

Empfindliche Methode zur Bestimmung geringer Schwefelgehalte in Wolframoxiden und Wolframpulvern

Von

Erik Lassner und Richard Püschel*

Aus der Versuchsanstalt der Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol

(Eingegangen am 17. April 1964)

Der Schwefel in Wolframoxiden und Wolframpulvern wird im Wasserstoffstrom bei 800°C in H₂S übergeführt, der in Cadmium-Zinkacetat-Lösung absorbiert und anschließend jodometrisch titriert wird. Die Anwesenheit von WO₃ ermöglicht eine quantitative Umwandlung von Sulfatschwefel in H₂S. Die Standardabweichung beträgt für ein Wolframoxid mit 310 ppm S \pm 13 ppm S und für ein Wolfram-Metallpulver mit 45 ppm S \pm 1 ppm S.

Sulfur is converted into hydrogen sulphide by hydrogenation at 800°C. This H₂S is absorbed in a cadmium-zinc acetate solution and titrated iodometrically. The presence of WO₃ makes possible a quantitative conversion of sulphate sulphur into H₂S. The standard deviation is \pm 13 ppm S for WO₃ containing 310 ppm S, and \pm 1 ppm S for metallic tungsten powder containing 45 ppm S.

Je nach der Art ihrer Herstellung enthalten handelsübliche Wolframoxide bis 1000 ppm Gesamt-Schwefel; bei besseren Qualitäten liegt der Schwefelgehalt unter 50 ppm. Bei der technischen Reduktion von Wolframoxiden und Wolframoxidhydraten mit Wasserstoff in Durchsatzöfen werden meist Schiffchen aus Nickel oder Fe-Ni-Cr-Legierungen verwendet. Bereits bei relativ niedrigen Schwefelgehalten beobachtet man dabei eine starke Korrosion und Versprödung dieser Werkstoffe. Der Schwefelgehalt von Wolframpulvern ist für die Qualitätskontrolle von Bedeutung. Es ist daher nützlich, über eine Methode zu verfügen,

* Herrn Prof. Dr. E. Hayek zum 60. Geburtstag gewidmet.

mit der man Schwefelgehalte zwischen 0 und 100 ppm in Wolframoxiden zuverlässig bestimmen kann.

In den einschlägigen Handbüchern werden für die Bestimmung von Schwefel in Wolframoxid, Wolframoxidhydrat und Wolframpulver folgende Verfahren empfohlen:

a) Verbrennen des Metalls bzw. Glühen des Oxids im O_2 -Strom, wobei das gebildete SO_2 und/oder SO_3 in vorgelegter, neutraler $AgNO_3$ -Lösung absorbiert wird. Die dabei freigesetzte Säure wird anschließend mit sehr verdünnter Natronlauge titriert (*Swoboda*¹).

b) Kochen des Oxids mit verd. HCl und Fällen des Sulfats im Filtrat mit Bariumchlorid¹.

Beide Methoden sind aus folgenden Gründen unzureichend: Bei gleichem Gehalt an Gesamtschwefel erhält man — je nachdem, wie der Schwefel gebunden ist — verschiedene Ergebnisse. Methode a) erfaßt nicht denjenigen Schwefelanteil, der in Oxiden und Oxidhydraten in Form von Sulfaten vorliegt, wenn diese bei der Verbrennungstemperatur nicht eine wesentliche thermische Dissoziation in MeO und SO_3 aufweisen. $MgSO_4$ z. B. beginnt erst über $900^\circ C$ zu dissoziieren, Sulfate mancher Erdalkalien und anderer Metalle dissoziieren bei noch höheren Temperaturen, die aber bei *Swoboda*-Verbrennungen nicht üblich sind. Methode b) erfaßt nur denjenigen Schwefelanteil, der in Form wasserlöslicher Sulfate vorliegt, und diesen auch nur teilweise, da er zum Großteil in den Oxidpartikeln okkludiert ist. Es ist eine Frage der Korngröße des Materials und der Zeit, wieviel von dem wasserlöslichen Schwefel erfaßt wird. Die Schwefelbestimmung ist weiters sehr problematisch, wenn sehr geringe Bariumsulfatmengen anfallen, es sei denn, man benützt die nephelometrische Methode.

