

126. G. v. Knorre:

Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung von Wolfram.

(Eingegangen am 13. Februar 1905.)

Vor einiger Zeit hatte ich Gelegenheit, mich eingehend mit der Schwefelsäurebestimmung nach der Benzidinmethode zu beschäftigen¹⁾.

Neuerdings von mir angestellte Versuche zeigten, dass sich Benzidin nicht nur zur Bestimmung der Schwefelsäure eignet, sondern dass es auch möglich ist, Wolframsäure durch überschüssiges Benzidinchlorhydrat quantitativ zu fällen.

Veranlasst wurden diese Versuche durch den Umstand, dass bei dem früher von mir beschriebenen Verfahren zur Manganbestimmung mit Persulfat²⁾ die Anwesenheit von Wolfram (z. B. bei der Manganbestimmung im Wolframstahl) störend einwirkt³⁾: ich suchte daher nach einem Mittel zur bequemen Abscheidung der in Lösung befindlichen Wolframsäure.

Versetzt man eine Lösung von Natriumparawolframat mit Benzidinchlorhydrat, so entsteht ein weisser, amorpher, flockiger Niederschlag von Benzidinwolframat; verwendet man dabei Benzidinchlorhydrat im Ueberschuss, so lässt sich schon nach kurzem Stehen im Filtrate Wolfram nicht mehr nachweisen, die Fällung ist demnach eine quantitative.

Der kalt gefällte Niederschlag filtrirt aber langsam und läuft beim Auswaschen mit reinem Wasser leicht durch. Fällt man indessen bei Siedehitze, oder erwärmt man die kalte Flüssigkeit nach der Fällung bis zum Sieden, so wird der Niederschlag compacter und grossflockiger, setzt sich klar ab und das Filtriren geht gut von statten.

Benzidinwolframat ist in der Wärme nicht ganz unlöslich; filtrirt man heiss ab, so scheidet sich aus dem zunächst klaren Filtrate beim Erkalten etwas Benzidinwolframat in krystallinischer Form aus (unter dem Mikroskop erkennt man deutlich lange Nadelchen, die zum Theil federartig aneinander gelagert sind).

Für quantitative Bestimmungen darf daher das Abfiltriren erst nach völligem Wiedererkalten der Flüssigkeit vorgenommen werden.

Das beim Auswaschen mit reinem Wasser leicht eintretende trübe Durchlaufen des Niederschlags lässt sich bequem vermeiden, wenn

¹⁾ Chem. Industrie 28, 2—13 [1905].

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, 1149—1162 und 1903, 905—911.

— A. Ledebur, Leitfaden für Eisenhütten-Laboratorien VI. Aufl., S. 92—94.

³⁾ Vergl. H. Lüdert, Zeitschr. für angew. Chem. 1904, 423, letzter Absatz.

man an Stelle von reinem Wasser eine verdünnte Lösung von Benzidinchlorhydrat verwendet.

Uebrigens lässt sich auch bei kalter Fällung ein gut filtrirender Niederschlag erhalten, wenn man die Wolframatlösung vor der Fällung mit Benzidinchlorhydrat mit etwas verdünnter Schwefelsäure oder Alkalisulfat versetzt; dann scheidet sich eine Mischung von Benzidin-Sulfat und -Wolframat aus; Ersteres fällt bereits in der Kälte in kristallinischer Form aus und umhüllt den flockigen Niederschlag von Benzidinwolframat.

Die Menge des Benzidinchlorhydrats ist dabei natürlich so zu bemessen, dass sie sowohl zur Fällung der Schwefelsäure als auch der Wolframsäure mehr als ausreicht. Schon etwa fünf Minuten nach dem Zusatz des Benzidinchlorhydrates ist die Fällung quantitativ, und es kann dann das Abfiltriren des Niederschlags erfolgen. Die Mischung von Benzidin-Sulfat und -Wolframat wäscht man zweckmässig ebenfalls mit einer verdünnten Lösung von Benzidinchlorhydrat aus.

Die Fällung der Wolframsäure in der Kälte unter vorherigem Zusatz von Schwefelsäure oder Alkalisulfat führt schneller zum Ziele als die Fällung bei Siedehitze und ist daher in den meisten Fällen vorzuziehen.

