

Trennung des Zinnoxydes von Wolframsäure.

Von **Eduard Donath** und **Franz Müllner**.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Bergakademie in Leoben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. December 1887.)

Gegenwärtig, wo wolframhaltige Bronzen und verschiedene andere zinn- und wolframhaltige Legirungen¹ erzeugt und mannigfach verwendet werden, kommt der Analytiker häufiger als früher in die Lage, eine Trennung obiger beiden Körper durchzuführen, und dies war auch die Veranlassung, dass wir nach einem sicheren und rascher ausführbaren Verfahren für diesen Zweck suchten, da die bisher angegebenen Methoden entweder keine ganz zuverlässigen Resultate lieferten, oder etwas umständlich in der Durchführung waren.

Die von uns im Folgenden beschriebene Methode, welche wir an Mischungen bekannter Zusammensetzung aus Zinnoxyd (dargestellt aus reinem Zinn durch Behandeln mit Salpetersäure und Glühen des Zinnsäurehydrats) und Wolframsäure (dargestellt aus Natriumwolframat durch Zersetzung mit Salzsäure) geprüft haben, beruht darauf, dass Zinnoxyd beim Glühen mit feinst vertheiltem Zink zu einem Schwamm von metallischem Zinn reducirt wird, der sich später leicht in heisser verdünnter Salzsäure löst, während Wolframsäure bei dieser Behandlung blos zu blauem Wolframoxyd reducirt wird, welches leicht durch Oxydation in die in Salzsäure unlösliche Wolframsäure übergeht. Das Zink kann zu diesem Zwecke entweder in Form von Zinkstaub, Zinkpulver oder auch feinst gefeiltem Zink angewendet werden. Zinkstaub wirkt am energischsten, doch enthält er stets bekanntlich geringe Mengen von Eisen und namentlich Blei und Cadmium, welche letztere die Genauigkeit der Resultate immerhin beeinflussen können. Empfehlenswerther ist deshalb

¹ Die Firma Biermann in Hannover erzeugt namentlich für metallurgische Zwecke grössere Quantitäten der mannigfachsten Wolframlegirungen.

das als *Zincum pulv. purris.* käufliche Präparat, von dessen völliger Reinheit man sich jedoch immer vorher überzeugen muss, da wir unter anderem auch schon nicht unbeträchtliche Mengen von Zinn in einem solchen Präparate gefunden haben. Durch Feilen von chemisch reinem Stangen-zink mittelst einer harten und sehr feinen Feile und Ausziehen des Feilpulvers mittelst eines kräftigen Magneten, bis eine Probe bei entsprechender Prüfung keine Reaction auf Eisen zeigt, erhält man ebenfalls ein ganz brauchbares Material zur Durchführung der Reduction.

Die Trennung der in Rede stehenden Körper wird nun in folgender Weise ausgeführt. Das geglühte und gewogene Gemisch von Zinnoxid und Wolframsäure, wie es in der Regel bei der Analyse solcher Legirungen durch Zersetzung mit Salpetersäure erhalten wird, wird in einer Achatschale mit dem doppelten Volum von Zinkstaub, Zinkpulver oder Zinkfeile zerrieben und unter Nachspülen mit letzterem in einen kleinen Porzellantiegel gebracht. Bei Anwendung von Zinkstaub genügt schon eine einfache Mischung im Tiegel selbst; bei Zinkpulver oder Feile muss die Mischung in der Achatschale sorgfältigst gerieben werden. Der bedeckte Tiegel wird nun durch eine Viertelstunde stark geglüht; nach dem Abkühlen bringt man den schwammigen Inhalt in ein Becherglas, übergiesst hier mit mässig verdünnter Salzsäure (1 Theil Säure, 2 Theile Wasser), spült mit dieser Säure auch die am Tiegel haftenden Reste heraus und erhält die Flüssigkeit im Kochen bis keine Wasserstoffentwicklung mehr zu beobachten und demnach alles Zinn vollständig gelöst ist. Die Flüssigkeit wird nun etwas abkühlen gelassen und vorsichtig gepulvertes Kaliumchlorat eingetragen bis das blaue Wolframoxyd zu gelber Wolframsäure oxydirt ist und die Flüssigkeit absolut nicht mehr blau gefärbt erscheint.¹ Die nun mit dem mindestens anderthalbfachen Volum Wasser verdünnte Flüssigkeit wird 24 Stunden stehen gelassen, die ausgeschiedene Wolframsäure abfiltrirt, zuerst mit, mit Salpetersäure angesäuertem Wasser und schliesslich mit einer verdünnten heissen Lösung von Ammoniumnitrat gewaschen, da beim Waschen mit Wasser allein stets trübe Filtrate erhalten werden.

¹ Die blaue Farbe der Lösung rührt jedenfalls nur von äusserst fein suspendirtem blauen Wolframoxyd her.

Schliesslich wird der getrocknete Niederschlag geglüht und die Wolframsäure gewogen. Man kann sich damit begnügen das Zinnoxyd aus der Differenz beider Körper zu rechnen. Zur directen Bestimmung desselben braucht man blos im Filtrat durch Schwefelwasserstoff in der Kälte das Zinn als Sulfid zu fällen, um letzteres durch anhaltendes Glühen bei Luftzutritt, allenfalls unter Zuhilfenahme von salpetersaurem Ammoniak, in Zinnoxyd überzuführen. Diese directe Bestimmung des Zinns in der angegebenen Weise kann jedoch nur dann erfolgen, wenn man sich zur Reduction nicht des Zinkstaubes bedient hat, da sonst der Cadmiumgehalt des letzteren die Resultate beeinflusst.

Folgende erhaltene Resultate mögen als Belege für die Genauigkeit der beschriebenen Methode dienen.

	Angewendet:	Erhalten:
I.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{W O}_3 : 0.4654 \\ \text{S n O}_2 : 0.5041 \end{array} \right.$	$\text{W O}_3 : 0.4706$
II.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{W O}_3 : 0.5943 \\ \text{S n O}_2 : 0.7003 \end{array} \right.$	$\text{W O}_3 : 0.5959$
III.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{W O}_3 : 0.5622 \\ \text{S n O}_2 : 0.6475 \end{array} \right.$	$\text{W O}_3 : 0.5585$
IV.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{W O}_3 : 0.0449 \\ \text{S n O}_2 : 1.1891 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} \text{W O}_3 : 0.0431 \\ \text{S n O}_2 : 1.1912 \end{array}$
V.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{W O}_3 : 0.8355 \\ \text{S n O}_2 : 0.0978 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} \text{W O}_3 : 0.8307 \\ \text{S n O}_2 : 0.0970 \end{array}$

In den zwei ersten Fällen wurde zur Reduction Zinkstaub, in den letzteren chemisch reine Zinkfeile angewendet. Die höheren Resultate der ersteren Fälle sind durch den Bleigehalt des Zinkstaubes, der mit der Wolframsäure zur Wägung gelangt, bedingt; im Allgemeinen findet man sogar unbeträchtlich weniger Wolframsäure als angewendet wurde. Dies rührt davon her, dass man wegen der Flüchtigkeit des Zinnchlorides die Flüssigkeit nicht wie es nothwendig wäre, vollständig zur Trockne eindampfen darf. Lässt man jedoch dieselbe längere Zeit, z. B. 2 Tage stehen, so scheiden sich auch die letzten Spuren von Wolframsäure ab und man wird in diesem Falle auch genauere Resultate erhalten.