

Die Bestimmung und die Trennung seltener Metalle von anderen Metallen

VII. Mitteilung

Die Bestimmung von Wolframverbindungen und des metallischen Wolframs durch Destillation im Tetrachlorkohlenstoff-Luftstrom

Von

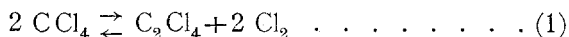
Ludwig Moser und Karl Schmidt

(Mit 2 Textfiguren)

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Mai 1926)

Der Gedanke, den Dampf von Tetrachlorkohlenstoff und seine thermischen Dissoziationsprodukte in der quantitativen Analyse zu verwenden, rührt von Jannasch¹ her, der Phosphate, ferner Verbindungen des Wolframs, Molybdäns und Vanadins auf diese Weise bei Rotglut in die Chloride oder Oxychloride überführte. Nach anfänglichen, ungünstig verlaufenen Versuchen, bei denen ein Gemisch von CCl_4 -Chlor angewendet wurde, arbeiten Jannasch und seine Schüler später nur mehr mit CCl_4 - CO_2 oder mit ersterem allein. Der thermische Zerfall des Tetrachlorkohlenstoffes verläuft dabei nach Jannasch und anderen Beobachtern hauptsächlich nach folgenden zwei Gleichungen:



Die ungünstigen Erfahrungen, die Jannasch mit dem zuerst benützten Gemisch von CCl_4 -Dampf und Cl_2 gemacht hatte, führten ihn zu der irrigen Auffassung, daß die quantitative Zersetzung der Oxyde von der pyrogenen Aufspaltung des CCl_4 im Sinne der obigen Gleichungen unabhängig sei, so daß die gewünschte Reaktion bloß dem Tetrachlorkohlenstoff zuzuschreiben sei, nicht aber dem gleichzeitig frei gewordenen Chlor. Durch die ständige Zuführung von Chlor wurde die Konzentration eines Gleichgewichtsfaktors, des Chlors, wesentlich erhöht, was nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges notwendig zu einem Rückgang der Dissoziation, also zur

¹ I. f. prakt. Ch., [2], 78 (1908), 21, 80 (1909), 127, 88 (1913), 129, 97 (1918), 93, 141, 154.

Bildung von Tetrachlorkohlenstoff führen mußte. Aus dieser Überlegung ergibt sich, daß Jannasch bessere Ergebnisse erhalten mußte, wenn er ohne Chlorbeimengung arbeitete, was auch durch seine Versuche durchaus bestätigt wird, es folgt aber weiter noch, daß durch eine Störung des Gleichgewichtes im entgegengesetzten Sinne wie oben, die Wirkung des Tetrachlorkohlenstoffes noch verbessert werden könne, wenn man für einen rascheren Zerfall desselben sorgte: Dies geschieht am einfachsten durch gleichzeitiges Zumischen von Luft, also durch Arbeiten im CCl_4 -Luftstrom. Durch die so erfolgende Oxydation des CCl_4 (möglicherweise auch des C_2Cl_4 und C_2Cl_6) ist mehr Chlor im Entstehungszustande vorhanden und eben dieses ist es, dem der CCl_4 seine besondere thermische Wirkung verdankt.

I. Die Apparatur.

Die von uns für diese und andere quantitative Bestimmungen im Tetrachlorkohlenstoff-Luftstrom verwendete Apparatur ist wesentlich einfacher, als die von Jannasch benützten kostspieligen Quarzröhren mit Schliften. Unsere Vorrichtung bestand im wesentlichen aus dem Vergaser, dem Verbrennungsrohr samt Vorlage und dem Ofen.

Als Destillationsrohr wurde ein Jenaer Glasrohr von 72 *cm* Länge, von dem ein 30 *cm* langes Stück im Winkel von 60° abgebogen war (seine l. W. betrug 1·2 *cm*) verwendet; der größte Teil der Biegung tauchte in einen als Vorlage dienenden offenen Erlenmeyerkolben. Das Rohr war in einem kleinen Verbrennungsofen mit sieben Bunsenbrennern gelagert und wurde während der Versuchsdauer mit Tonkacheln bedeckt. Wichtig ist es, daß man auch die Biegungsstelle des Rohres noch durch eine schräg gestellte Kachel erwärmt, um so eine Verdichtung der Destillationsprodukte an dieser Stelle möglichst zu vermeiden. Um weiter eine Kondensation der aus dem Vergaser gelangenden CCl_4 -Dämpfe zu verhindern, muß dieser möglichst knapp an das Verbrennungsrohr angeschlossen sein. Nach verschiedenen Abänderungen gaben wir dem Vergaser die Form eines U-Rohres, das mit einem vorgeschalteten U-Rohre durch ein kurzes Glasrohr verschmolzen ist. Der längere Schenkel des Vergaser-U-Rohres trägt einen mit Schliff aufgesetzten Hahntrichter, der mit CCl_4 beschickt wird. In der Fig. 1 ist diese einfache Vorrichtung wiedergegeben. Der Vergaser befindet sich in einem auf 100° erhitztem Wasserbade; durch passende Stellung des Tropftrichterhahnes findet regelmäßiges Verdampfen der einfallenden CCl_4 -Tropfen statt und der Dampf wird sofort durch die aus einem Gasbehälter mit Schwefelsäure getrocknete Luft, die noch das vorgeschaltete U-Rohr passieren muß, weiter geführt. Durch einfaches Schließen des Hahnes stellt man die weitere Zufuhr von CCl_4 ab und kann je nach Bedarf, dann nur im Luft- oder in einem anderen Gasstrom arbeiten.