Zur Herstellung der Benzidinlösung verrührt man 20 g käufliches Benzidin in der Reibschale mit Wasser, spült mit etwa 400 ccm Wasser in ein Becherglas, fügt 25 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1.19) hinzu, erwärmt, bis sich alles zu einer braunen Flüssigkeit gelöst hat, filtrirt und verdünnt auf ein Liter. Unter der Annahme, dass 1 Mol. Benzidin 1 Mol. Wolframsäure zu fällen vermag, würden 20 g Benzidin zur Fällung von 25.2 g Wolframsäure oder 1 ccm der obigen Lösung für rund 0.025 g WO_3 ausreichen. Da ein Ueberschuss von Benzidin nichts schadet, sondern im Gegentheil die Löslichkeit des Benzidinwolframats dadurch nur zurückgedrängt wird, so bemesse man den Ueberschuss an Benzidinchlorhydrat zu etwa 20–40 pCt.

Fällt man unter Zusatz von Schwefelsäure, so ist auf 1 cg Schwefelsäure mindestens 1 ccm der Benzidinlösung zu verwenden.

Zur Darstellung der verdünnten Lösung von Benzidinchlorhydrat, welche zum Auswaschen des Niederschlags dienen soll, verdünnt man die obige Lösung mit dem 30–40-fachen Volumen Wasser.

Die Ueberführung des Benzidinwolframats oder des Gemisches mit Benzidinsulfat in Wolframtrioxyd erfolgt durch Veraschen des noch feuchten Niederschlags im Platintiegel.

8.4000 g Natriumparawolframat ($5 Na_2O \cdot 12 WO_3 + 23 aq$) wurden in Wasser gelöst und die Lösung auf 500 ccm verdünnt.

In je 25 ccm dieser Lösung (enthaltend 0.4200 g Salz) wurden durch Fällung mit Benzidinchlorhydrat und Veraschen des Niederschlags im Platintiegel gefunden:

1. 0.3256 g oder 77.52 pCt. WO_3 ;
2. 0.3252 g oder 77.43 pCt. WO_3 (die Fällung erfolgte bei Siedehitze).
3. 0.3247 g oder 77.31 pCt. WO_3 : die Fällung erfolgte wie unter 2. ebenfalls bei Siedehitze.

4. Die Parawolframlösung wurde mit 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure versetzt und darauf in der Kälte in überschüssige Benzidinchlorhydratlösung eingetragen: das Abfiltriren des Niederschlags erfolgte nach 5 Minuten.

Gefunden 0.3253 g oder 77.45 pCt. WO_3 .

Aus der Formel $5 \text{Na}_2\text{O} \cdot 12 \text{WO}_3 + 28 \text{aq}$ (Marignac) berechnet sich der Gehalt an WO_3 zu 77.36 pCt.; aus der Formel $3 \text{Na}_2\text{O} \cdot 7 \text{WO}_3 + 16 \text{aq}$ (Scheibler) dagegen zu 77.39 pCt.: die gefundenen Werthe (77.31 — 77.52 pCt.) beweisen also zweifellos, dass die Wolframsäure durch Benzidinchlorhydrat quantitativ gefällt wird —

Dass Benzidinwolframat in heissem Wasser in nicht unerheblicher Menge löslich ist, beweist der folgende Versuch.

5. 25 g der Parawolframatlösung wurden mit überschüssigem Benzidinchlorhydrat gefällt, die Flüssigkeit auf etwa 250 ccm verdünnt, zum Sieden erhitzt und der Niederschlag noch heiss abfiltrirt.

Gefunden 0.3059 g WO_3 , während bei den Versuchen No. 1—4 die Menge 0.3247—0.3256 g, also fast 2 cg mehr, betrug.

Häufig ist es erforderlich, wolframhaltige Substanzen zunächst durch Schmelzen mit Natriumcarbonat aufzuschliessen und nach dem Auslaugen der Schmelze mit Wasser im Filtrate vom unlöslichen Rückstande die Wolframsäure abzuscheiden. Erfahrungsgemäss ist es aber schwer, aus derartigen Lösungen, die neben Natriumwolframat viel Natriumcarbonat enthalten, die Wolframsäure durch Abdampfen mit Säure vollständig abzuscheiden; da man in Folge des Entweichens von Kohlendioxyd die Lösung der Schmelze nur allmählich mit Säure (Salz-, Salpeter- oder Schwefel-Säure) im Ueberschuss versetzen kann (bei zu raschem Zusatz der Säure wären Verluste durch Verspitzten nur schwer zu vermeiden), liegen alle Bedingungen zur Bildung von Metawolframsäure vor; diese Letztere lässt sich aber durch einmaliges Eindampfen zur Trockne nicht vollständig in die unlösliche Modification überführen, sodass das Filtrat von der ausgeschiedenen Wolframsäure fast regelmässig noch wolframbaltig ist.

