VII.

Ueber Gewinnung reiner Titansäure, sowie über ihre
Trennung von Zirkon und Eisen.

Von

Gustav Streit und Benno Franz.

Wer öfterer Gelegenheit gehabt hat, mit Titansäure arbeiten zu müssen, wird uns bezeugen können, welche Schwierigkeiten sich der Reindarstellung derselben, namentlich ihrer Trennung von Eisen, entgegenstellen. Da wir in der Lage waren, grosse Mengen von Titanrohmaterialien (unter anderem $\frac{1}{2}$ Ctr. Rutil) auf Titansäure verarbeiten zu müssen, so musste es natürlich unsere erste Aufgabe sein, eine Prüfung und bezügliche Vergleichung der bis jetzt üblichen Methoden anzustellen. Das Resultat derselben folgt in Nachstehendem.

1) Vergleichende Untersuchung der bis jetzt üblichen
Methoden.

Die gewöhnlichen Rohmaterialien, deren man sich zur Darstellung reiner Titansäure bedient, sind Rutil, Anatas, Brookit, bestehend aus reiner Titansäure, mit etwas Eisen, meist auch Spuren von Wolfram und Zinn gemengt, dann Titaneisen, titansaures Eisen, die sämmtlich in oft vorzüglichen Qualitäten von verschiedenen Fundorten Europas und Amerikas bezogen werden.

Das am häufigsten verwendete ist ohnstreitig der Rutil, den man, zuweilen in prachtvoll ausgebildeten Krystallen, in Ungarn, der Schweiz, Frankreich (Limoges) vielfach findet und der seiner Billigkeit halber zur Verarbeitung am geeignetesten ist.

Zu seiner Aufschliessung sind unseres Wissens 4 Methoden bekannt, bei denen zur Anwendung kommt:

- 1) kohleensaures Kali,
- 2) saures schwefelsaures Kali,
- 3) Chlorgas,
- 4) Flussspath und Schwefelsäure.

Jedes dieser aufschliessenden Mittel erfüllt erfahrungsmässig seinen Zweck gleich gut.

Es hat in der That auch bis jetzt in der Art und Weise der Aufschliessung nicht die mindeste Schwierigkeit gelegen, der Hauptübelstand war und blieb immer die schliessliche Entfernung des Eisenoxyds, welches in Spuren der Titansäure mit ungemeiner Hartnäckigkeit zu folgen pflegt und das nach dem Trocknen und Glühen ihr eine gelbe oft sogar schmutzig bräunliche Farbe ertheilt. Unseres Wissens ist es Wöhler, dem wir nächst den Entdeckern des Titans, dem englischen Geistlichen Gregor und dem deutschen Chemiker Klaproth die meisten Angaben über den Gegenstand verdanken.

Zur Gewinnung reiner Titansäure schliesst Wöhler*) den Rutil zu einem Theil mit 3 Th. kohlensaurem Kali auf.

Behufs weiterer Verarbeitung wird die Schmelze mit wässriger Flusssäure behandelt, siedend heiss filtrirt und zur Krystallisation gebracht.

Das entstandene Fluortitankalium wird wiederholt mit Wasser umgerührt und ausgepresst, endlich abermals aufgelöst.

Den Umstand, dass aus kalter Fluortitankaliumlösung, die eisenhaltig ist, das Eisen sofort mit Ammoniak gefällt wird, wohingegen das Titan erst nach einiger Zeit in den Niederschlag geht, benutzte Wöhler, das Eisen auf diese Weise von der Titansäure zu trennen.

Wir bemerken hierzu, immer gestützt auf sehr sorgfältig ausgeführte Versuche, dass selbst bei genauester Arbeit immer eine oft nicht unerhebliche Menge Titansäure mit niedergelassen wird. Meist mag dieselbe, da man filtriren, nicht decantiren muss, erst auf dem Filter gefällt werden. Wir haben den Titansäuregehalt solcher Niederschläge zwischen 5 und 60 p.C. gefunden. Selbst wenn man vorher die dem vorhandenen Eisen äquivalente Menge Ammoniak bestimmt und zugeibt, fällt immer etwas Titansäure mit dem Eisen, etwas Eisen bleibt bei der Titansäure.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 64, 212; Pharmaceut. Centralblatt 1850, p. 25.

