

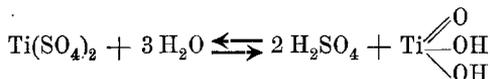
## Eine neue gravimetrische Methode zur Bestimmung des Titangehaltes in Eisenlegierungen. Trennung von Eisen.

Von

Dr. Ing. Johann Ciocchina.

[Eingegangen am 21. November 1927.]

Zunächst untersuchten wir in eingehender Weise das Verhalten sowie die Fällung des Titans unter all den mannigfaltigen Umständen, die sich bei der Darstellung der Metatitansäure durch die entsprechend der folgenden Gleichung eintretende Hydrolyse ergeben:



Von den verschiedenen Möglichkeiten, rasch eine vollständige Auflösung von Eisentitanlegierungen zu erzielen, erwies sich nach unseren Erfahrungen als praktisch anwendbar nur die folgende: Lösen in Königswasser mit nachträglicher Zugabe von Schwefelsäure und gleichzeitige Verflüchtigung des Siliciums mit HF und Kochen bis zum Auftreten von  $\text{SO}_3$ -Dämpfen.

Wir haben Ferrotitan mit einem Gehalt von 24,18% Ti nach der klassischen Vorschrift untersucht, wobei wir die Auflösung in der oben angegebenen Weise und die Reduktion mittels  $\text{SO}_2$ -Wasser bewirkten, und fanden bei 11 gleichzeitig vorgenommenen Proben folgende Resultate:

1	21,87	
2	22,90	
3	20,47	adhärierend
4	21,30	
5	22,03	
6	20,98	"
7	20,10	"
8	22,52	"
9	20,67	"
10	21,16	
11	21,33	

Die Dauer des Aufkochens variierte. Die Muster 3, 6, 7, 9 liessen wir länger sieden als die übrigen.

Dasselbe Material unterwarfen wir einer anderen Analyse, ohne den Säuregrad zu ändern, jedoch bei einer Verdünnung von 100 *ccm* destilliertes Wasser auf 0,01 *g*  $\text{TiO}_2$  (zweimal so verdünnt wie bei Vorschrift von Treadwall), indem wir ca. 2 Minuten energisch aufkochen liessen und heiss filtrierten. Für die Reduktion verwendeten wir 50 *ccm*  $\text{SO}_2$ -Wasser. Die Resultate waren folgende:

2	22,80
3	23,40
4	23,60
5	23,11
6	23,66

Werden die Verdünnung und Siededauer derart gewählt, dass die Metatitansäure an den Glaswänden nicht anhaftet, so erhält man bessere Ergebnisse als bei Anwendung der klassischen Vorschrift.

Den oben angegebenen Ergebnissen haftet jedoch eine Fehlerquelle an, die darin zu suchen ist, dass sich gleichzeitig mit der Metatitansäure Eisensalze ausscheiden.

In beiden oben erwähnten Fällen arbeiteten wir mit einer mit Schwefelsäure mehr oder weniger angesäuerten Lösung.

In der Voraussetzung, dass die Säure, die während der Fällung zunimmt, wie aus der chemischen Gleichung der Hydrolyse des Titansulfats zu ersehen ist, verursacht, dass die Fällung nicht vollständig ist, haben wir versucht, mit neutralisierten Lösungen zu arbeiten.

Während der Hydrolyse entsteht  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , und der Säuregehalt der Lösung nimmt auf diese Weise zu, so dass das Gleichgewicht der nicht stabilen Reaktion von rechts nach links verschoben wird. Hierdurch erklärt sich, dass die Fällung nicht quantitativ erfolgt.

Durch Neutralisieren mit Ammoniak und Reduktion mit 50 und 100 *ccm*  $\text{SO}_2$ -Wasser haben wir durch Aufkochen Niederschläge von dunkelbrauner Farbe erhalten. Die Zeit, die wir zum Filtrieren, Reinigen, Verbrennen und Wägen verwandten, war nutzlos verbraucht.

Wir hatten dann den glücklichen Einfall, mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zu neutralisieren. Das Neutralisieren findet immer in einer heissen Lösung statt. Falls sich der Niederschlag während des Erhitzens der Lösung erhält, gibt man noch tropfenweise Schwefelsäure zu. Die so neutralisierte Lösung muss wieder dieselbe Farbe annehmen wie vor dem Neutralisieren.