Am besten kommt man noch zum Ziele, wenn man mit überschüssiger Schwefelsäure eindampft und schliesslich erhitzt, bis weisse Schwefelsäuredämpfe entweichen; ganz kleine Mengen von Meta-

Wolframsäure können aber mitunter auch hier noch in Lösung bleiben¹⁾. Genaue Ergebnisse erhält man zwar im vorliegenden Falle, wenn die Wolframsäure nach dem Verfahren von Berzelius durch Mercuronitrat abgeschieden wird, immerhin ist aber das Glühen des Mercurwolframats keine angenehme Operation, und es verlohnte sich daher die Mühe, zu prüfen, ob im vorliegenden Falle die Fällung mit Benzidin zum Ziele führt.

6. 1.6557 g Natriumparawolframat wurden im Platintiegel zum Schmelzen erhitzt; der Glühverlust betrug 0.2293 g, entsprechend 13.85 pCt. Wasser (berechnet für $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 + 28\text{aq}$ 14.01 pCt); der Rückstand²⁾ wurde im Platintiegel mit überschüssiger Soda geschmolzen und die Lösung der Schmelze mit Methylorange und darauf bis zum Eintritt rosenrother Färbung tropfenweise mit Salzsäure versetzt; nach einem weiteren Zusatz von 10 cem ¹₁₀-n. Schwefelsäure erfolgte endlich die Fällung mit überschüssigem Benzidinchlorhydrat (80 cem) bei Zimmertemperatur.

Es zeigte sich, dass das Benzidinwolframat die Hauptmenge des Farbstoffes (der Dimethylamidoazobenzolsulfosäure) mit niederreißt und der Niederschlag in Folge dessen röthlich gefärbt erscheint, was aber die Ergebnisse nicht beeinflusst.

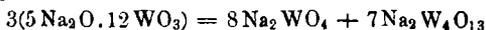
Durch Veraschen des 10 Minuten nach der Fällung abfiltrirten Niederschlags wurden gefunden 1.280 g oder 77.36 pCt. WO_3 (ber. für $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 + 28\text{aq}$ 77.36 pCt. WO_3).

Durch Benzidinchlorhydrat lässt sich also im vorliegenden Falle die Wolframsäure ohne weitere Vorsichtsmaassregeln quantitativ zur Abscheidung bringen, und zwar in wesentlich kürzerer Zeit als nach dem früheren Verfahren.

Um weiter zu prüfen, ob sich die Fällung der Wolframsäure als Benzidinwolframat vielleicht auch zur Analyse von Wolframstahl, Ferrowolfram u. dergl. eignet, wurden einige Versuche, betreffend die Wolframbestimmung, bei Anwesenheit von Eisensalzen ausgeführt.

¹⁾ Wie ich bereits früher (Journ. für prakt. Chem. [2] 27, 57 [1883]) angegeben habe, kann man auf folgendem Wege zu brauchbaren Ergebnissen gelangen: Nachdem das Natriumcarbonat in der Lösung der Schmelze durch vorsichtigen Zusatz überschüssiger Salzsäure zersetzt ist, erwärmt man zur Entfernung der Kohlensäure bis zum Sieden, fügt darauf zur Zersetzung des gebildeten Natriumwolframates Ammoniak im Ueberschuss hinzu und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand wird dann 1—2 Mal mit Königswasser eingedampft und die ausgeschiedene Wolframsäure längere Zeit mit verdünnter Salpetersäure ausgewaschen.

²⁾ $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3$ zerfällt durch Schmelzen in ein Gemisch von Na_2WO_4 und $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$:



(vergl. die Arbeit des Verf., Journ. für prakt. Chem. [2] 27, 73 [1883]).

Da Ferrisalze (insbesondere Eisenchlorid) auf Benzidinsalze oxydierend einwirken¹⁾, so darf dabei das Eisen nur als Ferrosalz vorliegen.

7. 10 g käufliches Eisenchlorür wurden in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure gelöst, die Lösung mit etwas Schwefelwasserstoffwasser erwärmt und von einer kleinen Menge ungelösten Rückstands abfiltrirt. Das Filtrat wurde mit 25 ccm der Parawolframatlösung, sowie 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure versetzt und darauf die Fällung mit überschüssigem Benzidinchlorhydrat vorgenommen.