Hat man die Lösung endlich vom Eisen befreit, so wird die Titansäure mit Ammoniak gefällt.

Wir verkennen nicht, dass so gefällte Titansäure allerdings absolut eisenfrei ist, und bei einiger Sorgfalt ein schön weisses Präparat darstellt, allein es stellen sich der Methode im Grossen verschiedene Hindernisse hemmend in den Weg.

Einmal ist die geringe Löslichkeit des gebildeten Fluortitankaliums der völligen und energischen Einwirkung der Flusssäure äusserst hinderlich, dann aber ist auch das Umkrystallisiren grösserer Mengen eine sehr beschwerliche und wegen des grossen Volumens lästige Arbeit, abgesehen davon, dass ein fast nie zu vermeidender kleiner Ueberschuss von Flusssäure Glas- und Porcellangefässe ausschliesst. Wir von unserem Standpunkte aus mussten aber auch die Höhe der Kosten in Frage ziehen und dass sich diese mit angewendeter Flusssäure eben nicht niedrig stellen würde, beweist der Umstand, dass ein Pfund wässriger Flusssäure (*Acidum hydrofluoratum* des Handels) $1\frac{1}{2}$ Thaler kostet.

Dr. V. Merz *) in Zürich modificirt das Verfahren. Er bringt die Schmelze des Rutils mit kohlensaurem Kali in Wasser, laugt aus und löst das rückständige saure Kaliumtitanat in Salzsäure. Zu dieser Lösung bringt man Fluorkalium, es bildet sich Fluortitankalium wohl nach der Gleichung:

Behufs weiterer Reinigung werden die Krystalle gesammelt, wiederholt mit Wasser angerührt und ausgepresst, schliesslich in heissem Wasser gelöst, filtrirt und zur Krystallisation gebracht.

Nach abermaligem Lösen werden stets mitgefallene kleine Mengen Eisen mit Schwefelammonium gefällt und abfiltrirt. Im Filtrate zerstört man vor weiterer Verarbeitung etwa überschüssiges Schwefelammonium, weil es allmählich Titansäure abscheiden würde. Die jetzt erhaltenen Krystalle werden abermals wiederholt mit Wasser angerührt, ausgepresst und schliesslich, nachdem sie in Lösung gebracht, mit Ammoniak gefällt.

*) Dies. Journ. 99, 157; Wagner's Jahresber. 1867, p. 305.

Diese Methode liefert zwar ebenfalls ein schön reines Präparat, allein es sind bei ihr im Ganzen dies. Bedenken zu erheben, wie bei der von Wöhler. Beiden gemeinschaftlich ist noch die ausserordentlich lästige und zeitraubende Verarbeitung der Mutterlaugen, die oft noch 30 bis 40 p.C. der ganzen Säure enthalten.

Trotzdem nun, dass das Pfund Fluorkalium (*Kalium fluoratum pur.* des Handels) $4\frac{1}{2}$ Thaler kostet, würden wir dennoch, wenn wir zwischen den beiden Methoden die eine wählen müssten, die von Merz vorziehen, da sie neben bequemerer Arbeit uns auch ein günstigeres Resultat ergeben hat.

Berthier*) schliesst die Titanrohmaterialien ebenfalls mit kohlensaurem Kali auf, zieht mit Wasser aus und bringt das rückständige saure Kaliumtitanat mittelst Salzsäure in Lösung. In diese Lösung leitet man Schwefelwasserstoffgas, falls eine Vorprobe Anwesenheit von Zinn dargethan hat, um dasselbe als Schwefelzinn auszufällen. Nach dem Abfiltriren des entstandenen Niederschlags wird das Filtrat mit Ammoniak übersättigt und so alle Titansäure und alles Eisen gefällt.

Sollte jetzt die Flüssigkeit nicht nach Schwefelammonium riechen, so kann dasselbe möglicherweise nicht ausgereicht haben, man muss deshalb, um sicher alles Eisen in Schwefeleisen zu verwandeln, noch so viel hinzusetzen, bis die Flüssigkeit deutlich darnach riecht.

Nach dem Decantiren übergiesst man den Niederschlag mit wässriger schweflicher Säure, die alles gebildete Schwefeleisen und Schwefelmangan auflöst, die Titansäure dagegen als weisses Pulver zurücklässt.