Die neutralisierte Lösung verdünnten wir mit 500 *ccm* siedendem, mit SO<sub>2</sub>-Wasser schwach angesäuertem Wasser, kochten eine Minute auf und filtrierten sofort durch ein Spezialfilter (Blaubandfilter, Filterschlamm). Durch das unter den angegebenen Bedingungen vorgenommene Erhitzen zum Sieden fällt das Titan quantitativ aus, die Ergebnisse sind aber zu hoch, da der Niederschlag trotz der Behandlung mit SO<sub>2</sub>-Wasser durch Eisen verunreinigt ist.

Nachstehend folgen die bei dieser Arbeitsweise erhaltenen Ergebnisse mit demselben Material wie oben:

1	= 24,78 ‰
2	= 24,91 „
3	= 25,22 „
4	= 25,08 „
5	= 24,67 „
6	= 24,98 „
7	= 24,36 „
8	= 25,16 „

Der Niederschlag war okerfarbig. Das Filtrat wurde wiederum neutralisiert und zum Sieden erhitzt, wodurch neuerdings Titan, das durch Eisen verunreinigt war, gefällt wurde. Interessant ist, dass man, wenn die Lösung mit Schwefelsäure stark angesäuert ist, reinere Niederschläge erhält; diese Resultate sind aber zu niedrig. Aus neutralisierter Lösung erhält man unreinere Fällungen, jedoch schlägt sich die Metatitansäure in besserer Form nieder.

Um die Möglichkeit der gleichzeitigen Fällung von Eisen auszuschließen, haben wir den Einfluss des SO<sub>2</sub>-Wassers auf die Analyse und reine Hydrolyse der Metatitansäure untersucht, indem wir in folgender Weise vorgehen:

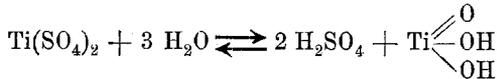
Der zur Analyse bestimmten Lösung setzten wir 50 *ccm* SO<sub>2</sub>-Wasser zu (in kaltem Zustand); nachdem die Entfärbung beendet war, gaben wir noch 400 *ccm* siedendes Wasser zu. Nach kurzem Erhitzen zum Sieden fiel beinahe rein weisse Metatitansäure aus, die Ergebnisse waren folgende:

1	20,91
2	21,62
3	19,94
4	20,76
5	21,05

Das nochmals wie oben behandelte Filtrat wies noch 0,5 bis 1% Ti auf.

Bei einer Behandlung mit 100 *ccm* SO<sub>2</sub>-Wasser erhält man niedrigere Werte als oben, und in dem Filtrat findet man, wenn man es einer nicht so starken SO<sub>2</sub>-Wasserbehandlung unterzieht, noch 0,4 bis 0,8% Ti. Es ist notwendig, das Filtrat mehrfach zu behandeln, um die letzten Spuren von Titan abzuschneiden.

Die Unmöglichkeit der gänzlichen Hydrolyse der Metatitansäure liegt darin, dass die Reaktion auch von rechts nach links verläuft im Sinne folgender Gleichung:



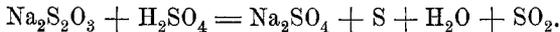
Diesen Schluss ziehen wir auf Grund unserer Beobachtungen beim Auswaschen der Metatitansäure mit heisser verdünnter Schwefelsäure. Hierbei trat Hydrolyse ein und das Waschwasser zeigte ein opalartiges Schillern.

Während der Abkühlung, sowie während des Filtrierens und Auswaschens geht die Metatitansäure neuerdings in den Zustand von Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> über.

Infolgedessen haben wir beim Auswaschen von der Anwendung der heissen verdünnten Schwefelsäure abgesehen. Es war nunmehr notwendig, eine Möglichkeit zu finden, um zu verhindern, dass das Gleichgewicht der Hydrolyse von rechts nach links verschoben wird, d. h. ein Reagens zu finden, das die durch die Reaktion entstandene H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neutralisiert, so dass eine Säurewirkung ausgeschlossen wird und die Hydrolyse zu einer stabilen, vollständig zu Ende verlaufenden Reaktion zu gestalten.