Die zu erhaltende Probe befindet sich im Rohre in einem nicht zu kurzen Porzellan- oder Quarzschiffchen.

Die Arbeitsweise mit dieser Anordnung ist eine sehr einfache. Die bei den Destillationen entstandenen flüchtigen Chloride setzen sich zum größten Teile schon im abgebogenen Schenkel des Verbrennungsrohres ab. Nach Beendigung der Destillation entfernt man das Rohr zwecks rascheren Abkühlens aus dem Ofen und saugt die Vorlagenflüssigkeit mehrmals bis zur Biegungsstelle auf, wodurch

sich das Sublimat meist leicht löst. Nach dem Abspülen des Rohres zieht man es aus dem Kolben heraus und kann die allenfalls noch haften gebliebenen Anteile der Destillationsprodukte mit einem Glasstab vollkommen entfernen.

II. Versuche und ihre Ergebnisse.

1. Die Bestimmung des Wolframs durch Fällung.

Angewendet wurden reinste Wolframsäure und Natriumwolframat z. A., deren Gehalt an WO_3 sowohl mit Benzidin,¹ wie auch mit Quecksilber(1)nitrat bestimmt wurde. Bei diesem Anlasse wurden diese beiden Methoden überprüft und festgestellt, daß sie gleichwertig sind. Die Benzidinmethode liefert besonders bei Gegenwart von SO_4^{2-} -Ion, wobei der krystallinische Benzidinsulfatniederschlag den flockigen Benzidinwolframatniederschlag mitreißt,

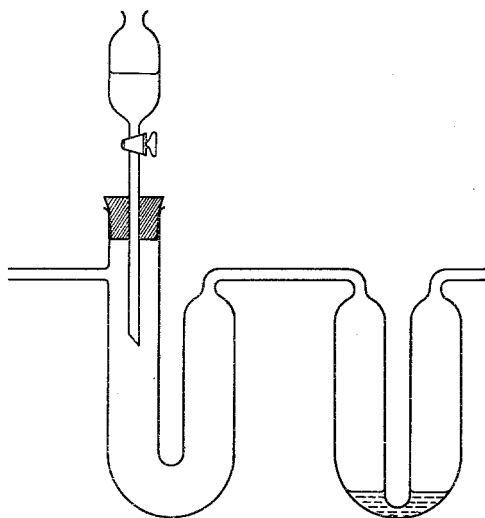


Fig. 1.

stets ausgezeichnete Ergebnisse, was durch eine größere Anzahl von Analysen erhärtet wurde.² Dabei erfolgte die Fällung immer in der Siedehitze nach Zugabe von 4 bis 5 cm^3 $n/2-H_2SO_4$. Die Beobachtung, daß Alkalisalze vom Niederschlag eingeschlossen werden, können wir nicht bestätigen, auch ist die Unlöslichkeit des Benzidinwolframates genügend groß, daß das Filtrat praktisch frei von WO_4^{2-} -Ion ist und sich die von Gilbert³ vorgeschlagene nochmalige Fällung erübrigt.

¹ v. Knorre, Ber., 38 (1905), 783.

² Diese und andere Einzelheiten sind in der Dissertation von K. Schmidt enthalten.

³ Gilbert, Lunge-Berl, Chem. Untersuchungsmethoden, Bd. II, 510.

Da bei den Destillationen mit CCl_4 in der Vorlagenflüssigkeit stets Cl^- -Ion neben freiem Cl vorhanden ist, so kam die Fällung des Wolframations mit HgNO_3 wegen der großen Mengen von mitfallendem HgCl nicht in Betracht.

Dagegen wurde die von Mdivani¹ empfohlene Fällung von blauem Wolframoxyd (W_2O_5) mit Zinn(2)chlorid als ganz unbrauchbar erkannt. Zum Beweise dieser Behauptung soll auf unsere in dieser Hinsicht gemachten Erfahrungen näher eingegangen werden.

Nach Mdivani soll die Wolframatlösung ($0.1 \text{ g } \text{WO}_3$) mit 20 cm^3 einer frisch bereiteten Zinn(2)chloridlösung ($50 \text{ g } \text{SnCl}_2$ und 200 cm^3 HCl konz.) versetzt, zum Sieden erhitzt und 2 Minuten kochen gelassen werden. Der filtrierte Niederschlag soll nach dem Waschen mit heißem Wasser gegläht und als WO_3 gewogen werden.

Es ist naheliegend, daß das Waschen des Niederschlages mit heißem Wasser nur die Hydrolyse des Sn^{++} - oder Sn^{+++} -Ions bewirkt, so daß eine Entfernung dieser Verunreinigungen so nicht möglich ist; tatsächlich waren die erhaltenen WO_3 -Werte um 5 bis 11% zu hoch, trotzdem im Filtrat immer noch WO_4^{--} -Ion nachgewiesen werden konnte.

Aber auch das Auswaschen mit HCl verschiedener Konzentration führte zu keinem besseren Ergebnis und es war oft schwer wegen des kolloidalen Charakters des blauen Wolframoxyses nur ein klares Filtrat zu erhalten.

Angewendet wurde eine Natriumwolframatlösung, von der 20 cm^3 0.2281 WO_3 enthielten. Das Flüssigkeitsvolumen wechselte zwischen 100 und 200 cm^3 ; die Ergebnisse der zweiten Reihe beziehen sich auf ein solches von 15 bis 30 cm^3 .

Angew. WO_3	Gef. WO_3	Angew. WO_3	Gef. WO_3
0.2281	0.2171	0.2281	0.2258
0.2281	0.2200	0.2281	0.2261
0.1140	0.1069	0.1140	0.1130
0.1140	0.1069	0.1140	0.1128

Die etwas besseren Ergebnisse der zweiten Reihe wurden unter Zugrundelegung unserer Erfahrungen gewonnen; wir änderten die Versuchsbedingungen dahin ab, daß wir zur kalten Wolframatlösung die siedende Zinn(2)chloridlösung in einem Gusse zufügten, wodurch ein rascheres Ausflocken des kolloidalen blauen Wolframoxyses stattfand; das Auswaschen wurde mit HCl (1:5) besorgt. Trotzdem aber enthielten die Filtrate geringe Mengen von WO_4^{--} -Ion.

Da die einfache Bestimmung der Wolframsäure nach diesem Verfahren unmöglich ist, so ist auch die Angabe von Mdivani, nach dem man auf diesem Wege die verhältnismäßig schwierige

¹ Mdivani, Bull. Soc. Chim. [4], 9 (1911), 122.

Trennung der Wolframsäure vom Eisen vornehmen könne, unrichtig. Unsere Versuche, die in neutralen, schwach alkalischen und schwach sauren Lösungen ausgeführt wurden, führten zur Erkenntnis, daß die Auswägen an WO_3 bei Gegenwart von Eisen noch kleiner wurden, wahrscheinlich zufolge der Bildung von komplexen Eisenwolframat.

Demnach kommt die Bestimmung der Wolframsäure durch Zinn(2)chlorid nicht in Betracht und ist diese Methode aus dem Schrifttum zu streichen.

2. Die Bestimmung der Wolframsäure im CCl_4 - CO_2 -Strom nach Jannasch.

Es wurde genau nach den Angaben von Jannasch¹, jedoch mit unserer Apparateanordnung gearbeitet, der CCl_4 -Strom wurde derart geregelt, daß 20 Tropfen CCl_4 in der Minute zur Verdampfung kamen, ebenso durchstrich das CO_2 die Waschflüssigkeit mit einer Geschwindigkeit von 20 Blasen in der Minute. Die Vorlage wurde mit 15 cm^3 HNO_3 und 150 cm^3 H_2O beschickt. Bei einer Temperatur von rund 450° war nach 25 Minuten der Inhalt des Schiffchens fast ganz verflüchtigt, nach weiteren 25 Minuten erschien das Rohr leer. Hierauf wurden die Flammen gelöscht, der CCl_4 abgestellt und im CO_2 -Strom erkalten gelassen. Die in der Vorlage gesammelten hydrolysierten Wolframchloride wurden nach dem Eindampfen mit HNO_3 auf dem Wasserbade schließlich als WO_3 zur Wägung gebracht.

Angew. WO_3	Gef.	Angew. WO_3	Gef. WO_3
0·2165	0·2162	0·4073	0·4074

Die für die Bestimmung benötigte Zeit betrug 3 bis $3\frac{1}{2}$ Stunden. Daß bei der Destillation etwas CCl_4 unzersetzt in die Vorlage gelangt, schadet nicht, da dieser schon bei Wasserbadtemperatur leicht verflüchtigt werden kann, ohne daß gleichzeitig ein Verlust an Wolframchlorid entsteht, wie wir uns außerdem noch durch besondere Versuche überzeugten. Zweifellos ist also das Verfahren von Jannasch brauchbar.

3. Die Bestimmung der Wolframsäure im CCl_4 -Luftstrom.

Bei derselben Versuchsanordnung und Arbeitsweise zeigte sich, wie zu erwarten war, eine wesentliche Herabsetzung der Destillationsdauer, der Schiffcheninhalt war schon nach 10 bis 12 Minuten vollständig verflüchtigt und das Rohr in höchstens 25 Minuten frei von Wolframchloriden. Um das zeitraubende Eindampfen der Vorlageflüssigkeit zu umgehen, sollte die Fällung des WO_4^{2-} -Ions mit Benzidin vorgenommen werden. Dazu mußte die

¹ Jannasch, a. a. O.

Vorlagenflüssigkeit gewechselt werden. Zuerst verwendeten wir 10%iges Ammoniak, in dem sich die ersten Anteile des Destillates glatt lösten, da jedoch das NH_3 durch das gleichzeitig aufgenommene Chlor zufolge Bildung von NH_4Cl bald unwirksam wird und daher Hydrolyse der später destillierenden Wolframchloride erfolgt, es aber nicht geraten schien wegen der möglichen Bildung von NCl_3 noch nachher NH_3 zuzufügen, so wählten wir zur Beschickung der Vorlage Wasser, das erst dann bei der Reinigung des Rohres nach Entfernung des Chlors durch Auskochen ammoniakalisch gemacht wurde. Nach dem Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure (meist wurden 4 bis 5 cm^3 $n/2$ H_2SO_4 zugefügt), wird mit NH_3 genau neutralisiert und mit Benzidin gefällt. Die Gesamtdauer einer Wolframbestimmung auf diesem Wege beträgt 2 bis $2\frac{1}{2}$ Stunden.

