f. anorgan. Chem. **86**, 407.

²⁾ Diese Zeitschrift **50**, 38 (1911).

³⁾ Zeitschrift f. anorgan. Chemie **87**, 375.

Die für die Titan-Aluminiumtrennung festgestellten Bedingungen gelten auch für die Trennung des Titans von der Phosphorsäure.

Die von dem Verfasser vorgeschriebene Arbeitsweise ist die folgende: Zu der Titan, Eisen, Aluminium und Phosphorsäure enthaltenden Lösung, deren Volumen nicht grösser als 100 *ccm* sein soll, setzt man wenigstens die vierfache Menge an Weinsäure von dem Gesamtgewicht der vorhandenen vier Oxyde. Die Lösung wird mit Ammoniak neutralisiert, wieder mit 2 *ccm* Schwefelsäure (1 : 1) angesäuert und dann mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis sie farblos geworden ist. Wenn das Eisen nicht vorher in dieser Weise reduziert wird, fällt ein Teil des Titans mit aus. Nach der Reduktion setzt man Ammoniak in deutlichem Überschusse zu und leitet weiter Schwefelwasserstoff ein, wobei aber die Lösung gegen Reagenspapier alkalisch bleiben muss. Das Ferrosulfid wird abfiltriert und mit sehr verdünntem, farblosem Schwefelammonium etwa 10-mal ausgewaschen. Zum Filtrat setzt man 40 *ccm* Schwefelsäure (1:1), kocht den Schwefelwasserstoff weg, verdünnt die auf Zimmertemperatur abgekühlte Lösung auf 400 *ccm* und versetzt langsam und unter Umrühren mit einer 6-prozentigen Lösung von Kupferron. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, prüft man die klare Flüssigkeit durch Zusatz einiger Tropfen des Reagenses. Die Bildung eines weissen Niederschlags von Nitrosophenylhydroxylamin zeigt die beendete Ausfällung an, während die Entstehung einer gelben Trübung die Unvollständigkeit der Fällung beweist. Es ist zweckmässig, das Filtrat in gleicher Weise zu prüfen. Den Niederschlag sammelt man auf einem Papierfilter unter schwachem Saugen und wäscht ihn 20-mal mit verdünnter Salzsäure (100 *ccm* Salzsäure von 1,20 spezifischem Gewicht auf 1 Liter) aus. Man bringt den trocken gesaugten Niederschlag mit dem Filter in einen Platintiegel und trocknet bei 110° C. Dann erhitzt man den nicht ganz bedeckten Tiegel mit sehr kleiner Flamme, steigert hierauf die Hitze ein wenig und glüht das nach dem Wegbrennen der Kohle verbleibende Titanoxyd auf dem Meker brenner bis zur Gewichtskonstanz. Das Verfahren ist sehr einfach und lässt nach den mitgetheilten Beleganalysen recht genaue Resultate erzielen.

Kleine Platinmengen, welche durch gewisse Aufschluss- oder Oxydationsmittel in die Analyse gelangen können, stören nicht, da die Titanverbindung des Nitrosophenylhydroxylamins nur geringe oder keine Neigung zum Einschliessen von Platin besitzt.

Zur Bestimmung des Titans in Eisen und Stahl löst

C. R. McCabe¹⁾ bei Eisen mit mehr als 0,02 % Titan 2 g der Probe und 2 g eines titanfreien Stahles, welch' letztere zur Herstellung der Vergleichslösung dienen, durch Erhitzen mit 80 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3), oxydiert mit 4 ccm Salpetersäure von 1,2 spezifischem Gewicht und spült nach dem Wegkochen der nitrosen Dämpfe die abgekühlten Lösungen mit möglichst wenig Wasser in Kolorimetergläser; Lösungen von Gusseisen sind hierbei durch einen Wattebausch zu filtrieren. Die Lösungen werden nun auf gleichen Farbenton gebracht, indem man von der zuweilen etwas stärker gefärbten Lösung des titanfreien Stahls ein wenig entfernt. Hierauf gibt man in jeden Zylinder 2 ccm einer 3-prozentigen Wasserstoffsuperoxydlösung, schüttelt um und versetzt die Lösung des titanfreien Stahls mit so viel einer Titanlösung von bekanntem Gehalt, dass beide Lösungen die gleiche Farbtiefe zeigen. Bei Gusseisen enthält der ungelöst bleibende Rückstand stets eine gewisse Menge Titan, dieselbe kann bei technischen Analysen unberücksichtigt bleiben, bei genauen Analysen muss der Rückstand aber verascht, mit Flusssäure und Schwefelsäure von Kieselsäure befreit und mit Soda geschmolzen werden, worauf die Schmelze in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit der Hauptlösung vereinigt wird.