Zwei neuere Arbeiten tragen der hohen Dissoziationstemperatur von gewissen Sulfaten bereits Rechnung: *Oda* und *Kubo*² empfehlen allgemein bei der Verbrennungsmethode $1300^\circ C$ anzuwenden, um den an Erdalkalien gebundenen Sulfatschwefel quantitativ zu erfassen. Im speziellen Fall von Wolframpulver haben *Jurkewič* und *Ščerbakow*³ vorgeschlagen, die Probe bei $1200^\circ C$ zu verbrennen.

Von der Beobachtung der Praxis angeregt, daß Wolframoxide mit einem höheren Schwefelgehalt bei der technischen Reduktion im Wasserstoffstrom deutliche Mengen an H_2S abgeben, haben wir eingehende Untersuchungen über die Möglichkeit durchgeführt, den Schwefel hy-

¹ Analyse der Metalle, 2. Auflage (1961), Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, II. Band, S. 887, 892.

² *Nakaaki Oda* und *Masaji Kubo*, Japan. Analyst **11**, 411 (1962); ref. Anal. Abstr. **11**, 17 (1964).

³ *Ju. N. Jurkewič* und *W. G. Ščerbakow*, J. Analit. Khim. [russ.] **16**, 617 (1961).

drierend in H_2S umzuwandeln und über das CdS jodometrisch zu bestimmen. Wir haben eine Methode ausgearbeitet, nach der es gelingt, den Schwefel quantitativ in H_2S überzuführen. Das Verfahren ist sowohl für Wolframoxid und Wolframoxidhydrat, als auch für Wolframpulver geeignet, ebenso für Molybdänpulver. Mit geringfügigen Modifikationen scheint sich die neue Methode ganz allgemein für schwefelhaltige Materialien zu eignen*.

Hydrierung des Schwefels in Wolframoxiden und Oxidhydraten

Von einem Wolframoxid mit sehr geringem Schwefelgehalt wurde der Blindwert bestimmt. Diesem Wolframoxid wurden bekannte Mengen an

Tabelle 1. Hydrierung von Sulfat-Schwefel in WO_3
Einwaage 10,00 g WO_3

Zusatz	Gegeben mg S	Vorgelegt ml J_2	Verbraucht ml S_2O_3	Differenz ml J_2	Gefunden mg S	Differenz mg S
		12,20	11,94	0,26	0,13	—
		12,13	11,81	0,32	0,16	—
		12,07	11,81	0,26	0,13	—
K_2SO_4	0,50 + 0,14	12,12	11,16	0,96	0,48	— 0,16
	0,50 + 0,14	12,10	10,95	1,15	0,58	— 0,06
$CuSO_4$	0,82 + 0,14	14,10	12,21	1,89	0,95	— 0,01
	0,82 + 0,14	12,12	10,14	1,98	0,99	+ 0,03
$CuSO_4$	1,65 + 0,14	12,07	8,66	3,41	1,71	— 0,08
	1,61 + 0,14	12,12	8,67	3,45	1,73	— 0,02
$CuSO_4$	4,91 + 0,14	16,00	5,85	10,15	5,08	+ 0,03
	6,54 + 0,14	20,00	6,78	13,22	6,61	— 0,07

Sulfatschwefel in Form von $CuSO_4$ - oder K_2SO_4 -Lösung zugesetzt. Vor der Reduktion wurden die Proben bei $105^\circ C$ getrocknet. Durch Variieren der Hydrierbedingungen haben wir ermittelt, daß eine Hydrierdauer von 30 Min. bei $800^\circ C$ genügt, um den Sulfatschwefel quantitativ in H_2S überzuführen.

Auf Grund dieser Vorversuche haben wir die folgende Arbeitsvorschrift entwickelt und deren Brauchbarkeit an einer Reihe von Analysen überprüft, deren Daten in Tab. 1 wiedergegeben werden.

* Während der Drucklegung dieser Arbeit ist uns ein altes Verfahren zur Kenntnis gelangt, das im wesentlichen auf der gleichen Arbeitsmethodik fußt (*Johnson*, Rapid Meth. Chem. Analysis of Special Steels, IV. Ed., p. 76, Wiley, 1930, zitiert in „Analyse der Metalle“, II. Aufl., Band I, Schiedsverfahren, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1949). Da die Methode in einschlägigen, neueren Handbüchern nicht näher beschrieben ist, kann angenommen werden, daß sie in Vergessenheit geraten und nicht weiter verfolgt worden ist.