Uns ist es bei Anwendung eines halben Pfundes Rutil nie gelungen, auf diese Weise ein reines Präparat zu erhalten; bei ganz kleinen Mengen, wo man fast unter völligem Luftabschluss arbeiten kann, ergiebt sie dagegen ein genügendes Resultat.

Mosander lässt ebenfalls mit kohlensaurem Kali auf-

*) Ann. de Chim. et de Phys. [2] t. 50, p. 362; Ebend. [3] t. 7, p. 85; Ann. d. Chem. u. Pharm. 5, 246.

schliessen. Die Schmelze wird gekocht, wobei alle Titansäure eisenhaltig zurückbleibt. Der getrocknete Rückstand wird nun im Schwefelwasserstoffstrom anhaltend stark geglüht, endlich das gebildete Schwefeleisen mit warmer Salzsäure ausgezogen. Das Verfahren liefert nach wiederholtem Glühen und Ausziehen mit Salzsäure ein ganz gutes Resultat, ist aber ungemein umständlich und zeitraubend.

Ausserdem empfiehlt Mosander*) noch folgendes Verfahren als sehr geeignet, ein gutes und schönes Präparat zu erhalten. Es wird nämlich die salzsaure Lösung der Titansäure mit Ammoniak gefällt. Der getrocknete Niederschlag von Titansäure und Eisenoxyd wird im Wasserstoffstrome stark geglüht, so lange als noch Wasser entweicht. Nach in der Regel $2\frac{1}{2}$ bis 3stündigem Erhitzen wird das entstandene Eisen mit Salzsäure ausgezogen**).

Diese Trennung hat sich uns jedoch als ungenügend bewiesen.

Stromeyer***) fällt die salzsaure Titansäurelösung durch Kochen mit unterschwefligsaurem Natron. Ganz abgesehen davon, dass man hier bei der Zersetzung der unterschwefligen Säure in Schwefel und schweflige Säure, Schwefel mit in den Niederschlag bekommt, hat das Verfahren auch den Nachtheil, dass stets etwas Eisen, wohl anfangs als schwerlösliches schwefligsaures Eisenoxydul mit in den Niederschlag eingeht und dass dasselbe dann beim Trocknen, wahrscheinlich durch Oxydation, die Säure ganz unfehlbar gelb färbt.

Derselbe Umstand vermag wohl auch das Gelbwerden, also den Eisengehalt der Säure, nach Berthier's Methode dargestellt, bedingen.

Wir kommen jetzt zu der Aufschliessung mit saurem schwefelsauren Kali.

*) Pogg. Ann. 19, 211.

**) Die aus der Röhre genommene Titansäure ist immer dunkel gefärbt, in Folge von gebildetem Titansesquioxyd, das an der Luft nur sehr schwer und bei sehr hoher Temperatur in weisse Titansäure überzuführen ist.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. 113, 127.

Es war zuerst Heinrich Rose, der saures schwefelsaures Kali als Aufschliessungsmittel vorschlug und nach ihm R. Hermann*), der eine Arbeit darüber geliefert.

Man schmilzt, behufs der Aufschliessung, 1 Th. höchst fein gepulverten, womöglich geschlemmten Rutil mit dem sechsfachen Gewicht sauren schwefelsauren Kalis, bis vollständige klare Lösung eingetreten ist, was oft eine nicht unbedeutende Zeit in Anspruch nimmt. Nach Hermann soll sich die gepulverte Schmelze in wenig kochendem Wasser völlig klar lösen zu einer Flüssigkeit, die beim Erkalten oder noch mehr beim Verdünnen einen starken Niederschlag fallen lasse. Nach abermaligem Erwärmen soll jedoch dieser Niederschlag wieder verschwinden.

Auf diese Eigenschaft hin will dieser Chemiker eine Trennung der Titan- von Tantal- und anderen Säuren gründen, die nach dem Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali und nach dem Kochen der Schmelze mit Wasser die Säure ungelöst lassen.

Unsere Erfahrungen in dieser Richtung laufen den Hermann'schen Angaben ganz und gar entgegen. Wenn man nach erfolgter völlig klarer Lösung der Titansäure in saurem schwefelsauren Kali dieselbe mit kochendem Wasser behandelt, gleichviel ob mit grossen oder kleinen Mengen, so erfolgt niemals Lösung, sondern es wird alle Titansäure als solche gefällt.