#### Versuche mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Bekanntlich reagiert das Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Schwefelsäure nach der folgenden Gleichung:



Es besitzt daher nicht nur die Eigenschaft, die Wirkung der bei der Hydrolyse gebildeten H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abzustumpfen, sondern ist auch ein ausgezeichnetes Mittel, um naszierendes SO<sub>2</sub> zu erhalten. Das naszierende SO<sub>2</sub> hilft zur vollständigen Trennung des Eisens.

Am Anfang unserer Untersuchungen arbeiteten wir, ohne zu neutralisieren, da wir von der neutralisierenden Eigenschaft des Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> überzeugt waren, indem wir drei Proben die folgenden Mengen Natriumthiosulfat beimengten und heiss filtrierten, wobei wir fanden:

	Gefunden
Bei Zugabe von etwa 4 g Natriumthiosulfat	18,13 % Ti
"      "      "      8      "      "	19,16 % Ti
"      "      "      12      "      "	22,94 % Ti

Der Niederschlag war weiss. Die Reduktion erwies sich als ideal, und im letzten Falle wurde die Neutralisierung so ziemlich erreicht.

Wie aus den angeführten Resultaten hervorgeht, muss man genau neutral machen, da man sonst sehr variable Resultate erhält, die manchmal von der Wahrheit weit entfernt sind.

Zu diesem Zweck haben wir versucht, in folgender Weise vorzugehen:

Wir neutralisierten genau mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; dann reduzierten wir tropfenweise mit Natriumthiosulfat bis zur vollständigen Entfärbung; hierauf arbeiteten wir wie bei den obenerwähnten Proben. Der Niederschlag war unrein (infolge Mangels an  $\text{SO}_2$ ) und ging durch das Filter hindurch, so dass eine wirkliche Filtration nahezu unmöglich war.

Nun arbeiteten wir mit dem andern Extrem. Wir neutralisierten vollständig, gaben ca. 20 g Natriumthiosulfat (in 500 ccm gelöst) zu, entnahmen hierauf die Probe nach 1—2 Minuten dauerndem Aufkochen und filtrierten sofort. Das Resultat dieser Probe war:

0 % Ti.

Zufolge dieses auffallenden Ergebnisses gaben wir in einem folgenden Versuch nach dem Neutralisieren nur 5 g Natriumthiosulfat zu. Wir filtrierten nach dem Abkühlen und fanden:

23,12 % Ti.

Diese Beobachtung sowie andere, in derselben Weise vorgenommene Versuche brachten uns zu der Überzeugung, dass ein Überschuss an Natriumthiosulfat und die Temperatur (Aufkochen) die Genauigkeit der Analyse beeinträchtigen, weshalb man hier vorsichtig vorgehen und die Menge genau abmessen muss.

In diesem Sinne haben wir verschiedene Analysen ausgeführt, indem wir die Lösung nach dem Neutralisieren mit 8—10 Tropfen Schwefelsäure (1:1) ansäuerten, und hierauf etwa 3 g Natriumthiosulfat zugeben.

Die Resultate schwankten zwischen 25,22 % bei unreinen Fällungen und 24,16 % bei reinen (nahezu weissen) Fällungen.

Diese Ergebnisse haben erwiesen, dass die Bemessung der Menge von Natriumthiosulfat noch genauer präzisiert werden muss, um richtige Resultate zu erzielen.

Schliesslich arbeiteten wir deshalb mit den aus der stöchiometrischen Berechnung abgeleiteten Mengen. Diese Berechnungen erschienen uns als unumgänglich notwendig, da man beim Auswaschen der Metatitansäure mit Natriumthiosulfat auf dem Filter eine nennenswerte Auflösung der Metatitansäure wahrnimmt.

Nach dem Neutralisieren gaben wir 2 *ccm* Schwefelsäure (1:1) [ $\text{H}_2\text{SO}_4$  (D 1,83)] zu und hierauf 4,7 *g* Natriumthiosulfat. Der kleine Überschuss im Vergleich zur stöchiometrischen Berechnung ist notwendig, um die Spuren von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die während der Hydrolyse entstehen, zu neutralisieren, man erhält so während des Abkühlens und Filtrierens eine vollkommen neutrale Flüssigkeit. Auf diese Weise erweist sich das Filtrat vollkommen frei von Titan. Die erzielten Ergebnisse sind sehr zufriedenstellend:

1	24,28	% Ti
2	24,18	"
3	24,38	"
4	24,51	"
5	24,19	"

Ein grosser Nachteil der gravimetrischen Bestimmung des Titans liegt darin, dass die Titansäure an den Glaswänden anhaftet, und zwar nicht nur während des Aufkochens, sondern auch während der Erwärmung vor dem Sieden. Dieser Nachteil ist manchmal die Ursache, warum die Analyse aufgegeben wird.

