

## XXXIII. Titan.

**Bestimmung der Titansäure.** — Das Titan wird am besten aus seinen Auflösungen, in welchen es als Titansäure enthalten ist, durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag ist voluminös und der gefällten Thonerde ähnlich. Man muß hierbei ein großes Uebermaafs von Ammoniak vermeiden, weil dadurch könnte bewirkt werden, daß höchst geringe Spuren von Titansäure aufgelöst blieben. Es ist daher gut, nach der Fällung mit Ammoniak das Ganze an einem erwärmten Orte so lange stehen zu lassen, bis der größte Theil des überschüssig hinzugesetzten Ammoniaks sich verflüchtigt hat. Der voluminöse Niederschlag von Titansäure schwindet beim Trocknen sehr stark zusammen; er wird nach dem Trocknen gegläht und dann gewogen; durch das Glühen bekommt er einen starken Glanz. Das Wägen muß in einem gut bedeckten Platintiegel, gleich nach dem Erkalten, geschehen, weil sonst die Titansäure durch Anziehung von Feuchtigkeit etwas an Gewicht zunimmt.

Man hat die Titansäure aus ihren sauren Auflösungen oft auf die Art gefällt, daß man die Flüssigkeit längere Zeit kochte, wodurch man die Titansäure in der Säure, in welcher sie aufgelöst war, unlöslich machte, und sie als einen schweren Niederschlag erhielt. Es bleibt indessen, wenn auch das Kochen längere Zeit fortgesetzt wird, immer ein Theil der Titansäure aufgelöst, und kann nicht anders erhalten werden, als wenn das Ganze bis zur Trockniß abgedampft wird. Filtrirt man die durch's Kochen gefällte Titansäure, so geht die Flüssigkeit, so lange sie sauer ist, zwar klar durch's Papier; versucht man aber, die Titansäure mit reinem Wasser auszuwaschen, so läuft dieses milchicht durch's Filtrum, und nimmt, bei fortgesetztem Aussüßen, endlich alle Titansäure mit, so daß nichts davon auf dem Filtrum zurück-

bleibt, selbst wenn man starkes Filtrirpapier angewandt hat. Man kann dies nur dadurch verhindern, dafs man zum Auswaschen sich eines Wassers bedient, das durch eine Säure sauer gemacht worden ist, wodurch aber immer etwas mehr Titansäure aufgelöst wird. — Nur wenn die Titansäure in Schwefelsäure gelöst ist, kann man sie, nach Berzelius, wenn die Auflösung mit vielem Wasser verdünnt worden ist, durch Kochen vollständig fällen.

Wegen der eben angeführten Ursachen kann die Titansäure nicht auf die Weise von andern Substanzen getrennt werden, dafs man die saure Auflösung kocht, und die gefällte Titansäure von den aufgelöst gebliebenen Substanzen abfiltrirt. Selbst wenn auch die Titansäure vollständig würde gefällt werden, was keinesweges der Fall ist, so würde doch das Aussüfsen derselben so viel Schwierigkeiten darbieten, dafs schon deshalb diese Methode der Scheidung nicht angewandt werden könnte. Man hat vorgeschlagen, die durch's Kochen gefällte Titansäure mit Auflösungen von ammoniakalischen Salzen auszusüfsen, wodurch das Milchichtwerden der durch's Filtrum gehenden Flüssigkeit sollte vermieden werden; aber dies wird dadurch entweder nicht verhindert, oder die Titansäure verstopft dann die Poren des Papiers so völlig, dafs nichts vom Aussüfsungswasser durchgehen kann. Wenn man etwas Ammoniak zu demselben setzt, so kann man zwar bewirken, dafs die Flüssigkeit klar vom Filtrum abläuft; wenn aber die Substanz, welche von der Titansäure getrennt werden soll, durch Ammoniak fällbar ist, so geht der Zweck des Aussüfsens auf diese Weise ganz verloren.

Man hat auch vorgeschlagen, die saure Auflösung, wenn man die Fällung der Titansäure durch Kochen bewirkt hat, entweder ganz oder beinahe bis zur Trockniß abzudampfen, und die abgedampfte Masse mit reinem oder sauer gemachtem Wasser zu behandeln; allein alle diese Methoden sind zu unvollkommen, um Resultate geben zu können, die sich der Wahrheit auch nur entfernt nä-

hiern. — Um die Titansäure von fremden Stoffen quantitativ zu trennen, muß man daher auf eine andere Weise verfahren; es ist dies aber oft mit so großen Schwierigkeiten verbunden, daß man noch lange nicht dahin gekommen ist, die Trennung derselben von allen Substanzen genau bewirken zu können.