Behandelt man dagegen die Schmelze mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, so erfolgt nach vieler Zeit, nach vielem Umschütteln und unter Anwendung sehr grosser Wassermengen völlige Lösung. Diese Flüssigkeit lässt jedoch beim Kochen ebenfalls alle Titansäure fallen und zwar immer in Begleitung nicht unbeträchtlicher Eisenmengen. Das von Hermann angegebene Verhalten der Schmelze ist nicht richtig*),

*) Dies. Journ. 38, 92.

**) Als Beweis unserer Behauptung führen wir noch die Beobachtung an, dass eine Titansäurelösung durch schwefelsaures Kali nach einiger Zeit ziemlich vollständig gefällt wird. Nimmt man einen grossen Ueberschuss, so tritt die Fällung bereits nach einer viertel Minute ein.

ebenso wenig wie die darauf gegründete Trennungsmethode der Titan- von Tantal- und Niobsäure.

Ausser diesen Methoden eignet sich vorzugsweise zur Darstellung reiner Titansäure nach Dr. V. Merz *) in Zürich das Titanechlorid, welches durch Einwirkung von trockenem Chlorgas auf ein Gemenge von geschlämmtem Rutil und Kohle bei dunkler Rothglühhitze entsteht. Man mengt zweckmässig den Rutil mit gepulverter Holzkohle und gewöhnlichem Brennöl zu einem dicken Brei, aus diesem formt man kleine Würstchen, die man in einem gut bedeckten hessischen Tiegel ziemlich lebhaft glüht. Merz empfiehlt zur Verarbeitung grösserer Mengen Glasretorten, die mit einem mit Kuhhaaren gemengten und mit Sodawasser angerührten Lehmbeschlage umkleidet werden. Ist der Beschlag gut lufttrocken geworden, so bringt man die ausgeglühte Masse in die Retorte, die ganz davon angefüllt sein darf. Mittelst eines Korkes lässt man durch den Hals der Retorte das Gasleitungsrohr bis in den Bauch derselben treten, während man mit Hülfe einer zweiten Durchbohrung des Korkes einen Condensations-Apparat mit derselben in Verbindung bringt. Es ist sehr zu beachten, dass der Einwirkung des Chlorgases ein Ausglühen der Masse im trocknen Kohlensäurestrom vorhergehen muss, weil selbst Spuren von Feuchtigkeit Zersetzung des Chlorids zur Folge haben. Die dabei ausgeschiedene Titansäure verstopft sehr gern die Röhren, ein Umstand, der nicht selten ein Misslingen der ganzen Operation zur Folge hat. Man hat also von vornherein auch noch auf möglichst weite Glasröhren Bedacht zu nehmen. Das so erhaltene Titanechlorid ist stets nicht unbedeutend eisenhaltig, es muss deshalb, zweckmässig über etwas Natriumamalgam, umdestillirt werden. Ein-, höchstens zweimalige Destillation ergiebt ein genügend reines Präparat.

Zur Abscheidung der Titansäure verdünnt man das Chlorid unter möglichster Vermeidung von Wärme, mit Wasser und fällt mit Ammoniak.

Es ist in der That leicht, auf diese Weise ein eisenfreies

*) Dies. Journ. 99, 161; Wagner's Jahresberichte 1867, p. 305.

Product zu erhalten und wir können die Methode bei Verarbeitung kleiner Mengen, die vielleicht 1 Kilo nicht übersteigen, mit gutem Gewissen empfehlen, auch deswegen schon, weil man gleichzeitig mit der interessanten Verbindung des Titans mit Chlor, dem Titanchlorid, bekannt wird; allein es ist nicht zu verkennen, welche Schwierigkeiten und Umständlichkeiten uns bei Verarbeitung eines halben Centners Rutil hemmend in den Weg getreten wären.

Denn einmal, abgesehen davon, das an sich sehr belästigende Titanchlorid wiederholt umdestilliren zu müssen, ist das so massenhafte und so lange anhaltende Einleiten von Chlor, das noch dazu sorgfältigst getrocknet sein muss und das wegen des herrschenden hohen Druckes die Apparate gern undicht macht, eine so beschwerliche Arbeit, dass man dieselbe gern, wenn irgend möglich, zu umgehen sucht.