Enthält das Eisen weniger als 0,02 % Titan, so entfernt man zweckmäßig die grösste Menge des Eisens durch Ausschütteln mit Äther. Man löst je 2 g des titanhaltigen und eines titanfreien Eisens in 50 ccm konzentrierter Salzsäure, oxydiert mit Salpetersäure und verdampft auf etwa 10 ccm. Die abgekühlte Eisenchloridlösung bringt man unter Nachspülen des Kolbens mit verdünnter Salzsäure (2 : 1) in einem Scheidetrichter auf ein Gesamtvolumen von 25 ccm und schüttelt mit 50 ccm alkoholfreiem Äther tüchtig durch, worauf man 5 Minuten stehen lässt, die salzsaure Lösung abzieht und den Äther durch Erwärmen verjagt. Man verdünnt die Lösung mit 200 ccm heissem Wasser, fällt unter Aufkochen mit überschüssigem Ammoniak, filtriert und wäscht aus, bis der Niederschlag chlorfrei ist. Dann löst man den Niederschlag in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3), spült in die Kolorimetergläser, versetzt bei einem Volumen von höchstens 18 ccm mit 3 ccm Wasserstoffsuperoxyd und verfährt wie oben. Es ist von Wichtigkeit, dass der Eisengehalt der zu vergleichenden Lösungen stets ziemlich konstant ist; die bei der Ätherbehandlung angegebenen Verhältnisse müssen daher eingehalten werden.

¹⁾ The Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5, 735 und 872; durch Chem. Zentralblatt 84, II, 1518 und 1825.

Zur Herstellung der Titanlösung von bekanntem Gehalt geht der Verfasser von dem Ferrotitan des Handels aus.

Bei der Analyse des Ferrotitans benutzt A. R. Scott¹⁾ die folgende Methode: Man schmelzt 0,25 g der fein gepulverten Legierung in einer Platinschale mit etwa 10 g Kaliumbisulfat, bis sich beim Rühren mit einem Platindraht kein Knirschen mehr bemerkbar macht. Nach dem Erkalten behandelt man die Schmelze mit Wasser, gibt 10 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure hinzu und lässt eine Stunde am Rande einer heissen Platte stehen. Man filtriert in ein Becherglas, wäscht mit heissem Wasser aus, schmelzt den Rückstand in einem Platintiegel mit etwas Kaliumbisulfat, löst die Schmelze wie zuvor in Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure und filtriert zur ersten Lösung. Den abfiltrierten Rückstand bringt man zur Wägung und bestimmt die Kieselsäure durch Abrauchen mit Flusssäure und Schwefelsäure. Der nun verbleibende Rückstand wird in wenig Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag als Eisenoxyd gewogen. Die Differenz zwischen dem Gewicht des Eisenoxyds und des kieselsäurefreien Rückstandes ist als Titansäure zu betrachten. Zur Bestimmung des Titans werden die vereinigten Filtrate der Kieselsäure aufgekocht und mit Ammoniak versetzt, bis ein geringer Niederschlag entsteht; dieser wird durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure wieder gelöst, eine Lösung von etwa 15 g Natriumthiosulfat hinzugefügt und 15 Minuten gekocht. Man filtriert durch ein Filter von Papiermasse, wäscht mit verdünnter Essigsäure aus und bringt den Niederschlag nach starkem Glühen als Titansäure zur Wägung. Das Filtrat wird auf ein kleines Volumen eingekocht, mit 200 *ccm* heissem Wasser versetzt, nochmals eingekocht und das Kochen unter Zusatz von Wasser so lange fortgesetzt, bis eine klare Lösung erhalten wird. Dann oxydiert man mit Bromwasser, filtriert eine noch etwa sich zeigende Ausscheidung von Titansäure ab und wägt dieselbe. Im Filtrate fällt man aus kochender Lösung mit Ammoniak und wägt den abfiltrierten und ausgewaschenen Niederschlag als Eisenoxyd und Tonerde. Die Oxyde löst man in Salzsäure und bestimmt das Eisen nach der Reduktion mit Zinnchlorür durch Titration mit Kaliumbichromat. Das Aluminium ergibt sich aus der Differenz. Zu dem Filtrat von Eisenoxyd und Tonerde gibt man Brom und Ammoniak, kocht auf und bestimmt das sich abscheidende Mangan als Oxyduloxyd.

1) Chem. News 108, 52.