Wir haben die praktische Möglichkeit gefunden, die Adhäsion an den Wänden zu vermeiden, indem wir in folgender Weise vorgehen:

Eine Lösung wird in einem Glas separat neutralisiert und mit 2 *ccm*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1), sowie mit 4,7 *g* Natriumthiosulfat versetzt. Die so behandelte Titansäure wird in 400 *ccm* siedendes destilliertes Wasser gegossen und dieses unter beständigem Umschütteln des Glases noch 2 Minuten im Sieden erhalten, worauf man in einem Wasserstrom abkühlt.

Es ist vorteilhaft, sofort abzukühlen, d. h. gleich nach dem Aufkochen, da man Zeit gewinnt und eine zu lange Säurewirkung ( $\text{SO}_2$ -Wasser) zu vermeiden ist. Der Niederschlag bleibt körnig und lässt sich ausgezeichnet filtrieren, wobei man ihn, ohne ihn über dem Filter aufzurühren, mit siedendem destillierten Wasser auswäscht.

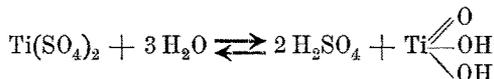
Die Praxis hat uns gezeigt, dass die Genauigkeit der Analyse nicht beeinträchtigt wird, selbst wenn man einen Überschuss von Natriumthiosulfat zugibt, wofern man kalt filtriert und den

Niederschlag sich vorher zu Boden setzen lässt. Im Gegenteil, man erhält auf diese Weise ein besser reduzierendes Mittel, das die gleichzeitige Fällung des Eisens zu verhindern ermöglicht.

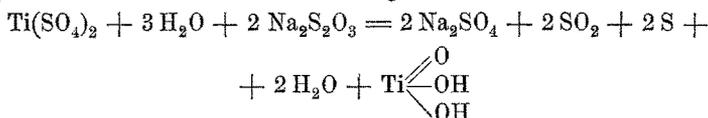
Um sicher zu erreichen, dass die Metatitansäure nicht durch das Filter hindurch geht, muss man durch ein Blaubandfilter filtrieren, indem man die ersten filtrierten 50 *ccm* neuerdings auf das Filter aufgiesst.

#### Schlussfolgerungen.

Bei unserem Verfahren unter Anwendung von Natriumthiosulfat verläuft die Abscheidung der Titansäure statt nach der Reaktion:



entsprechend der chemischen Gleichung:



Auf Grund dieser Reaktion geben wir folgende neue Methode für die gravimetrische Bestimmung des Titangehaltes an:

0,5—10 *g* Material werden während 10 Minuten vorsichtig in Königswasser gelöst; hierauf setzt man 5—20 *ccm*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu, erhitzt bis zur Entwicklung der  $\text{SO}_3$ -Dämpfe und gibt unter Schütteln des Glases einige Tropfen Fluorwasserstoffsäure zu.

Die Lösung lässt man erkalten; hierauf verdünnt man sie mit 50—100 *ccm* kaltem destilliertem Wasser. Man neutralisiert mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , gibt 2 *ccm* Schwefelsäure (1 : 1) zu und hierauf etwa 6 *g*<sup>1)</sup> Natriumthiosulfat. Die Lösung wird nach dieser Behandlung vorsichtig in 400 *ccm* siedendes, destilliertes Wasser gegossen und, indem man das Glas unablässig schüttelt, 1—2 Minuten im Sieden erhalten.

Man kühlt unter der Wasserleitung ab und filtriert auf ein mit Filterschlamm beschicktes Blaubandfilter. Die ersten durchlaufenden 50 *ccm* werden neuerdings auf das Filter gebracht. Nach dem Waschen mittels siedenden destillierten Wassers glüht man den Niederschlag mit dem Filter und wiegt das  $\text{TiO}_2$ . Die Ergebnisse sind sehr genau.

<sup>1)</sup> Ein Überschuss, weil gleichzeitig das entstandene Schwefeldioxyd in folgender Weise reagieren kann:

