

## Beitrag zur Trennung des Wolframs von Antimon, Arsen und Eisen, nebst Analyse eines sogenannten Pseudometeoriten.

Von Albert Cobenzl.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Professor v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 31. März 1881.)

Im vorigen Jahre erhielt ich von Herrn Dr. Aristides Březina ein, äusserlich den Eisenmeteoriten nicht unähnliches, bei Čista, Pilsener Kreis, Böhmen, im Jahre 1879 aufgefundenes Stück Metall zur Analyse. Da dessen Fall nicht beobachtet wurde und dasselbe bei genauerer Untersuchung in physikalischer und chemischer Beziehung sich von den bisher bekannten authentischen Eisenmeteoriten verschieden zeigte, so wurde es nach Dr. Březina's Vorschlag Pseudometeorit genannt.

Von den hauptsächlichsten Eigenschaften, wodurch sich dieses Fundstück von authentischen Eisenmeteoriten unterscheidet, sind nach Dr. Březina's Beobachtungen folgende hervorzuheben.

„Ersteres ist spröde, mit dem Hammer sind leicht Stücke abzuschlagen, ebenso lässt sich dasselbe leicht zu Pulver zerreiben, letztere sind zähe, das Abschlagen von Stücken ist fast unmöglich.

Es hat eine feinkörnige, verworren krystallinische Structur, welche sich durch das schimmernde Aussehen des frischen Bruches und die feine Moirirung einer polirten und mit Salpetersäure geätzten Schnittfläche documentirt; Meteoreisen haben einen hakigen Bruch.

Ferner hat dasselbe eine blasige Beschaffenheit, welche im Innern und an der Oberfläche vielfach zu sehen ist, rundliche Löcher an der Oberfläche sind nicht, wie bei Meteoreisen nach aussen verflacht, so dass ihr allfälliger Inhalt leicht herausfallen kann, sondern sind nur so weit geöffnet, dass der zurtückbleibende

Theil  $\frac{3}{4}$  oder  $\frac{4}{5}$  einer Vollkugel darstellt, somit noch zusammen- greifende Ränder besitzt. Zuweilen sind solche Hohlräume mit einer gleichgeformten dünnen Schale ausgelegt, welche meist an irgend einer Stelle durchlöchert ist, ein Verhalten, wie es an blasigen Hüttenproducten häufig beobachtet wird.

Die Farbe ist violettgrau — nach Raddes internationaler Farbenscala 40·0 — im Gegensatze zu dem neutralgrau der Eisenmeteoriten.

Eine vorgenommene qualitative Analyse ergab als Haupt- menge Eisen, Wolfram, Antimon und Arsen neben wenig Wasser und unlöslichen Silicaten (Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Mag- nesia) Kohlenstoff und Schwefel. Ausserdem konnten noch geringe Spuren von Wismuth und Zinn nachgewiesen werden.

In Betreff der quantitativen Analyse zeigten sich behufs der Trennung der ersten vier Bestandtheile grosse Schwierigkeiten, da hierüber keine Angaben in der Literatur zu finden sind. <sup>1</sup>

Rose in seinem Lehrbuche der quantitativen Analyse <sup>2</sup> er- wähnt, dass die Trennung des Wolframs von den Metallen, deren Schwefelverbindungen in Schwefelammonium löslich sind, mit Ausnahme des Zinnes, mit grossen Schwierigkeiten verbunden sei, ohne jedoch irgend welche nähere Angaben hierüber zu machen. Ferner ist im Lehrbuche der anorganischen Chemie von Dr. Julius Otto in Betreff des Wolframs gesagt, dass die Abscheidung durch Zersetzung der Salze mit Salpetersäure kein genaues Resultat gebe, dass, namentlich wenn Alkalisalze vorhanden sind, viel Wolfram als Metawolframsäure in Lösung bleibe. Auch die Fällung der Wolframsäure durch Quecksilberoxydulsalz sei nicht gut, weil der Niederschlag sehr voluminös auftritt und durch's Filter geht. Eine Trennungsmethode aber, bei der Antimon und Arsen ebenfalls berücksichtigt wären, ist auch hier nicht angegeben.

---

<sup>1</sup> Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, Annalen der Chemie von Justus Liebig; Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie; Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft; Anleitung zur quantita- tiven chemischen Analyse von Dr. C. R. Fresenius; Titrimethode nach Friedrich Mohr; Lehrbuch der Chemie von H. E. Roseoë und C. Schor- lemmer; Quantitative Analyse von Dr. A. Classen

<sup>2</sup> Letzte, von Finkener besorgte Auflage.

Ich war daher genöthigt, eine Art der Bestimmung aufzufinden, womit man befriedigende Resultate erzielen kann.

Nach einer Reihe von Versuchen ist es mir gelungen, ein Verfahren zu finden, das Wolfram als Wolframsäure derart mittelst Salpetersäure abzuscheiden, dass einerseits die abfiltrirte Lösung kein Wolfram, andererseits die ausgeschiedene Säure keine fremden Beimengungen ausser den unlöslichen Silicaten und der Kieselsäure enthält. Ich habe mich in den einzelnen Fällen in der unten angegebenen Weise überzeugt, dass letzteres wirklich der Fall war, und glaube auch, dass die Übereinstimmung der Zahlen für das Wolfram und Arsen und das Gesamtergebnis genügenden Nachweis liefert, dass die Trennung gelungen war.