Angew. WO_3	Gef. WO_3
0·1741	0·1740
0·2836	0·2836
0·4142	0·4138
0·2516	0·2513

Die Ergebnisse des 4. Versuches beziehen sich auf hochgeglühte Wolframsäure, die ebenfalls in derselben Zeit quantitativ verflüchtigt wird.

In derselben Weise wurden Natrium- und Ammoniumwolframat bestimmt. Bei der Bestimmung des Natriumwolframates wurde das Salz zuerst im Luftstrom erwärmt, um das Krystallwasser zu entfernen; nach der Destillation blieb NaCl im Schiffchen zurück.

a) Natriumwolframat.

Gef.: H_2O 11·45%	WO_3 (mit Benzidin) 69·92%;
	WO_3 (Destillation) 69·84%;
	» 69·89%.

b) Ammoniumwolframat.

Gef.: WO_3 (durch Glühen) 81·50%;	(mit Benzidin) 81·48 (Mittelwert);
WO_3 (Destillation) 81·35%;	
» 81·51%.	

4. Die Wolframbestimmung in Mineralien im CCl_4 -Luftstrom.

a) Scheelit (Kalziumwolframat).

Durch Aufschließen des Scheelits mit Natrium-Kaliumkarbonat erhält man nach Lösen und Filtrieren der Schmelze im Filtrat Na_2SiO_3 und Na_2WO_4 . Wir überzeugten uns, daß ein einfaches Abrauchen mit Flußsäure wegen der schweren Angreifbarkeit der

vom WO_3 umhüllten SiO_2 -Teilchen nicht zum Ziele führt, daher wurde das Gemenge von WO_3 und SiO_2 gleich im selben Platintiegel mit KHSO_4 geschmolzen und die Kieselsäure durch Ammonkarbonat bei 70° nach 12-stündigem Stehen abgeschieden.¹ Eisen und Kalzium wurden in üblicher Weise bestimmt.

Es wurde gefunden in Prozenten: WO_3 74·30, SiO_2 4·95, Fe_2O_3 0·67, CaO 18·67, Glühverlust 1·49.

Destillationsmethode.

Hier muß die Destillationsdauer wegen der schweren Angreifbarkeit des Minerals gegenüber den einfachen Wolframverbindungen erhöht werden; man bedarf für eine Einwage von 0·5 g Scheelit etwa 1 Stunde. Trotzdem aber kam es noch vor, daß im Schiffchen eine geringe Menge WO_3 zurückgeblieben war. Die Ursache dieses Fehlers liegt in dem Zusammenbacken des Minerals, sie läßt sich unschwer dadurch beheben, daß man die Probe mehr verteilt, was durch Zumischen von ungefähr 2 g ausgeglühtem Quarzsand bewirkt werden kann. So gelingt es leicht, sämtliches Wolframchlorid in die Vorlage zu bekommen; der Rückstand im Schiffchen zeigte, mit Zink und Salzsäure behandelt, keine Spur von Blaufärbung. Nach Reinigung des Rohres wurde aus der ammoniakalisch gemachten Vorlageflüssigkeit das WO_4^{--} -Ion mit Benzidin gefällt. Es wurden bei einer Einwage von 0·4788 g Scheelit 0·3557 WO_3 oder 74·29% gefunden.

Im Falle des Vorliegens eisenhaltiger Substanzen gelangt sämtliches Eisen als FeCl_3 mit dem Wolfram in die Vorlage und es handelt sich dann um eine quantitative Trennung dieser zwei Elemente, die nicht einfach ist. Die wenigen darüber im Schrifttum vorhandenen Angaben sind teils unvollständig, teils unrichtig, so daß wir uns auch mit dieser Frage befassen mußten.

Die Trennung des Wolframs vom Eisen.

Die am meisten geübte Trennung dieser beiden Elemente beruht auf dem zweimaligen Eindampfen der mit einer Mineralsäure (am besten Salzsäure) versetzten Wolframatlösung und Trocknen des Rückstandes bei 130° , wodurch die WO_3 entwässert und unlöslich gemacht wird.² Ist nun Ferrion zugegen, so fallen nach unseren Versuchen die Werte für WO_3 stets um 2 bis 5% zu hoch aus, weil die kolloidale WO_3 eben stets wechselnde Mengen des Eisen(3)ions adsorbiert. Es muß sich also an diese Methode immer eine weitere Operation anschließen, die die Entfernung des Eisens aus dem Wolframniederschlag bezweckt.

¹ H. Mennicke, Die Untersuchungsmethoden des Molybdäns, Vanadins und Wolframs, Verlag Krayn, 1913, p. 119.

² Cobenzl, Zeitschr. f. anal. Ch., 21 (1882), 114.

Meist wird diese Reinigung des Niederschlages durch einen Aufschluß mit Natriumkarbonat vorgenommen¹ und das Wolframation im Filtrate mit Benzidin gefällt; dieses Verfahren ist wohl brauchbar, aber recht umständlich.