Hat man Titansäure geglüht, so ist sie nach dem Glühen eben so vollkommen unlöslich in Chlorwasserstoffsäure, wie die in der Natur als Rutil vorkommende Titansäure. Ist sie dann nicht ganz rein, und will man mit Genauigkeit die Menge der fremden Beimengungen bestimmen, so muß man sie im geschlämmten Zustande in einem größeren Platintiegel mit der drei- bis vierfachen Menge an kohlen-saurem Kali oder Natron zusammenmengen und damit glühen. Das Glühen muß vorsichtig und allmählig geschehen, weil sonst bei zu schneller und starker Erhitzung die Titansäure die Kohlensäure aus dem kohlen-sauren Alkali zu plötzlich austreiben würde, wobei durch Sprützen ein Verlust entstehen könnte. Man hat beim Zusammenschmelzen der Titansäure mit den kohlen-sauren Alkalien dieselben Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, wie beim Zusammenschmelzen der Kieselsäure oder der kieselsauren Verbindungen mit kohlen-sauren Alkalien. Da diese weiter unten umständlich beschrieben werden sollen, so ist es nicht nöthig, sie hier anzuführen. Das erhaltene titansaure Alkali ist vollständig in verdünnter Chlorwasserstoffsäure löslich; bei der Auflösung muß man die Anwendung der Wärme vermeiden. In dieser Auflösung bestimmt man nun die Titansäure und die übrigen Substanzen, die mit ihr verbunden waren.

Man kann auch die geglühte Titansäure, um sie in Säuren auflöslich zu machen, mit concentrirter Schwefelsäure, welche mit eben so viel Wasser verdünnt worden ist, erhitzen, und nach der Auflösung dieselbe mit Wasser verdünnen. Auch durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali kann die in Säuren durch Glühen

unlöslich gewordene Titansäure aufgelöst werden; die geschmolzene Masse löst sich im Wasser auf. Auf dieselbe Weise kann der Rutil, so wie überhaupt alle in Säuren unlöslichen Verbindungen der Titansäure, aufgelöst werden.

Trennung der Titansäure von den Oxyden des Zinnes, des Goldes, des Platins, des Osmiums, des Iridiums, des Palladiums, des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums. — Da die Titansäure aus sauren Auflösungen nicht durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, so kann man sie hierdurch von allen diesen Metalloxyden trennen, da diese sich aus der sauren Auflösung durch dieses Gas als Schwefelmetalle fällen lassen.

Trennung der Titansäure von den Oxyden des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans. — Von den Oxyden, welche aus einer neutralen oder alkalischen Auflösung durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle niedergeschlagen werden, wie die Oxyde des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans, kann die Titansäure durch folgende Methode getrennt werden: Man setzt zu der Auflösung, welche gewöhnlich nur sauer sein kann, eine Auflösung von Weinsteinsäure, durch deren Zusatz nicht nur die Titansäure, sondern auch fast alle Oxyde, die mit dieser in der Flüssigkeit enthalten sein können, unfällbar durch Ammoniak werden. Darauf übersättigt man die Auflösung mit Ammoniak, wodurch kein Niederschlag entsteht, wenn die gehörige Menge von Weinsteinsäure angewandt worden ist. Zu dieser ammoniakalischen Auflösung setzt man nun Schwefelwasserstoff-Ammoniak, welches die Titansäure nicht fällt, hingegen die andern Oxyde als Schwefelmetalle niederschlägt. Man filtrirt diese und süßt sie mit Wasser aus, zu welchem etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt worden ist. Um aus diesen Schwefelmetallen zu bestimmen, wie groß die

Menge des Oxyds in der Auflösung gewesen sei, behandelt man sie auf die Weise, wie es früher schon angegeben worden ist.