Arbeitsvorschrift

10,00 g Wolframoxid (ev. mit Zusatz von K_2SO_4 oder $CuSO_4$) werden in ein Quarzschiffchen eingewogen. Das Schiffchen wird in den aus dem Ofen rückwärts herausragenden Teil des Quarzrohres eingeführt. Verwendet wurde ein Silitstabofen mit 20 cm Länge mit automatischer Temperaturregelung. Das Quarzrohr wird mit der Wasserstoffzufuhr und mit dem Absorptionsgefäß verbunden, das mit 50 ml Cadmium—Zinkacetatlösung und mit 50 ml Wasser beschickt ist. Das kalte Verbrennungsrohr wird 5 Min. mit H_2 gespült. Der Ofen wird eingeschaltet und der Wasserstoffstrom wird auf etwa 5 Blasen/sec (Waschflasche mit destill. Wasser) geregelt. Nach 15 Min. wird der Ofen über das kalte Rohrstück geschoben, in dem sich die Probe befindet und dort 30 Min. belassen. Danach wird der Ofen wieder vorgeschoben, um allfälliges Kondenswasser aus dem vorderen Rohrteil in die Absorptionsvorlage überzutreiben. Man stellt die Heizung ab, läßt die Apparatur 15 Min. abkühlen und stellt die Wasserstoffspülung ab. Das Absorptionsgefäß wird von der Apparatur getrennt.

Je nach erwarteter Schwefelmenge pipettiert man 5 bis 10 ml Jodlösung in die Absorptionslösung, säuert mit 25 ml HCl (1:1) an und titriert den Jodüberschuß mit Thiosulfatlösung gegen Stärke zurück. Der Schwefelgehalt der Probe ergibt sich aus der Differenz. Es werden 10-ml-Büretten verwendet, die in 0,02 ml geteilt sind.

Bei einem Fehlverbrauch von $\pm 0,1$ ml Thiosulfat (zu erwartender Titrierfehler in diesem Arbeitsbereich) beträgt der entsprechende Fehler $\pm 0,05$ mg Schwefel. Aus obiger Tabelle sieht man, daß die Analysendifferenzen im Mittel etwa diesem Titrierfehler entsprechen.

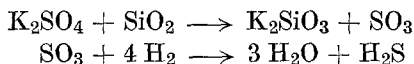
Bemerkungen zur Hydrierung von Kalium-, Kupfer- und Bariumsulfat

Wir haben festgestellt, daß unter den oben beschriebenen Analysenbedingungen Kalium-, Kupfer- und Bariumsulfat in Gegenwart von WO_3 ihren gesamten Schwefel in Form von H_2S abgeben. Dieser Befund ist bemerkenswert: Kalium- und Kupfersulfat zeigen bereits bei $800^\circ C$ eine wesentliche thermische Dissoziation, sodaß eine Hydrierung von SO_3 in der Gasphase angenommen werden kann. Bei Bariumsulfat ist dies nicht der Fall, denn bereits das leichter dissoziierende $CaSO_4$ beginnt erst über $950^\circ C$ SO_3 abzuspalten.

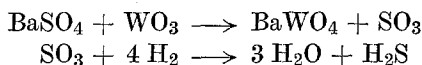
Um den Chemismus dieser Hydrierungsreaktionen aufzuklären, haben wir bekannte, geringe Mengen an K_2SO_4 , $CuSO_4$ und $BaSO_4$ allein und in Gegenwart von WO_3 hydriert. Das reine K_2SO_4 wurde offenbar zum K_2O hydriert, das am Quarzmaterial des Schiffchens deutlichen Angriff hervorrief. $CuSO_4$ wurde zum metallischen Kupfer, $BaSO_4$ in Abwesenheit von WO_3 zu BaS reduziert (Entwicklung von H_2S beim Anfeuchten mit HCl). In einer alten Arbeit wird ebenfalls festgestellt, daß $BaSO_4$ zu Sulfid hydriert wird⁴.

⁴ O. Schumann, Ann. Chem. **187**, 304 (1877).

*Berzelius*⁵ gibt an, daß K_2SO_4 durch Wasserstoff in der Hitze zu K_2S reduziert wird. *Berthelot*⁶ weist darauf hin, daß in Gegenwart von Wasserdampf eine teilweise Zersetzung von K_2S in KOH und H_2S stattfindet. In unserem Fall erhielten wir mit feuchtem Wasserstoffgas eine vollständige Überführung des K_2SO_4 -Schwefels in H_2S . Es mag sehr wohl sein, daß das Quarzmaterial des Schiffchens, in dem die Reduktion stattfand, diese quantitative Umwandlung in H_2S durch Binden des K_2O erleichtert hat:



Der Umstand, daß das $BaSO_4$ in Gegenwart von WO_3 H_2S ergibt, ohne WO_3 aber nur BaS , weist eindeutig darauf hin, daß das WO_3 bei der Hydrierung an der Reaktion beteiligt sein muß. Dies kann offenbar nur nach folgendem Schema erfolgen:



Wenn diese Deutung zutrifft, muß Wolframpulver, das durch Reduktion eines $BaSO_4$ -haltigen Wolframoxids gewonnen wurde, einen gewissen Anteil an Bariumwolframat enthalten und infolgedessen einen höheren Sauerstoffgehalt aufweisen als Wolframpulver, das aus reinem WO_3 erhalten wurde. Dies konnten wir experimentell bestätigen:

	Sauerstoffgehalt in % mittels Heißextraktion
W aus technischem WO_3	0,14/0,17
W aus $WO_3 + 1\%$ $BaSO_4$	0,97/1,00

In diesem Zusammenhang soll auch erwähnt werden, daß *Oda* und *Kubo*² bei der Schwefelbestimmung nach der Verbrennungsmethode die Probe — offenbar um die Dissoziation zu erleichtern — mit der 10fachen Menge an WO_3 versetzen.

Der hohe Sauerstoffgehalt der zweiten Probe weist darauf hin, daß sich bei der Hydrierung wahrscheinlich Bariumpolywolframate bilden.

Bestimmung von Schwefel in Wolframoxiden, Wolframoxidhydraten und Wolframpulvern

Nach der weiter oben angegebenen Arbeitsvorschrift haben wir Schwefelbestimmungen in technischen Materialien durchgeführt. An

⁵ *J. J. Berzelius*, Ann. Chim. Phys. **20**, 40 (1922).

⁶ *M. Berthelot*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **110**, 1106 (1890).

Hand von Mehrfachbestimmungen bei ein und derselben Probe kann man die Reproduzierbarkeit der nach unserer Methode erhaltenen Resultate ansehen (Tab. 2).

Tabelle 2. Reproduzierbarkeit der Methode

Probe	gefunden ppm S	Mittel ppm S	Differenz vom Mittel p. p. m. S
WO ₃	288	310	— 22
	312		+ 2
	311		+ 1
	320		+ 12
	318		+ 8
W-Metallpulver	45	45	0
	44		— 1
	44		— 1
	47		+ 2
	45		0

Für Wolframoxid mit einem mittleren Schwefelgehalt von 310 ppm beträgt die Standardabweichung ± 13 ppm, bei Wolfram-Metallpulver mit einem mittleren Schwefelgehalt von 45 ppm ± 1 ppm.

Wir haben vergleichsweise auch einige Proben nach der Verbrennungsmethode mit anschließender Titration nach *Swoboda* untersucht. Abgesehen davon, daß die Methode unempfindlicher ist, haben wir damit durchwegs geringere Schwefelgehalte gefunden. Außer in Wolframoxiden und Wolframoxidhydraten haben wir den Schwefel auch in Wolfram-Metallpulvern bestimmt. Wir konnten nachweisen, daß der Schwefel im Metallpulver sulfidisch vorliegt (H₂S-Entwicklung mit verd. HCl); daher erübrigt sich hier ein Zuschlag von WO₃.

Experimenteller Teil

Ofen: Silitstab-Widerstandsofen, Ofenlänge 25 cm. Quarzröhre 50 cm lang, 28 mm Durchmesser.

Absorptionslösung: 6,25 g Cadmiumacetat-Dihydrat, 5 g Zinkacetat-Dihydrat, 50 g Natriumacetat-Dihydrat und 15 ml konz. Essigsäure werden in destill. Wasser gelöst und zu 1000 ml verdünnt.

Jodlösung: 1 ml Jodlösung = 0,5 mg Schwefel; 3,959 g resublimiertes Jod + 12,5 KJ werden in 25 ml gelöst und auf 1000 ml verdünnt.

Thiosulfatlösung: 1 ml Thiosulfat entspricht 1 ml Jodlösung; mit 0,5 g Kaliumcarbonat/l stabilisiert.

Stärkelösung: Zur Haltbarmachung der Indicatorlösung wird die Stärke in kalt gesätt. NaCl-Lösung gelöst.