Retorten von Glas haben sich uns aber auch, trotz sehr sorgfältig ausgeführten Beschlagens, durchaus nicht bewährt, da sie einmal gern springen, dann aber bei nur einigermaßen zu hoch gesteigerter Hitze leicht weich werden.

Röhren von Porcellan aber empfehlen sich nicht wegen ihres verhältnissmässig hohen Preises.

Der letzte, uns bekannte Weg der Aufschliessung endlich ist der von Weber*) angegebene. Man mengt das fein gepulverte Material mit 2 Th. Flussspath, setzt so viel mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Schwefelsäure hinzu, dass ein dünner Brei entsteht, und erwärmt. Der hell gewordene Inhalt der Blei- oder Platinschaale wird in einen Ueberschuss von Wasser gebracht, wobei sich Gyps abscheidet. Die grüne, Titansäure und Eisen enthaltende Lösung wird mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag colirt, mit möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit schwefliger Säure das Eisenoxyd zu Oxydul reducirt. Die nun resultirende Lauge wird in kochendes Wasser gegeben, das Kochen einige Zeit unterhalten und die Titansäure auf diese Weise abgeschieden.

Um sie von immer mit gefallenem Eisen zu trennen, wird

*) Wagner's Jahresberichte 1864, p. 284.

sie mit Flusssäure gelöst und nach Wöhler's Methode weiter verarbeitet. — Bei ihr treten dieselben Bedenken zu Tage, die oben angegeben sind.

Da sich uns nun bei diesen Voruntersuchungen keine der besprochenen Methoden als geeignet herausstellte, sei es, dass uns hier die grossen Mengen des vorliegenden Materials hindernd im Wege standen, sei es, dass dort keine absolut reine, zumal eisenfreie Titansäure resultirte, so mussten wir darauf bedacht sein, ein Verfahren ausfindig zu machen, das neben möglichst grosser Leichtigkeit der Arbeit und geringen Kosten ein schönes und weisses Präparat liefert.

Und es ist uns in der That gelungen, ein solches Verfahren aufzufinden und zwar in der Behandlung mit Essigsäure.

Das Nähere ergiebt sich aus dem Folgenden.

2) Gewinnung der Titansäure nach unserer Methode.

Der fein gepulverte und geschlemmte Rutil wird mit dem 3fachen Gewichte kohlen-sauren Kalis innigst gemengt und in hessischen Tiegeln geschmolzen. Die Temperatur ist möglichst hoch zu halten, damit die Masse bald in guten ruhigen Fluss kommt. Ist dieser Zustand eingetreten und entwickeln sich keine Gasblasen mehr, so giesst man die Schmelze auf eiserne Platten aus. Wir benutzten hierzu vortheilhaft die Verschlussplatten von Gasretorten, die von einem niedrigen Holzbock getragen werden. Dieselben besitzen am Rande eine Erhöhung, welche das Ueberlaufen beim Ausgiessen hindert. Man hat bei dem Ausgiessen, um die spätere Arbeit möglichst zu erleichtern, darauf zu sehen, dass man möglichst dünne Platten der Schmelze erhält.

Diese werden in eisernen Reibschalen zerrieben und, um sie ganz fein zu zertheilen und dem auslaugenden Wasser möglichst viel Angriffsfläche zu bieten, geschlemmt.

Es lösen sich bei wiederholtem Auswaschen mit kaltem Wasser, kieselsaures Kali und eventuell wolframsaures, während saures Kaliumtitanat und Eisenoxyd ungelöst bleiben.

Nach möglichst vollständiger Entfernung der Kieselsäure nimmt man den Rückstand mit roher Salzsäure auf, wiederum unter möglichst thunlicher Vermeidung von jeder Erwärmung.

Gewöhnlich entsteht hierbei eine trübe Lösung, welche auf Rechnung von vorher nicht genügend ausgewaschenen kiesel- und wolframsauren Salzen zu setzen ist.

Da in den Rutilen von verschiedenen Fundorten oft Eisenoxyd enthalten ist, so thut man gut, wenn man vorher in einer Probe dasselbe nachgewiesen, die saure Lösung mit Schwefelwasserstoff zu behandeln.