Schwieriger ist es nun, die Menge der Titansäure in der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit zu bestimmen. Ist außer der Titansäure kein feuerbeständiger Bestandtheil darin enthalten, so braucht man nicht erst das überschüssig zugesetzte Schwefelwasserstoff-Ammoniak durch eine Säure zu zerstören, sondern man dampft die Auflösung bis zur Trockniß ab, und glüht die trockne Masse beim Zutritt der Luft so lange in einem tarirten Platintiegel, oder in einer kleinen tarirten Platinschale, bis alle flüchtigen Bestandtheile sind verjagt worden und die Kohle der Weinstein säure vollständig verbrannt ist. Es bleibt dann nur die Titansäure zurück, deren Gewicht man bestimmt. Es hält indessen oft etwas schwer, die Kohle in einem Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge gänzlich zu verbrennen; es geschieht aber leicht und vollständig, wenn man den tarirten Platintiegel in die Muffel eines kleinen erhitzten Probierofens stellt. Enthält die angewandte Weinstein säure Kalkerde, was immer der Fall zu sein pflegt bei der, welche man aus chemischen Fabriken bekommt, so ist die ganze Menge derselben in der Titansäure enthalten, deren Gewicht dadurch natürlich sehr vermehrt wird. In diesem Falle muß man die erhaltene Titansäure in einem Platintiegel mit der dreifachen oder vierfachen Menge an trockenem kohlen sauren Kali oder Natron zusammenmengen und schmelzen. Die geschmolzene Masse wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen, worin sie sich vollkommen auflöst, wenn dabei die Anwendung von Wärme vermieden wird. Die Auflösung verdünnt man mit Wasser, und fällt die Titansäure daraus durch Ammoniak.

Auf diese Weise trennt man die Titansäure vorzüglich von den Oxyden des Eisens, mit welchen sie Ver-

bindungen bildet, die in der Natur vorkommen. Da aber die Titansäure gewöhnlich mit Eisenoxyd und mit Eisenoxydul zusammen verbunden ist, so muß die Analyse mit zwei verschiedenen Mengen der Verbindung angestellt werden. Man löst beide gewogene Mengen in geschlämtem und getrocknetem Zustande in einem Glase, das mit einem Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden kann, in starker Chlorwasserstoffsäure auf; die Verbindungen lösen sich hierin bis auf einen sehr geringen Rückstand, der aus unreiner Titansäure besteht, auf. Zu der einen Auflösung setzt man Natriumgoldchloridauflösung, um durch die Menge des gefällten Goldes die Menge des in der Substanz enthaltenen Eisenoxyduls auf die Weise zu bestimmen, wie es S. 89. gezeigt worden ist. Man löst das gefällte und gewogene Gold darauf in schwachem Königswasser auf, wobei die unreine Titansäure ungelöst zurückbleibt; man glüht sie, bestimmt ihr Gewicht, und zieht es, als unwesentlich zur Verbindung gehörend, von der gewogenen Menge derselben ab. Zu der andern Auflösung setzt man Schwefelwasserstoffwasser, um auf die Art, wie es S. 86. gezeigt worden ist, die Menge des Eisenoxyds zu bestimmen. Der erhaltene Schwefel wird auf einem gewogenen Filtrum gewogen und dann verbrannt, wobei die geringe Menge der unreinen Titansäure zurückbleibt, deren Gewicht man bestimmt, und sowohl von dem des erhaltenen Schwefels, als auch von dem der angewandten Verbindung abzieht. Die vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit Weinsteinsäure, und übersättigt sie mit Ammoniak; dann fällt man daraus durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak das Eisen als Schwefeleisen, und verwandelt dies auf die Weise, wie es S. 67. gezeigt worden ist, in Eisenoxyd, woraus man die Menge des Eisens berechnet, die in der Substanz enthalten ist. Mit der auf diese Weise gefundenen Menge des Eisens muß die übereinstimmen, welche in dem berechneten Eisenoxydul und Eisenoxyd enthalten ist. In der vom Schwe-

feleisen abfiltrirten Flüssigkeit kann man die Titansäure bestimmen.

Mosander (Poggendorff's Annalen, Bd. XIX S. 211.) hat nach einer anderen Methode die Verbindungen der Titansäure mit den Oxyden des Eisens analysirt. Eine gewogene Menge der fein geschlämmten und getrockneten Verbindung wurde in einer Porcellanröhre in einem Strome von über Chlorcalcium getrocknetem reinen Wasserstoffgase so lange geglüht, als noch Wasser durch Reduction der Oxyde des Eisens gebildet wurde, was leicht in einer der Porcellanröhre angesetzten Glasröhre gesehen werden konnte, in welcher sich die dem Wasserstoffgase folgenden Wasserdämpfe niederschlugen. Das Glühen wurde eine halbe Stunde länger fortgesetzt, als schon kein Wasser mehr bemerkt wurde. Zu diesem Versuch waren  $2\frac{1}{2}$  bis 3 Stunden erforderlich. Die Verbindung wurde in einer Porcellankapsel in die Porcellanröhre gebracht; denn wendet man dazu Platinblech an, so verbindet sich eine kleine Menge des reducirten Eisens mit dem Platin. Der Gewichtsverlust der Verbindung zeigte die Menge des fortgegangenen Sauerstoffs. Der Rückstand, welcher im Wasserstoffgase erkaltet war, war etwas zusammengesintert. Nach dem Wägen wurde er mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, wodurch sich das Eisen unter Entwicklung von Wasserstoffgas auflöst. Die letzten Theile des Eisens mußten indessen durch eine stärkere Chlorwasserstoffsäure bei Digestion in der Wärme ausgezogen werden, weil die Gegenwart der Titansäure den Zutritt der Säure zu dem Eisen erschwerte. Die Titansäure blieb ungelöst.