Leider gelingt auch die sonst einwandfreie Fällung der Wolframsäure mit Benzidin bei Anwesenheit von Eisen nicht, ebenso ist es nicht möglich, das Eisen(3)ion mit Ammoniak oder Ammonkarbonat zu fällen, ohne daß beträchtliche Mengen Wolframsäure sich dem Eisenniederschlag beimengen. Zweifellos liegt die Ursache dieser Mißerfolge in dem Entstehen von basischen Ferriwolframat, deren Bildung keinesfalls zu umgehen ist.

Wir versuchten nun, die beim Eindampfen des Wolframat-Eisen(3)ion-Gemisches adsorbierten Eisenmengen auf anderem Wege, als durch Aufschluß, zu entfernen. Dabei wurden die Erfahrungen ausgenützt, die der eine von uns mit dem Abrauchen von Kaliumperchlorat und anderen Salzen mit Ammoniumhalogeniden vor kurzem gemacht hatte.² Nachdem seitdem festgestellt wurde, daß man kleine Mengen Fe_2O_3 durch Abrauchen mit NH_4Cl oder noch leichter mit einem Gemisch von NH_4Cl und NH_4Br quantitativ verflüchtigen könne, wurde dies auch bei Gegenwart von WO_3 versucht.

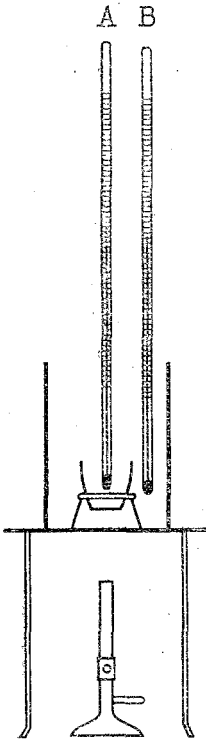


Fig. 2.

1. Verhalten von reinem WO_3 gegen die thermische Wirkung von Ammoniumhalogenid.

Versuchsanordnung.

Der die Substanz enthaltende Tiegel wurde auf einen kleinen Dreifuß gestellt, der sich in einem eisernen zylindrischen Luftbade befand, dessen Mantelfläche die Höhe des Tiegels überragte (Fig. 2). Die Temperaturmessungen wurden mittels zweier Thermometer *A* und *B* vorgenommen, deren Stellung sich aus der Fig. 2 ergibt.

Angew. WO_3	Gef. WO_3	bei Temperaturen in Graden C. von	
		<i>A</i>	<i>B</i>
0·2812	0·2812	210	250
0·2812	0·2812	260	295
0·2812	0·2812	310	340
0·2812	0·2813	315	345

Das Abrauchen wurde mit je 2 g eines Gemisches aus gleichen Gewichtsteilen NH_4Cl und NH_4Br vorgenommen.

¹ Wunder und Schapiro, Ann. Chim. Analyt. appl., 17 (1912), 323.

² Moser und Marian, Ber. 59 (1926) 1335.

Es ergibt sich also, daß man WO_3 unbedenklich mit Ammoniumchlorid oder Ammoniumbromid bis auf 315° erhitzen kann, ohne daß eine Verflüchtigung zu befürchten ist.

2. Verhalten von mit Fe_2O_3 verunreinigter WO_3 .

Es wurde eine Lösung von Na_2WO_4 mit einer solchen von FeCl_3 zweimal mit Salpetersäure zum Trocknen eingedampft und das erhaltene Gemisch von $\text{WO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ nach dem Glühen gewogen.

Angew. $0.4639 \text{ WO}_3, 0.0048 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ (Gehalt an Fe_2O_3 zirka 1%).

Gef. $\text{WO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 0.4663 bei 250° (A) und 275° (B) nach dem ersten Abrauchen.

Gef. $\text{WO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 0.4641 bei 295° (A) und 330° (B) konstant nach zweimaligem Abrauchen mit je $2 \text{ g NH}_4\text{Cl}$ und NH_4Br (1:1).

Auf Grund unserer Erfahrungen geht man am besten so vor, daß man das Gemisch der geglühten Oxyde in der Achatschale mit $2 \text{ g NH}_4\text{Cl}$ und NH_4Br (1:1) verreibt und einen aliquoten Teil je nach dem Eisengehalt dann zwei bis dreimal mit obigem Gemisch bei rund 300° abraucht. Es gelingt so leicht, bis zu 5% mitgefälltes Ferrion quantitativ zu verflüchtigen.

Im folgenden wurde versucht, die Schwierigkeiten der Wolfram-Eisentrennung dadurch zu umgehen, daß man einem Vorschlage von Jannasch folgend, der zu erheizenden eisenhaltigen Substanz KCl zufügte, wodurch sich das thermisch beständige und durch die Dämpfe des CCl_4 nicht angreifbare Doppelsalz $\text{FeCl}_3 \cdot \text{KCl}$ bilden soll.