Das analytische Verfahren, welches angewendet wurde, bestand in Folgendem:

Der äusserst fein gepulverte und durch feine Leinwand gesiebte Pseudometeorit wurde in einem Kölbchen mit concentrirter Salpetersäure übergossen und unter zeitweiligem Zusatz von Salzsäure auf dem Wasserbade bis zur Aufschliessung erwärmt. Nach 5 bis 6 Tagen war ausser der rein gelben Wolframsäure kein dunkel gefärbtes Pulver mehr zu sehen.

Die Lösung sammt der Wolframsäure wurde nun in eine Schale gebracht und auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft, der staubig-trockne Rückstand mit ganz verdünnter Salpetersäure wieder aufgenommen und nochmals zur Trockne gebracht. Diese Operation wiederholte ich dreimal und nahm erst dann den Rückstand mit sehr verdünnter Salpetersäure unter Zusatz von etwas Weinsäure auf, erwärmte die Lösung auf dem Wasserbade bis 100°, filtrirte, wusch hierauf die zurückgebliebene Wolframsäure unter Decantation mehrmals mit angesäuertem siedendem Wasser und brachte dieselbe dann zuletzt auf das Filter.<sup>1</sup>

Auf dem Filter hat man nun das gesammte Wolfram neben den durch Säuren nicht aufschliessbaren Silicaten und Kiesel-

---

<sup>1</sup> Es ist besonders darauf zu achten, dass das zum Auswaschen dienende Wasser siedend und nur mit einer geringen Menge Salpetersäure versetzt sei, damit einerseits nicht etwas Wolframsäure mechanisch durch's Filter gehe, andererseits nicht etwas davon durch zu grossen Salpetersäurezusatz aufgelöst werde.

säure, im Filtrat befinden sich alle anderen Metalle nebst Thonerde und Kalk.

Die Wolframsäure wurde auf dem Filter mit sehr verdünntem Ammoniak behandelt, wobei sie sich löste und die Silicate neben Kieselsäure zurückblieben. Bei Anwendung von concentrirtem Ammoniak würde sich letztere theilweise lösen. Die ammoniakalische Lösung wurde nun in einem gewogenen Porzellantiegel zur Trockne gebracht, geglüht und die rein strohgelbe Säure gewogen.

Die auf dem Filter zurückgebliebenen Silicate habe ich getrocknet, geglüht und gewogen, und darauf nach der gewöhnlichen Methode durch Aufschliessen mit kohlensaurem Natronkali analysirt.

Das nach dem Abscheiden der Wolframsäure erhaltene Filtrat übersättigte ich mit gelbem Schwefelammonium, wobei Schwefeleisen und Thonerde niederfiel, Arsen, Antimon und Kalk hingegen in Lösung blieben. Das Eisen wurde nach bekannter Art von der Thonerde getrennt. Die Schwefelammoniumlösung ward mit Salzsäure angesäuert, die ausgeschiedenen Schwefelverbindungen des Arsens und Antimons oxydirt, das Arsen als pyroarsensaure Magnesia, das Antimon als antimonsaures Antimonoxyd bestimmt. Den Kalk bestimmte ich durch Überführung des gefällten oxalsauren in Calciumoxyd und Wägen desselben.

Der Schwefel wurde nach Abscheidung des Wolframs als schwefelsaurer Baryt gewogen.

Die Kohlenstoffbestimmung wurde zugleich mit der des Wassers durch Glühen des Pulvers in einem Schiffchen im Sauerstoffstrom mit vorgelegtem Chlorcalciumrohr und Kaliapparate bewerkstelligt.

Durch Reduction der vorhandenen Oxyde im Wasserstoffstrom ward der Sauerstoffgehalt bestimmt.

Das von mir analysirte Stück besass folgende Zusammensetzung:

- I. 1.5662 Gramm Substanz gaben 0.4993 Wolframräure; 0.0260 Silicate; 1.2611 Eisenoxyd; 0.0094 Thonerde; 0.1680 pyroarsensaure Magnesia; 0.1947 antimonsaures Antimonoxyd und 0.0058 Kalk.

- II. 4.9790 Gramm Substanz gaben 1.5941 Wolframsäure; 0.0677 Silicate und 0.0193 schwefelsauren Baryt.
- III. 0.5993 Gramm Substanz gaben 0.0033 Kohlensäure; 0.0048 Wasser und 0.0615 pyroarsensaures Magnesia.
- IV. 10.5313 Gramm Substanz gaben 0.0406 schwefelsauren Baryt.
- V. 1.3557 Gramm Substanz gaben 0.0146 Wasser, nach Abrechnung des Wassergehaltes 0.0040 Wasser; 0.0123 Thonerde und 0.0072 Kalk.
- VI. 0.5084 Gramm Substanz gaben 0.1630 Wolframsäure; 0.0040 Kohlensäure und 0.0039 Wasser.