Aus der Lösung des Eisens in Chlorwasserstoffsäure wurde dasselbe auf die bekannte Weise bestimmt. Waren in der Verbindung, außer den Oxyden des Eisens und der Titansäure, noch andere Bestandtheile, so werden diese von den Eisenoxyden nach bekannten Methoden geschieden. — Wurde die Lösung, aus welcher Eisen-

oxyd gefällt worden war, zur Trocknifs abgedunstet, und die trockne Masse geglüht, so wurde manchmal eine geringe Menge eines in Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Rückstandes erhalten, welcher aus Titansäure, gemengt mit etwas Kieselsäure, bestand.

Die von der Chlorwasserstoffsäure ungelöste Titansäure war nie vollkommen rein; sie hatte ein mehr oder weniger bleigraues Ansehen. Nach dem Trocknen an offner Luft geglüht, wurde sie mehr oder weniger rostgelb, und verlor dabei ungefähr  $\frac{1}{2}$  Procent ihres Gewichtes. Die graue Farbe rührte daher von einer kleinen Menge Kohle her.

Die Titansäure wurde darauf durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure, die mit etwas Wasser verdünnt worden war, gelöst. Die Schwefelsäure hinterliefs bisweilen eine geringe Menge von Kieselsäure ungelöst.

Die saure Auflösung wurde zur Verjagung des grösseren Theils der überschüssigen Schwefelsäure verdunstet. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, und die Auflösung mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, wodurch geringe Mengen von Schwefelzinn gefällt wurden. — Zu der Auflösung wurde darauf Weinsteinsäure hinzugefügt; sie wurde nun mit Ammoniak übersättigt, und durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak geringe Spuren von Schwefeleisen, und bisweilen von Schwefelmangan gefällt.

Berthier (*Annales de Chimie et de Physique*, T. L. p. 367.) hat eine andere Methode vorgeschlagen, um die Titansäure in ihrer Auflösung von den Oxyden des Eisens zu trennen. Man sättigt die Auflösung derselben in Chlorwasserstoffsäure mit Schwefelwasserstoffgas, welches man durch dieselbe hindurchleitet, und setzt darauf zu derselben Ammoniak im Ueberschufs, wodurch die Titansäure gemeinschaftlich mit dem gebildeten Schwefeleisen gefällt werden. Man läst den Niederschlag sich beim Ausschluß der Luft setzen, gießt so viel wie möglich von der über demselben stehenden Flüssigkeit ab,

welche Schwefelwasserstoff-Ammoniak enthält, und setzt unmittelbar darauf so viel von einer Auflösung der schweflichten Säure im Wasser zu dem Niederschlag, bis dieselbe durch den Geruch zu erkennen ist. Das Schwefeleisen wird dadurch in unterschweflichtsaures Eisenoxydul verwandelt, und als solches aufgelöst, während die Titansäure ungelöst und von weißer Farbe zurückbleibt. Man filtrirt dieselbe, süßt sie aus und bestimmt ihr Gewicht. Aus der von ihr abfiltrirten Flüssigkeit wird, nachdem sie durch Salpetersäure oxydirt worden ist, das Eisen als Eisenoxyd bestimmt.

Sollte durch die überschüssig hinzugesetzte schweflichte Säure eine Spur von Titansäure aufgelöst worden sein, so wird diese vollständig geschieden, wenn die Flüssigkeit bis zum Kochen erhitzt wird.

Auf dieselbe Weise wie von den Oxyden des Eisens kann, nach Berthier, die Titansäure auch von den Oxyden des Mangans, des Zinks, des Kobalts, des Nickels und auch von denen des Urans getrennt werden.

Trennung der Titansäure von der Zirconerde. — Die größten Schwierigkeiten vereinigen sich bei der Trennung der Titansäure von den Substanzen, die nicht durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle niedergeschlagen werden können, hingegen durch Ammoniak sich vollständig, wie die Titansäure, fällen lassen. Mit manchen von diesen Substanzen, namentlich mit der Zirconerde, kömmt die Titansäure oft in der Natur verbunden vor, doch ist bis jetzt keine Methode bekannt, beide quantitativ von einander zu trennen, da sie so viele gemeinschaftliche Eigenschaften besitzen. Auch erhält die Titansäure, in Verbindung mit Zirconerde, manche Eigenschaften, die ihr sonst ganz fehlen.