Man vertreibt den in der Flüssigkeit gelösten Schwefelwasserstoff, um nicht immerfort durch den schlechten Geruch belästigt zu werden, dadurch, dass man einige Zeit bis auf etwa 45° C. erhitzt, welche Temperatur eine genügend angesäuerte Titansäurelösung ohne Trübung verträgt.

Die nun statthabende Filtrirung vollzieht man am besten in einem hölzernen Bottich mit doppeltem Boden. Der obere davon ist vielfach durchlöchert und trägt eine Strohschicht, auf der sich eine Kiesbettung befindet. Dicht über dem unteren Boden ist der Bottich seitlich durchbohrt, um ein Glasrohr aufzunehmen, durch welches das Filtrat in einen untergestellten Topf abläuft.

Wir arbeiteten so, dass das Filtrat enthielt

8,58 p.C. Titansäure,
0,22 „ Eisenoxyd,
0,66 „ Eisenoxydul.

Um hieraus die Titansäure zu fällen, versetzt man die Lösung mit $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{6}$ ihres Volumens Essigsäure vom spec. Gew. 1,038, und mit $\frac{1}{3}$ des Volumens verdünnter Schwefelsäure, welche auf 1 Vol. Schwefelsäure 5 Vol. Wasser enthält. Nach 8- bis 10stündigem Kochen, das wir mit Hilfe von Dampf bewerkstelligten, constatirt man die vollständige Fällung der Titansäure in einer Probe mit Zink oder mittelst schwefligsaurem Natron.

So gefällt ist die Titansäure weiss und absolut eisenfrei, dabei ist der Niederschlag pulverig, so dass er sich leicht absetzt und durch Decantiren gewaschen werden kann.

Fängt er an, sich schwer abzusetzen, so ist das ein Zeichen seiner Reinheit.

Versucht man, Titansäure zu filtriren, so geht sie, sobald sie anfängt, reiner zu werden, milchigt durchs Filter. Zu den

bisher gekannten Mitteln zur Vermeidung dieses Uebelstandes, können wir ein neues hinzufügen, nämlich ebenfalls wieder die Essigsäure.

Beim Hinzufügen der Essigsäure zur ursprünglichen Lösung tritt häufig, wenn diese sowohl als auch die Essigsäure sehr concentrirt sind, schon in der Kälte eine Fällung ein; die jedoch immer unvollständig bleibt. Nach dem vollständigen Waschen wird die Titansäure getrocknet und geglüht.

Die Essigsäure zeigt hierbei ein höchst bemerkenswerthes Verhalten. Unserer Ansicht nach fällt beim Kochen einer eisenhaltigen Titansäurelösung, je nach dem Verhältnisse der Stoffe und den Concentrationen ein verschieden zusammengesetztes, jedoch sehr saures Eisentitanat und es scheint die Essigsäure die Fähigkeit zu besitzen, die Bildung dieser nicht erwünschten Verbindung zu verhindern.

Gleich der Essigsäure kommt noch einigen anderen organischen Stoffen, namentlich der Weinsäure, Ameisensäure, Citronensäure, Oxalsäure, die Fähigkeit zu, die Titansäure durch Kochen eisenfrei zu fällen. Ein Unterschied in der Wirkung, ob die Säure flüchtig oder nicht, tritt hier nicht ein, obwohl man aus Analogieen darauf schliessen könnte.

Der Umstand, dass eine sehr verdünnte Eisenoxydlösung auf genügenden Zuckerzusatz von Ammoniak nicht gefällt wird, brachte uns auf die Idee, dieses Verhalten zur Trennung des Eisens von der Titansäure anzuwenden. Wir erhielten jedoch ein negatives Resultat, indem selbst bei mehr als hundertfacher Verdünnung durch Kochen eisenhaltige Titansäure gefällt wurde. Wird jedoch noch stärker verdünnt und fällt man nun mit Ammoniak, so resultirt eine genügend eisenfreie Titansäure, da der anwesende Zucker die Fällung des Eisens verhindert, wenn man nur vorher Sorge getragen, dass alles Eisen als Oxydsalz vorhanden ist.

3) Trennung der Zirkonerde von Titansäure.