In 100 Theilen:

Bestandtheile	I	II	III	IV	V	VI	Mittel
Eisen . . . . .	56.37	—	55.77	—	—	—	56.07
Wolfram . . . . .	25.32	25.40	—	—	—	25.44	25.39
Antimon . . . . .	9.85	—	—	—	—	—	9.85
Arsen . . . . .	5.19	—	4.97	—	—	—	5.08
Silicate . . . . .	1.66	1.35	—	—	—	—	1.55
Wasser . . . . .	—	—	0.80	—	—	0.76	0.78
Thonerde . . . . .	0.60	—	—	—	0.91 <sup>1</sup>	—	0.60
Kalk . . . . .	0.37	—	—	—	0.53 <sup>1</sup>	—	0.37
Sauerstoff . . . . .	—	—	—	—	0.28	—	0.28
Kohlenstoff . . . . .	—	—	0.15	—	—	0.21	0.18
Schwefel . . . . .	—	0.053	—	0.053	—	—	0.053

Procentische Zusammensetzung der Silicate:

Kieselsäure . . . . .	41.2
Thonerde . . . . .	26.8
Eisenoxyd . . . . .	18.0
Kalk . . . . .	14.0.

Zur Bestimmung des Eisens und der Thonerde neben Kalk ist es jedoch am vortheilhaftesten das Pulver mit kohlensaurem

<sup>1</sup> Gesamtmenge, erhalten durch Aufschliessen mit kohlensaurem Natron und Salpeter.

Natron und Salpeter aufzuschliessen, indem hierbei dasselbe mit der gesammten Thonerde und Kalk ungelöst bleibt, während alle anderen Elemente vollständig in Lösung gehen.

Zuletzt habe ich noch zu bemerken, wie ich mich von der Reinheit der Niederschläge überzeugt habe.

Das gewogene Wolframtrioxyd wurde mit kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen, die Schmelze löste sich in Wasser vollkommen klar ohne Rückstand; Eisen war somit nicht beigemischt.

Das Eisenoxyd wurde ebenfalls mit kohlensaurem Alkali geschmolzen, das hierbei zurückgebliebene Oxyd nochmals gewogen. Die Übereinstimmung der beiden Wägungen zeigte die Reinheit desselben. Die wässrige Lösung der Schmelze gab mit Salzsäure und Zink nicht die charakteristische blaue Färbung, auch mit Schwefelwasserstoff ward nach dem Ansäuern keine Fällung beobachtet.

Auch die pyroarsensaure Magnesia und das antimonsaure Antimonoxyd, auf die gleiche Art wie das Eisenoxyd behandelt, erwiesen sich als vollkommen rein und frei von Wolfram.

Da nun die Niederschläge frei von fremden Beimengungen waren, und die einzelnen Bestimmungen mit einander gut übereinstimmen, so glaube ich, dass man die Trennungsmethode mit Salpetersäure unter den oben angegebenen Bedingungen dort mit gutem Erfolg anwenden kann, wo es sich um die Scheidung des Eisens, Arsens und Antimons von Wolfram handelt.

Die Angabe Otto's, dass bei der Behandlung mit Salpetersäure viel Wolfram als Metawolframsäure gelöst bleibt, ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, dass die ursprüngliche Lösung nur einmal oder wenigstens nicht genügend oft zur Trockne gebracht und daher die gebildete Metawolframsäure nicht vollständig zersetzt wurde. Dass die Überführung von metawolframsauren Salzen durch Säuren in der Kochhitze in unlösliches Wolframtrioxyd vollständig gelinge, findet sich übrigens schon in Roscoë-Schorlemmer's Lehrbuch (1879) erwähnt.

Was nun den Pseudometeorit selbst betrifft, so geht aus der physikalischen und chemischen Untersuchung mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit hervor, dass derselbe kein wirklicher Eisenmeteorit ist, sondern ein Hüttenproduct, wie solche

zur Zeit, als man Wolfram technisch zu verwenden begann, vielfach hergestellt wurden.

Zum Schlusse möge noch sein specifisches Gewicht und seine Hauptbestandtheile neben denen der wirklichen Eisenmeteoriten, zum weiteren Beweis für das oben Gesagte zusammengestellt sein:

Eisenmeteore im Mittel <sup>1</sup>	Pseudometeorit
Eisen . . . . . 81—98 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	Eisen . . . . . 56·4
Nickel . . . . . 3—17	Wolfram . . . . 25·3
Phosphor . . . . . 0—1	Antimon . . . . . 9·9
Cobalt . . . . . 0—2·6	Arsen . . . . . 5·1
Spec. Gewicht . . 6·6—7·9	Im Stück . . . . 8·854
	„ Pulver . . . . 8·8993.

---

<sup>1</sup> Nur ein Meteorit, der bei Octibeha Co. Mississippi gefunden, dessen Fall übrigens nicht beobachtet wurde, zeigte bei der Analyse einen Procentgehalt von 37·7 Eisen und 59·7 Nickel.