

Die Bestimmung von Titan in Gegenwart von Eisen.

Von

WILLIAM M. THORNTON jr.¹

Während der Verfasser als Chemiker bei dem Virginia Geological Survey tätig war, kamen viele titanhaltige Gesteine, die die Mineralien Rutil und Ilmenit in verschiedenen Gemischen enthielten, zur Analyse. Da der Titangehalt dieser Gesteine oftmals hoch war — er stieg in einigen Fällen bis auf 69% —, so war es notwendig, eine zuverlässige gewichtsanalytische Methode zu verwenden. Unter den jetzt gebräuchlichen gravimetrischen Methoden, die sorgfältig geprüft sind, ist die von GOOCH² vorgeschlagene vielleicht unerreicht und empfiehlt sich selbst, weil das Eisen durch eine einzige Operation vom Titan getrennt werden kann. Dies Verfahren ermöglicht nicht nur die Trennung des Titans von Eisen, sondern auch von Aluminium und Phosphorsäure. Da die Gesteine aus Virginia, die den höchsten Titangehalt aufwiesen, keine oder fast keine Tonerde enthielten, so schien es dem Verf. möglich, das Verfahren so abzuändern, daß die Arbeit verkürzt und einige der schwierigeren Manipulationen ausgelassen werden könnten.

Der erste Schritt besteht in der Abtrennung des Eisens. Dies erfolgt durch Zusatz von Weinsäure, deren Menge dreimal so groß ist wie das Gesamtgewicht der Oxyde, die dadurch in Lösung gehalten werden sollen. Schwefelwasserstoff wird dann eingeleitet, bis alles Eisen in die Ferroform übergeführt ist. Dann wird Ammoniumhydroxyd zugesetzt, bis die Lösung schwach alkalisch ist, und nochmals Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis das Eisen vollkommen gefällt und die Lösung noch schwach alkalisch gegen Lackmus ist. Nach Filtration und Auswaschen des Ferrosulfids mit sehr ver-

¹ Aus Amer. Journ. Sci. (Sill.) ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

² *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.*, N. S., 12, 435.

dünntem Ammoniumsulfid findet sich das Titan völlig im eisenfreien Filtrat. Es muß nunmehr die Weinsäure zerstört werden, da Titan in ihrer Gegenwart durch kein Reagens fällbar ist. Dies geschieht durch Ansäuern des Filtrates mit viel Schwefelsäure, Auskochen des freigemachten Schwefelwasserstoffs und Zusatz von Kaliumpermanganat (in Form einer starken Lösung) zur siedenden Flüssigkeit, bis ein dauernder Niederschlag von Manganihydroxyd erscheint, der in etwas schweflicher Säure gelöst wird. Das Ergebnis dieser Reaktion ist, daß die Weinsäure zum Teil zu Ameisensäure, zum Teil zu Kohlensäure oxydiert wird. Das Titan kann dann nach dem basischen Acetatverfahren gefällt werden. Hierbei wird in die Lösung viel Mangan hineingebracht, und dies wird dann in gewissem Umfange wieder mit dem Titan gefällt, wodurch nochmalige Auflösung des Niederschlages und abermalige Fällung des Titans nach dem erwähnten Verfahren notwendig wird. Dies macht keinen Unterschied, wenn die Aluminiummenge verhältnismäßig groß ist. Denn wenngleich Titan vollständig ausgefällt werden kann in einer Lösung, die bis 11% absolute Essigsäure enthält, und auf diesem Wege von dem größten Teil des Aluminiums (aber nicht von allem) getrennt werden kann, so ist doch wenigstens eine zweite Fällung erforderlich.

Es schien dem Verf. wahrscheinlich, daß sich ein Oxydationsmittel finden lassen würde, durch das die Weinsäure zerstört werden könnte, ohne daß gleichzeitig eine Substanz eingeführt würde, die das Titan verunreinigte, so daß in Fällen, wo nur wenig Aluminium im Verhältnis zum Titan vorhanden wäre, eine einmalige Fällung dieses Elementes genügen würde. Nach verschiedenen erfolglosen Versuchen mit mehreren Oxydationsmitteln versuchte man ein Gemisch von Schwefelsäure mit rauchender Salpetersäure, und zwar mit sehr günstigen Erfolgen.

Bei den folgenden Versuchen wurden zwei Titanlösungen von bekanntem Gehalt an Titansulfat verwendet. Die erste war hergestellt durch Schmelzen von MERCK's Titandioxyd mit Natriumpyrosulfat, Ausziehen der Schmelze mit 10%iger Schwefelsäure, Filtration und Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen. Die zweite Lösung bereitete man durch Behandeln von zweifach umkristallisiertem Kaliumfluortitanat mit konzentrierter Schwefelsäure, die man mehrere Stunden damit bis zum Verdampfen erhitzte, worauf man die Lösung in kaltes Wasser goß und filtrierte. In jedem Falle enthielt die Lösung etwa 20% absolute Schwefelsäure. Je zwei

Proben von 25 ccm wurden für die Gehaltsbestimmung verwendet. Man setzte Ammoniumhydroxyd zu, bis die Lösung fast neutral war, wobei man die Annäherung an Neutralität durch Bildung einer Trübung erkannte, die nach heftigem Rühren nur schwierig verschwand. Ungefähr 1 ccm einer starken Lösung Ammoniumbisulfit wurde zugesetzt, um die Fällung von irgendwelchem Eisen zu verhindern, das seinen Weg in die Lösung gefunden haben konnte. Sodann fügte man 5 ccm Eisessig und 15 g Ammoniumacetat hinzu und ergänzte das Volumen auf 350 ccm. Die Lösung wurde dann schnell zum Sieden gebracht und etwa zwei Minuten im Sieden gehalten. Das Titan schied sich in flockiger und leicht filtrierbarer Form ab. Man wusch den Niederschlag zuerst mit essigsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser. Das Verglühen auf dem Papier wurde in der üblichen Weise ausgeführt, und schließlich erhitzte man den Niederschlag 20 Minuten mit einem Mekerbrenner. Doppelbestimmungen stimmten bis auf 0.0001 g überein.

Die erste Versuchsreihe wurde ausgeführt mit der Absicht festzustellen, ob das Titan vollständig wieder erhalten werden könnte nach Zerstörung der Weinsäure in einer Lösung, die dieselben Bestandteile enthielt wie das angesäuerte und gekochte Filtrat vom Ferrosulfid bei der Trennung. Dementsprechend wurde das dreifache Gewicht des Titanoxyds an Weinsäure zu 25 ccm der Titansulfatlösung hinzugefügt, die Lösung mit Ammoniumhydroxyd alkalisch gemacht und dann mit 10—12 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Die Lösung wurde dann eingedampft, bis die Weinsäure zu verkohlen begann. Die Schale¹ bedeckte man hierauf mit einem Uhrglas und setzte die Erhitzung fort, bis weitere Verkohlung und Schäumen stattgefunden hatte, soweit der Raum des Gefäßes dies gestattete. Nach dem Abkühlen wurden 5 ccm rauchende Salpetersäure mit einer Pipette durch die Ausgußöffnung zugesetzt. Nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber war, erhitzte man vorsichtig. Es fand eine starke Reaktion statt, die von Aufschäumen und reichlicher Entwicklung brauner Dämpfe begleitet war. Allmählich verschwand die organische Materie. Das Schäumen wurde ruhiger, hörte schließlich auf, und die Schwefelsäure begann zu rauchen. Es blieb eine schwach gelbliche sirupähnliche Flüssigkeit zurück. Man goß sie in 100 ccm kaltes Wasser und fällte nach

¹ Eine Platinschale von 200 ccm Inhalt vom Blairtypus erwies sich für diesen Zweck als am besten geeignet.

der Filtration das Titan genau wie oben angegeben. Die Tabelle 1 enthält die Ergebnisse von 5 Versuchen, die in dieser Weise ausgeführt waren.

Tabelle 1.

Ausfällung von Titan nach Oxydation der Weinsäure durch Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure.

| Nr. | In Form von Titansulfat angewandte TiO_2 | | Gefunden TiO_2 g | Fehler g | Alkalisalz |
|-----|---|--------|------------------------------|-------------|------------------|
| | ccm | g | | | |
| 1 | 25 | 0.1012 | 0.1015 | + 0.0003 | HNaSO_4 |
| 2 | 25 | 0.1012 | 0.1013 | + 0.0001 | HNaSO_4 |
| 3 | 25 | 0.1256 | 0.1264 | + 0.0008 | HKSO_4 |
| 4 | 25 | 0.1256 | 0.1256 | 0.0000 | HKSO_4 |
| 5 | 25 | 0.1256 | 0.1259 | + 0.0003 | HKSO_4 |

Eine Lösung von Ferrisulfat wurde hergestellt durch Auflösen von Ferri-Ammonium-Alaun in Wasser und Zusatz von etwas Schwefelsäure zur Verhinderung der Bildung basischer Salze. Die Lösung wurde eingestellt durch Kaliumpermanganat, dessen Gehalt vorher durch Natriumoxalat bestimmt war.

Bei der zweiten Versuchsreihe wurden Trennungen des Titans von Eisen in der oben beschriebenen Weise ausgeführt. Das Filtrat vom Ferrosulfid säuerte man mit 12—15 ccm konzentrierter Schwefelsäure an, und nach dem Eindampfen auf eine kleine Menge, brachte man es in eine tiefe Schale von 200 ccm Inhalt und zerstörte die Weinsäure nach dem angegebenen Verfahren. Tabelle 2 enthält die Ergebnisse von 7 Versuchen.

Tabelle 2.

Trennung des Titans von Eisen.

| Nr. | Als Ferri-Ammoniumsulfat angewandtes Fe_2O_3 | | Als Titansulfat angewandtes TiO_2 | | Gefunden TiO_2 g | Fehler g | Alkalisalz |
|-----|--|--------|--|--------|------------------------------|-------------|------------------|
| | ccm | g | ccm | g | | | |
| 1 | 20 | 0.1430 | 25 | 0.1012 | 0.1018 | + 0.0006 | NaHSO_4 |
| 2 | 20 | 0.1430 | 25 | 0.1012 | 0.1016 | + 0.0004 | NaHSO_4 |
| 3 | 20 | 0.1430 | 25 | 0.1012 | 0.1015 | + 0.0003 | NaHSO_4 |
| 4 | 20 | 0.1430 | 25 | 0.1012 | 0.1013 | + 0.0001 | NaHSO_4 |
| 5 | 20 | 0.1430 | 25 | 0.1012 | 0.1012 | 0.0000 | NaHSO_4 |
| 6 | 20 | 0.1430 | 25 | 0.1256 | 0.1258 | + 0.0002 | KHSO_4 |
| 7 | 20 | 0.1430 | 25 | 0.1256 | 0.1259 | + 0.0003 | KHSO_4 |

Mit zufriedenstellendem Erfolg ist ein Verfahren ausgearbeitet worden für die Trennung von Titan und Eisen und eine derartige Zerstörung der Weinsäure, daß keine fremden Stoffe eingeführt werden, die das Titan bei seiner späteren Fällung verunreinigen könnten. Abgesehen von der Verdampfung des Eisensulfidfiltrates lassen sich die Operationen schnell ausführen; Eindampfen aber ist eine Operation, die nicht die dauernde Aufmerksamkeit des Analytikers erfordert.

New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juli 1912.