Trennung der Titansäure von den Ceroxyden und der Yttererde. — Von den Ceroxyden und der Yttererde, mit welchen zusammen sich die Titansäure

säure in manchen in der Natur vorkommenden Verbindungen findet, ist dieselbe ebenfalls schwer zu trennen. Man kann die Trennung von beiden nur dadurch bewirken, daß man die Auflösung in Schwefelsäure, mit Wasser verdünnt, längere Zeit kocht, wodurch die Titansäure gefällt wird. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man die Ceroxyde und die Yttererde auf die Weise, wie es oben, S. 49. und 50., angegeben worden ist. — Die Trennung kann nicht durch kohlensaures Ammoniak geschehen, weil hierin die Titansäure nicht ganz unlöslich ist.

**Trennung der Titansäure von der Beryllerde und Thonerde.** — Auf eine ähnliche Weise geschieht die Trennung der Titansäure von der Beryllerde und der Thonerde; sie kann nicht durch reine Kalilösung bewirkt werden, weil die Titansäure nicht unauflöslich darin ist.

**Trennung der Titansäure von der Talkerde.** — Von der Talkerde kann man die Titansäure durch Ammoniak trennen, wenn man vorher so viel Chlorwasserstoff-Ammoniak zu der Auflösung setzt, daß die Talkerde durch Ammoniak nicht gefällt wird.

**Trennung der Titansäure von der Kalkerde.** — Von der Kalkerde, mit welcher die Titansäure zusammen in dem Mineral, das man Sphen oder Titanit nennt, vorkommt, trennt man die Titansäure sehr gut durch Ammoniak. Die gefällte Titansäure muß nur beim Filtriren so viel wie möglich gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft geschützt werden, damit sie nicht durch kohlen saure Kalkerde verunreinigt wird.

**Trennung der Titansäure von der Strontianerde und der Baryterde.** — Von diesen Erden trennt man die Titansäure durch Schwefelsäure, wodurch dieselben gefällt werden.

**Trennung der Titansäure von den Alkalien.** — Von den feuerbeständigen Alkalien trennt man die Titansäure durch Ammoniak.

Ist die Titansäure mit feuerbeständigen Basen verbunden, so sind diese Verbindungen, selbst nachdem sie geglüht worden sind, in Chlorwasserstoffsäure auflöslich. Dies ist z. B. der Fall bei den in der Natur vorkommenden Verbindungen der Titansäure mit Eisenoxydul, Eisenoxyd und Kalkerde. Auch die künstlich bereiteten Verbindungen der Titansäure mit Kali und Natron lösen sich, wenn sie nicht zu wenig Alkali und zu viel Titansäure enthalten, noch nach dem Glühen in Chlorwasserstoffsäure auf. Sollen die in der Natur vorkommenden titansauren Verbindungen in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden, so müssen sie fein geschlämmt und darauf bei sehr gelinder Wärme getrocknet werden; dann wägt man sie und übergießt sie mit starker Chlorwasserstoffsäure in einem Glase, das mit einem Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden kann. Sie lösen sich hierin zwar sehr langsam, aber doch vollständig auf. Gewöhnlich bleibt eine geringe Quantität unreiner Titansäure ungelöst zurück, deren Menge bestimmt wird. Eine sehr mälsige Erwärmung bewirkt wohl, daß diese titansauren Verbindungen sich schneller in der Chlorwasserstoffsäure auflösen, doch muß man dabei äußerst vorsichtig sein, weil eine etwas stärkere Erwärmung die aufgelöste Titansäure als einen unlöslichen Niederschlag wieder fallen würde.

Leichter können die in Chlorwasserstoffsäure schwerlöslichen Verbindungen durch Schmelzen in fein gepulverten Zustände mit kohlensaurem Kali oder Natron, und Behandlung der geschmolzenen Masse mit Chlorwasserstoffsäure, so wie auch durch Schmelzen mit zweifachschwefelsaurem Alkali, oder durch Digestion mit concentrirter Schwefelsäure, auf die Art, wie es oben angeführt wurde, auflöslich gemacht werden.

#### XXXIV. Antimon.

Bestimmung des Antimons und der Antimonoxyde. — Das Antimon kann man aus seinen Auf-