Zur Überprüfung dieser Angabe wurde reinstes, selbst hergestelltes Eisen(3)karbonat von bekanntem Eisengehalt mit WO_3 und fein gepulvertem KCl innig gemischt und unter Temperaturkontrolle der Destillation im CCl_4 -Luftstrom unterworfen. Es zeigt sich, daß die Bildung von flüchtigem Eisen(3)chlorid nur bei Temperaturen unter Rotglut vermieden werden kann, allerdings gelangen bei höheren Temperaturen nur verhältnismäßig geringe Mengen von FeCl_3 in die Vorlage, so daß dann sogar die Fällung der Wolframsäure mit Benzidin möglich wird. Wenn man die Temperatur nicht höher als ungefähr auf 400° ansteigen läßt, findet eine Spaltung des Doppelsalzes überhaupt nicht statt, doch erhöht sich dabei gleichzeitig die Dauer der Destillation auf $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden. Aus diesem Grunde zogen wir es vor, wie immer, bei Dunkelrotglut zu arbeiten. Die von Jannasch zur Zurückhaltung von FeCl_3 angeratene Einführung von Glaswollestopfen in das Rohr halten wir nicht für gut, da hiedurch auch Wolframchloride aufgefangen werden.

b) Wolframit.

Er lag zur Analyse als feinkörniges Material von brauner Farbe vor. Die Gesamtanalyse durch Aufschluß mit Natriumkarbonat

in ähnlicher Weise wie oben durchgeführt, ergab in Prozenten: WO_3 75·77, SiO_2 0·92, FeO 9·65, MnO 13·33, CaO 0·22.

Destillationsmethode.

Auch hier führte die weitgehende Verteilung des fein gepulverten Minerals zum gewünschten Ziele: Wir mischten 2·5 g reinsten Quarzsand zu und destillierten 1 Stunde; der Rückstand zeigte sich frei von Wolfram. Als Vorlagenflüssigkeit wurde sehr verdünnte Salpetersäure gewählt, weil sich gezeigt hatte, daß dann viel weniger Eisen(3)ion, das ja mit dem Wolframchlorid ebenfalls in die Vorlage gelangt, eingeschlossen wird. Durch Eindampfen mit HNO_3 wurde dann die WO_3 abgeschieden, sie enthielt nur geringe Mengen Eisen adsorbiert: durch zweimaliges Abrauchen bei 290° mit NH_4Cl und NH_4Br war es möglich, das Eisen quantitativ zu verflüchtigen und dann die reine WO_3 zur Wägung zu bringen.

Angew. 0·3371 g Wolframit, gef. $\text{WO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 0·2562 g, nach d. Abrauchen WO_3 0·2548 oder 75·59%.

Angew. 0·7112 g Wolframit, gef. $\text{WO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 0·5402 g nach d. Abrauchen WO_3 0·5380 g oder 75·65%.

Dauer der Destillation 50 bis 60 Minuten, Temperatur Dunkelrotglut.

Bei zwei weiteren Analysen desselben Wolframits wurde das fein gepulverte Mineral mit 3 g KCl vermischt, um so das Eisen im Schiffchen zurückzuhalten. Es gelangte aber trotzdem eine geringe Menge von FeCl_3 ins Destillat, die jedoch die Fällung des WO_4^{2-} -Ions durch Benzidin nicht hinderte.

Angew. 0·4212 g Wolframit, gef. WO_3 0·3189 g oder 75·71%.

» 0·3918 g » » WO_3 0·2965 » 75·68%.

Destillationsdauer 1 Stunde 50 Minuten, Temperatur schwache Dunkelrotglut, Vorlagenflüssigkeit Wasser.

Im Rückstand sind Eisen, Mangan, Kalzium und Kieselsäure bestimmbar, wobei natürlich das in die Vorlage destillierte FeCl_3 berücksichtigt werden muß.

Es sei erwähnt, daß mit gleich gutem Erfolge 4 weitere Analysen dieses Minerals ausgeführt wurden, deren Ergebnisse in der Dissertation von Schmidt enthalten sind.

Nach derselben Methode wurde Reinit, ein natürliches Eisen-(2)wolframat, der in schön ausgebildeten Krystallen vorlag, und Hübnerit, der im Wesen Manganwolframat ist, analysiert. Beide Mineralien waren durch den CCl_4 -Luftstrom in der auffallend kurzen Zeit von 20 bis 25 Minuten vollkommen zersetzt, trotzdem die Temperatur kaum Dunkelrotglut erreichte. Die Analyseergebnisse stimmten innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen sowohl untereinander, wie mit den nach dem Aufschluß mit Natriumkarbonat erhaltenen Werten überein.

5. Die Bestimmung von Wolframmetall im CCl_4 -Luftstrom.

a) Amorphes Wolfram.

Bei der Bestimmung des metallischen Wolframs zeigt sich die Überlegenheit unserer Arbeitsweise gegenüber der Destillation im CCl_4 - CO_2 -Strom ganz besonders. Als wir nämlich Wolframpulver in dem auf Rotglut erhitzten Ofen im CCl_4 - CO_2 -Strom destillierten, gelang es uns nicht, die Verflüchtigung des Wolframs in absehbarer Zeit zu Ende zu führen. Bei einer Einwage von 0.2978 g Metall waren nach 45 Minuten 5.67%, nach 90 Minuten 14.54%, nach 120 Minuten 29.08% und nach 165 Minuten nur 38.15% des Metalles verflüchtigt.

Arbeitet man dagegen unter denselben Bedingungen derart, daß man durch 1 Stunde Luft überleitet, wobei das Metall unter Aufglühen in WO_3 übergeht, so gelingt es leicht, den erwünschten Vorgang in 40 bis 45 Minuten zu beenden; die Hauptmenge des Wolframs war bereits nach 25 Minuten überdestilliert, der Rest, der eine dunkle Farbe besaß (wahrscheinlich war nicht vollständige Oxydation durch die Luft erfolgt), destillierte etwas langsamer, jedenfalls aber war alles Wolfram nach im ganzen 45 Minuten in der ammoniakalischen Vorlagenflüssigkeit enthalten. Gleichzeitig befand sich in der Vorlage eine ganz geringe Menge Eisen.