Erhalten wurden in guter Uebereinstimmung mit den unter 1. bis 4. mitgetheilten Befunden 0.3247 g WO_3 oder 73.31 pCt.

8. Bei einer Wiederholung des Versuchs 7 wurden ferner 0.3248 g oder 77.33 pCt. WO_3 gefunden.

Bei Gegenwart von Ferrosalzen lässt sich demnach Wolframsäure durch Benzidinchlorhydrat quantitativ abscheiden.

Allzu grosse Mengen freier Säure dürfen indessen bei Anwendung des beschriebenen Verfahrens nicht anwesend sein.

Als z. B. eine Eisenchloridlösung mit einem Gehalte von etwa 2 g Eisen durch Schwefelwasserstoff reducirt, darauf mit 25 ccm Parawolframatlösung sowie 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure versetzt und die Wolframsäure durch Benzidinlösung abgeschieden wurde, ohne dass vorher eine Neutralisation der bei der Reduction entstandenen freien Salzsäure erfolgt war, ergab sich der Wolframsäuregehalt nicht zu 0.3247 g wie unter 7., sondern nur zu 0.3183 g.

Man hat also [ebenso wie bei der Fällung der Schwefelsäure als Benzidinsulfat] darauf zu achten, dass nicht erheblichere Mengen freier Säure vorliegen.

Die oxydierende Einwirkung von Eisenchlorid auf Benzidinlösung lässt sich dadurch aufheben²⁾, dass man Weinsäure oder Citronensäure [bezw. deren Salze] in genügender Menge zusetzt. Als indessen versucht wurde, die Wolframsäurebestimmung bei Anwesenheit von Eisenchlorid unter Zusatz von Tartrat bezw. Citronensäure durchzuführen, fielen die Ergebnisse wesentlich zu niedrig aus.

Da die Versuche 7. und 8. gezeigt hatten, dass es möglich ist, Wolframsäure bei Anwesenheit von Ferrosalzen durch Benzidinchlorhydrat quantitativ abzuscheiden, so wurde nunmehr dazu übergegangen, die Wolframbestimmung im Wolframstahl vorzunehmen.

10. 5.1045 g Wolframstahl wurden in 50 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.12) bei Luftabschluss in der Wärme gelöst und zwar in dem einfachen Apparate, wie er von R. Jahoda³⁾ für die Titerstellung des Permanganats mit Eisendraht beschrieben worden ist.

¹⁾ Versetzt man Benzidinchlorhydratlösung mit Eisenchlorid, so färbt sich die Flüssigkeit alsbald grün, dann blau und schliesslich tief rothbraun bis schwarz.

²⁾ Vergl. Chem. Ind. 28, 9 [1905].

³⁾ Zeitschr. für angew. Chem. 1889, 87.

Dabei blieb ein schwerer schwarzer Rückstand (R) ungelöst zurück. Im Filtrate von R entstand nach dem Neutralisiren der überschüssigen Säure durch Benzidinlösung kein Niederschlag, auch nicht nach längerem Stehen bei niedriger Temperatur. Wolfram war demnach nicht in Lösung gegangen und musste sich daher vollständig im Rückstande R befinden. Zur Controlle wurden zum klaren, mit Benzidinlösung versetzten Filtrate einige Tropfen Parawolframatlösung zugesetzt, worauf sofort ein Niederschlag von Benzidinwolframat entstand.

Soweit mir bekannt, ist bisher in der Literatur noch nicht angegeben, dass beim Lösen von Wolframstahl in Salzsäure oder in verdünnter Schwefelsäure bei Luftabschluss alles Wolfram als Metall ungelöst zurückbleibt.

Als der ausgewaschene, noch feuchte Rückstand R auf dem Filter einige Zeit der Einwirkung des Luftsauerstoffs ausgesetzt war, fand Oxydation des feinertheilten schwarzen Wolframs unter Bildung von graugelb gefärbtem Wolframsäurehydrat statt. Da Wolframsäurehydrat beim Auswaschen mit reinem Wasser stets trübe durch das Filter läuft und die Oxydation des Wolframs zum Theil schon während des Abfiltrirens eintritt, so verwendet man zum Auswaschen des Rückstandes R zweckmässig ebenfalls die verdünnte Lösung von Benzidinchlorhydrat.