Die Trennung der Zirkonerde von Titansäure war bisher stets nur eine unvollständige. Die beste bekannte ist jedenfalls die von Pisani, welcher mittelst Zinks die Titansäure zu Sesquioxyd reducirt und dieses mit Chamäleonlösung

titriert. *) Die Methode liefert bei Befolgung der vorgeschriebenen Handgriffe bezüglich der Verdünnung etc. ein Resultat, das jedoch noch einen Fehler von 5 p.C. zulässt. Eine andere Methode der Trennung in den natürlich vorkommenden Verbindungen von Titansäure und Zirkonerde, als Aeschynit, Wöhlerit, Eudialyt, Polymignit etc. giebt R. Hermann **), über deren Zuverlässigkeit aus dem Text mancherlei Zweifel hervorgehen, deren Hervorhebung wir uns zunächst gestatten wollen.

Nach der neuesten uns vorliegenden Arbeit über die Hydrate der Titansäure von Dr. V. Merz ***) ersieht man die ungemein wechselnde Zusammensetzung derselben und dass der Wassergehalt je nach der Temperatur und der Zeit, wo sie an der Luft gelegen, zwischen 7 und 36 p.C. schwankt. Die unter „2“ in Hermann's Arbeit angeführte Bestimmung ist demnach ganz werthlos.

Unter „3“ erhielt Hermann 0,97 Th. Titansäure zu wenig und dagegen ganz natürlich ebenso viel Zirkonerde mehr. Er berechnete aus dem erhaltenen Ueberschuss an Zirkonerde, dass so viel zurückgehalten worden sei, um $\frac{1}{6}$ titansaure Zirkonerde zu bilden. In demselben Athemzuge giebt er aber auch zu, dass auch Zirkonerde mit Titansäure gefallen sei.

Wir sind der Ansicht, dass eine auf so unsicheren Unterlagen beruhende Analyse so gut wie keine ist, da in ihr Differenzen von 16 p.C. vorhanden sind, die durch eine sehr fragliche Rechnung ausgeglichen werden müssen.

Auf die Trennung des Eisens von der Titansäure mittelst Essigsäure nun gründen wir eine Methode der Analyse, deren Genauigkeit durch unten stehende Daten bewiesen werden soll. Eine schwefelsaure Titansäurelösung enthielt

4,23	Grm.	TiO ₂ ,
0,188	„	FeO,
0,062	„	Fe ₂ O ₃ .

Dieselbe wurde vermisch mit einer schwefelsauren Lö-

*) Dies. Journ. **97**, 118.

) Ebend. **97, 338.

***) Ebend. **99**, 157.

sung von 0,613 Grm. geglühter Zirkonerde. Giebt man nun zu dieser Mischung ein etwa gleiches Volumen Essigsäure und kocht, so fällt alle Titansäure, während alles Zirkon und Eisen gelöst bleibt.

Die abfiltrirte Titansäure ergab abzüglich der Filterasche

4,212 Grm. TiO_2 ,

also 0,018 Grm. zu wenig, was etwas über $\frac{1}{10}$ p.C. entspricht.

Im Filtrate wurde Zirkonerde und Eisen mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag gab nach dem Glühen ein Gewicht von

0,896 Grm. $\text{Zr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$

abzüglich der Filterasche.

Das Eisen aus der Titanlösung berechnet sich als Eisen-oxyd auf

0,271 Grm. Fe_2O_3 .

Dieses abgezogen von 0,896 ergibt

0,625 Grm. Zr_2O_3 ,

also ein Zuviel von

0,012 Grm. = 1,59 p.C.

Wäre Eisen und Zirkonerde zusammen im Niederschlage zu bestimmen, so würde man denselben wägen, lösen und das Eisen titriren.

Ganz besonders müssen wir aber noch hervorheben, dass man nur mit schwefelsauren Lösungen arbeiten darf, weil mit Sicherheit nur aus ihnen durch Kochen alle Titansäure gefällt wird.

VIII.

Ueber die Verbindungen des Tantals und Niobs.

Von

C. Rammelsberg.

(Aus Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. **136**, 352.)

(Schluss von Bd. **107**, p. 324 resp. 352 dies. Journ.)

Niob.

H. Rose erhielt aus Nioboxyfluorid (seinem Unterniobfluorid) durch Natrium ein schwarzes Pulver, welches er für