Angew. Wolframmetall 0.3012 g, gef. WO_3 0.3776 g oder 99.43% W.

Im Schiffchen blieb ein kaum wägbarer, weißer Rückstand, der als SiO_2 erkannt wurde.

Diese Erfahrung läßt erkennen, daß die WO_3 leichter als Wolframmetall angegriffen wird und es war vorauszusehen, daß diese Wirkung noch erhöht wird, wenn man im CCl_4 -Luftstrom destilliert. Tatsächlich war der Inhalt des Schiffchens dann schon nach 10 bis 15 Minuten Destillationsdauer quantitativ überdestilliert. Dabei ist zu bemerken, daß es nicht notwendig war, vorerst durch Luft allein zu oxydieren, sondern es genügt die dem CCl_4 beigemengte Luft allein. Es ist also hier günstig, während der Destillation für einen genügend großen Luftüberschuß zu sorgen.

Man kann sagen, daß dieses Verfahren die am raschesten ausführbare Wolframbestimmung im amorphen Wolfram ist, denn man kann 2 Stunden nach dem Einwägen der Substanz bereits die Wolframbestimmung beendigt haben.

Angew. Wolframmetall 0.2258 g, gef. WO_3 0.2833 g oder 99.51% W.

» » » 0.4062 » WO_3 0.5097 » 99.52% W.

Destillationsdauer 10 bis 12 Minuten, Temperatur schwache Dunkelrotglut, Vorlagenflüssigkeit sehr verdünnte HNO_3 .

In derselben Weise wurde auch ein mit 0.75% Thoriumoxyd versetztes Wolframpulver untersucht. In höchstens 15 Minuten

war alles Wolfram verflüchtigt und der Schiffchenrückstand wurde zunächst als ThO_2 gewogen. Nachdem die Prüfung auf SiO_2 negativ verlaufen war, wurde mit KHSO_4 aufgeschlossen, mit NH_3 gefällt und durch Glühen in ThO_2 übergeführt. Die Wägung ergab, daß die im Schiffchen zurückgebliebene Substanz nur aus ThO_2 bestand.

Angew. Wolframmetall 0.6320 g, gef. WO_3 0.7882 g oder 98.91% W, ThO_2 0.0046 g oder 0.73% ThO_2 .

Angew. Wolframmetall 0.4140 g, gef. WO_3 0.5174 g oder 99.12% W, ThO_2 0.0031 oder 0.75% ThO_2 , Fe_2O_3 0.0006 oder 0.10% Fe.

Destillationsdauer wie oben, Bestimmung des WO_3 durch Eindampfen mit Salpetersäure. Fällung des Eisen(3)ions mit Ammoniak im Filtrat.

b) Duktiler Wolframdraht.

Es ist hinlänglich bekannt, daß der harte Wolframdraht seiner Analyse große Schwierigkeiten entgegengesetzt. Darauf hat zuerst Arnold¹ hingewiesen und vor kurzem veröffentlichten Agte, Becker-Rose und Heyne² eine lesenswerte Abhandlung, die sich mit der Bestimmung geringer Mengen von Verunreinigungen im Wolframdraht befaßt. Am häufigsten wird in der Praxis der Aufschluß mit Nitrit gemacht, d. h. es wird der zerkleinerte Draht nach und nach in geschmolzenes Kaliumnitrit eingetragen. Diese Aufschlußmethode, die nur bei Übung und großer Vorsicht ohne Verluste durchführbar ist, hat den Hauptnachteil, daß das schmelzende Nitrit Platin, aber auch alle anderen üblichen Gefäßmaterialien stark angreift, außerdem ist das Nitrit selten frei von geringen Mengen SiO_2 und enthält zuweilen noch etwas Blei. Arbeitet man nach den früher genannten Autoren im Cl_2 - S_2Cl_2 -Strom bei 400°, so dauert eine derartige Trennung nach ihren eigenen Angaben zwischen 5 bis 20 Stunden. Es schien deshalb eine andere sicher und rasch zum Ziele führende Methode zweifellos von Vorteil.

Es war vorauszusehen, daß eine direkte Aufschließung des schwer angreifbaren Wolframdrahtes trotz Zerkleinerung desselben nicht gelingen würde. Selbst dann, als wir die Temperatur des Ofens bis auf helle Rotglut steigerten, konnte nur eine geringe Verflüchtigung von Wolframchloriden bemerkt werden und der Schiffchenrückstand zeigte bloß eine oberflächliche Oxydation zu WO_3 , das wieder teilweise verflüchtigt worden war. Wir wollten daher das Metall zuerst im Luftstrom allein vollkommen oxydieren, doch es zeigte sich, daß selbst nach vierstündigem Erhitzen wieder nur oberflächliche Oxydation eingetreten war.

¹ Arnold, Zeitschr. f. anorgan. Chemie, 88 (1914), 74, 333.

² Agte, Becker-Rose und Heyne, Zeitschr. f. angew. Chemie, 38, (1925), 1121.