Der ausgewaschene Rückstand R lieferte beim Veraschen 0.0935 g rohes eisenhaltiges Wolframtrioxyd; durch Schmelzen desselben mit Soda im Platintiegel, Auslaugen der Schmelze mit Wasser, Abfiltriren des Eisenoxyds, Versetzen des Filtrats mit Methylorange (als Indicator) und Salzsäure bis zur Rothfärbung und Fällern mit Benzidinchlorhydrat (nach Zusatz von 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure) wurden 0.0791 g reines Wolframtrioxyd erhalten, entsprechend 0.06273 g oder 1.25 pCt. Wolfram.

11. Bei einem zweiten Versuche wurden 5 g Wolframstahl in 100 ccm verdünnter Schwefelsäure (spec. Gew. 1.17) in der Wärme bei Luftabschluss gelöst.

Das Gewicht des aus dem unlöslichen Rückstand durch Glühen erhaltenen, rohen, eisenhaltigen Wolframtrioxyds betrug 0.0827 g, daraus wurden in gleicher Weise wie oben beschrieben 0.0743 g reines Trioxyd erhalten, oder 0.05892 g bezw. 1.20 pCt. Wolfram.

Also sowohl beim Lösen in Salzsäure als auch in verdünnter Schwefelsäure bleibt das Wolfram ungelöst als Metallpulver zurück. Das Lösen des Wolframstahls in der Säure erfolgte leicht und schnell.

Berechnet man direct aus dem unreinen, durch Glühen des Rückstandes (R) erhaltenen Trioxyds den Wolframgehalt, so entsprechen 0.0935 g WO_3 (Versuch 10) 0.07415 g oder 1.45 pCt., ferner 0.0827 g WO_3 (Versuch 11) 0.06558 g oder 1.31 pCt. Wolfram.

Als ferner 12.5 g des Wolframstahls bei Luftabschluss in verdünnter Schwefelsäure gelöst wurden, betrug das Gewicht des veraschten Rückstandes (R) 0.2168 g, entsprechend 0.1719 g oder 1.37 pCt. Wolfram.

In der untersuchten Probe von Wolframstahl wurde der Wolframgehalt nach dem bisher üblichen Verfahren zu 1.11 pCt. ermittelt,

während derselbe bei den Versuchen 10 und 11 zu 1.25 bzw. 1.20 gefunden wurde. Die Untersuchung soll weiter fortgesetzt und darüber an anderer Stelle eingehend berichtet werden. Ich erachte die Versuche betreffend die Wolframbestimmung im Wolframstahl noch nicht als abgeschlossen, weil das Verfahren bisher nur an einer Probe von Wolframstahl geprüft worden ist.

Eine Lösung von Dinatriumphosphat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$) liefert mit Benzidinchlorhydrat einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Benzidinphosphat; eine verdünnte Lösung von Mononatriumphosphat bleibt dagegen auf Zusatz von Benzidinlösung klar.

Ganz analog verhalten sich Di- und Mono-Natriumarsenat gegen Benzidinchlorhydrat.

Es erscheint also nicht von vornherein als ausgeschlossen, dass sich Wolframsäure von Phosphorsäure und Arsensäure durch Fällung mit Benzidinchlorhydrat trennen lässt, und ich bin mit diesbezüglichen Versuchen beschäftigt.

Charlottenburg, Februar 1905.

127. Hugo Kauffmann und Alfred Beisswenger: Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols.

[VII. Mittheilung.]

(Eingegangen am 6. Februar 1905.)

Um die Aufgabe gewisser Chromophore bei dem Zustandekommen der Fluorescenz zu erforschen, haben wir nachfolgende Arbeit schon vor längerer Zeit in Angriff genommen. Da inzwischen von Klages einige der von uns hergestellten Verbindungen vor kurzem in diesen »Berichten«¹⁾ beschrieben worden sind, so sehen wir uns gezwungen, unsere Resultate vor dem vollständigen Abschluss derselben zu veröffentlichen. Wir verzögerten die Publication nur noch so lange, bis wenigstens von einigen dieser Stoffe die magnetische Molekularrotation gemessen war²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 37, 3996 [1904].

²⁾ Die Mittel zur Beschaffung des dazugehörigen Apparates wurden mir von der Jubiläumstiftung für die deutsche Industrie zur Verfügung gestellt, und ich spreche dafür dem Curatorium auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus. Der elektromagnetische Theil des Apparates wurde von Hartmann und Braun, der optische von Schmidt und Haensch in tadelloser Weise gebaut.