Deshalb wurden die nachstehenden Versuche mit Sauerstoff ausgeführt. Hiezu wurde der im Diamantmörser fein zerstoßene Draht im Rohr im Sauerstoffstrom auf helle Rotglut erhitzt. Nach einstündiger Einwirkung wurde das Schiffchen aus dem Rohr genommen und das korallenartig verästelte WO_3 mit einem Glasstab zerdrückt; dabei konnten noch unoxydierte Teile des Drahtes wahrgenommen werden. Nach abermaligem einstündigen Erhitzen im Sauerstoff waren keine unangegriffenen Drahtteilchen mehr vorhanden.

Angew. W-Draht 0·1919 g, gef. WO_3 nach 1 Stunde 0·2298, nach 2 Stunden 0·2418.

Ein abermaliges einstündiges Erhitzen im Sauerstoff ergab keine Gewichtsänderung mehr: Es war also der Draht quantitativ in WO_3 übergeführt worden.

Wir versuchten nun, das gebildete WO_3 im CCl_4 -Luftstrom zu verflüchtigen, doch zeigte sich zu unserer Überraschung, daß dieses hochgeglühte WO_3 selbst bei heller Rotglut nur wenig von dem CCl_4 -Luftgemisch angegriffen wurde. Dieses WO_3 scheint eben in einer äußerst dichten Form vorzuliegen, denn wir hatten doch durch unsere oben angeführten Versuche gesehen, daß sowohl hochgeglühte WO_3 , wie auch jene, die durch Oxydation von amorphem Wolfram entsteht, unter denselben Bedingungen leicht quantitativ verflüchtigt werden kann. Die Tatsache nun, daß das aus amorphem Wolfram gebildete WO_3 im CCl_4 -Luftstrom leicht flüchtig ist, veranlaßte uns, das durch Verbrennung des duktilen Drahtes erhaltene WO_3 zunächst mit Wasserstoff zu reduzieren, was schon nach einer halben Stunde bei Dunkelrotglut gelang; der Schiffcheninhalt hatte eine schwarze, stellenweise dunkelblaue Farbe angenommen, denn es hatten sich durch die Reduktion hauptsächlich metallisches Wolfram, daneben aber auch einige niedrige Oxyde des Wolframs gebildet. Die Annahme, daß nunmehr eine volle Verflüchtigung des Wolframs möglich sein müsse, wurde durch die untenstehenden Versuchsergebnisse voll bestätigt.

Angew. 0·1992 g W-Draht, gef. 0·2504 g WO_3 oder 99·69% W; der im Schiffchen verbliebene Rückstand im Gewichte von 0·0003 g war frei von W. Es wurde $1\frac{1}{2}$ Stunden im O_2 - und $\frac{1}{2}$ Stunde im H_2 -Strom erhitzt, die Dauer der Destillation im CCl_4 -Luftstrom betrug 10 Minuten.

Angew. 0·4296 g W-Draht, gef. 0·5407 g WO_3 oder 99·82% W; der Schiffchenrückstand wog 0·0005 g oder 0·12%, er war frei von W. Versuchsbedingungen wie oben, Dauer der Destillation 12 Minuten.

Angew. 0·2176 g W-Draht, gef. 0·2726 g WO_3 oder 99·36% W; der Schiffchenrückstand wog 0·0017 g oder 0·78% ThO_2 .

Angew. 0·4209 g W-Draht, gef. 0·5263 g WO_3 oder 99·17% W; der Schiffchenrückstand wog 0·0032 g oder 0·76% ThO_2 .

Versuchsbedingungen wie oben, Destillationsdauer 15 Minuten.

Die Ergebnisse sind in jeder Hinsicht als befriedigend zu bezeichnen, der Aufschluß ist vollkommen, die Dauer einer

Wolframbestimmung im duktilen Draht beträgt nicht ganz 5 Stunden, also jedenfalls weniger als nach der Aufschlußmethode mit Kaliumnitrit.

Arbeitsvorschrift.

Der möglichst fein zerstoßene Draht wird im trockenen Sauerstoff 1 Stunde lang auf helle Rotglut erhitzt. Nach dieser Zeit wird das Schiffchen aus dem Rohr genommen und das gebildete WO_3 mit einem Glasstab zerdrückt. Häufig ist noch ein geringer Anteil des Drahtes nicht oxydiert worden, daher wird das Erhitzen im Sauerstoff noch $\frac{1}{2}$ Stunde fortgesetzt, dann der Sauerstoff durch Stickstoff verdrängt und bei derselben Temperatur $\frac{1}{2}$ Stunde lang Wasserstoff zwecks Reduktion des WO_3 zu amorphem W durchgeleitet und im Wasserstoffstrom erkalten gelassen. Im erkalteten Rohre wird nun der Wasserstoff durch Luft verdrängt, dann der Ofen wieder angeheizt und im Augenblick des Aufglühens des Schiffcheninhaltes der CCl_4 -Luftstrom angestellt, wodurch die quantitative Verflüchtigung des Wolframs innerhalb 12 bis 15 Minuten erfolgt. Je nach der Bestimmungsart des $WO_4^{''}$ -Ions wählt man als Vorlagenflüssigkeit Wasser oder sehr verdünnte Salpetersäure.

Über die Analyse von Ferrowolfram und von Wolframstahl nach unserem Verfahren wird an anderer Stelle berichtet werden.
