

**Note****Direktthermometrische Bestimmung von Wolframat in Gläsern**

K. DOERING

*Saale-Glas G.m.b.H., 69 Jena (D.D.R.)*

(Eingegangen am 11. September 1973)

Das analytische Verhalten des Wolframats ähnelt dem des Silicats. Demnach lassen sich wolframathaltige Gläser durch eine alkalische Schmelze leicht aufschliessen.

Die der quantitativen Wolframatbestimmung zugänglichen Reaktionen verlaufen meist nur in schwach saurem oder neutralem Medium, wobei selbst nach vorsichtigem Ansäuern alkalischer Wolframatlösungen die Gefahr des Ausflockens von Wolframsäure besteht. Dagegen sind Wolframatophosphorsäure-Lösungen sehr beständig. Die alkalische Glasauflösung wird deshalb mit Orthophosphorsäure im Überschuss versetzt. Für die direktthermometrische Bestimmung des Wolframats wird die Instabilität der Heteropolysäure gegenüber Wasserstoffperoxid ausgenutzt. Wolfram(VI) reagiert unter Peroxokomplexbildung:



Die Umsetzung (1) verläuft exotherm<sup>1</sup>, ihre molare Enthalpieänderung wird für das Reaktionsmedium 1.4 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 0.1 M  $\text{K}_3\text{PO}_4$  direktthermometrisch zu  $\Delta H_{298} = -8.2 \pm 0.2 \text{ kcal Mol}^{-1}$  erhalten<sup>2</sup>.

**EXPERIMENTELLES***Apparatur und Messbedingungen*

Thermometrisches Analysengerät 'Directhermom', MOM Budapest<sup>3</sup>. Eichgeradenverfahren, Messbereich: "2×" (0.5°C); Konzentrationsbereich: 100–400 mg  $\text{WO}_3$ . Reagens-Immersionsspipette: "15 ml".

*Reagentien*

Kaliumhydroxid, "in rotulis" z.A.; Orthophosphorsäure, 85%ig z.A.; Wasserstoffperoxid, 30%ig. z.A.

*Eichlösungen.* Die Einwaagen von 100, 200, 300 und 400 mg Wolfram(VI)-oxid z.A. werden in einer 100-ml Silberschale mit jeweils  $20 \pm 0.05 \text{ g}$  Kaliumhydroxid

aufgeschmolzen. Die erstarrte Schmelze wird in destilliertem Wasser gelöst. Zu den in 250-ml Messkolben vorliegenden alkalischen Wolframatlösungen werden je 25 ml Orthophosphorsäure gefügt. Die Messkolben werden mit destilliertem Wasser bis zu den Eichmarken aufgefüllt.

#### *Glasaufschluss*

Die feinzerriebene Glasprobe, deren Wolframatgehalt ca. 200 mg  $\text{WO}_3$  betragen soll, wird in eine 100-ml Silberschale eingewogen und mit  $20 \pm 0.05$  g Kaliumhydroxid "in rotulis" überschichtet. Die Silberschale wird über einer Bunsenbrennerflamme erhitzt. Die Aufschlusstemperatur wird langsam gesteigert, wobei die Schale gelegentlich leicht bewegt wird, um die Masse zu durchmischen. Der Aufschluss ist beendet, wenn die Schmelze für kurze Zeit wasserklar erscheint.

Die erkaltete Schmelze wird vorsichtig mit etwa 50 ml destilliertem Wasser ausgelaugt. Dann werden zu der in einen 250-ml Messkolben überführten Aufschlusslösung 25 ml Orthophosphorsäure abgemessen, und der Inhalt des Messkolbens wird mit destilliertem Wasser bis zur Eichmarke ergänzt.

#### *Ausführen der Messungen*

Die Eich-, Analysenlösungen und das Reagens werden auf  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  temperiert. Die Prüflösung wird in die Messzelle des Analysengerätes gegeben. Die "15 ml"-Immersionpipette wird mit Wasserstoffperoxid gefüllt. Die Messzelle wird verschlossen und das Magnetrührwerk in Betrieb gesetzt. Der Temperatenausgleich zwischen Prüflösung, Reagens in der Immersionpipette und Messzellenumgebung findet innerhalb 5 Min statt. Die Messbrücke wird eingeschaltet. Nach Kontrolle auf vollständigen Temperatenausgleich wird die Messbrücke auf Nullstellung des Anzeigerätes abgeglichen, das Reagens aus der Immersionpipette in die Prüflösung eingespritzt und der sich einstellende Messwert registriert.

#### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Abhängigkeit der Temperaturänderung des Reaktionsgemisches von der analytischen Konzentration folgt der linearen Funktion

$$y = a + bx \quad (2)$$

Die Konstanten  $a$  und  $b$  der Eichfunktion (2) werden aus den Eichdaten für  $x$  (mg  $\text{WO}_3$ ) und  $y$  ( $\Delta T = ^\circ\text{C}$ ) mittels vereinfachter Regressionsrechnung<sup>4</sup> erhalten:

$$b = \frac{3y_4 + y_3 - y_2 - 3y_1}{10x_1} \quad (3)$$

$$a = \frac{2y_1 + y_2 - y_4}{2} \quad (4)$$

Der Wolframatgehalt der untersuchten Glasprobe ergibt sich dann zu

$$\text{Masse-\% WO}_3 = \frac{y_A - a}{b} \cdot 100 \quad (5)$$

mg Glaseinwaage

worin  $y_A$  den Messwert der Analysenprobe bezeichnet.

Die an mehreren Gläsern unterschiedlichen Wolframatgehaltes (5–30 Masse-%  $\text{WO}_3$ ) erzielten Ergebnisse wurden übereinstimmend zu den aus konventionellen Analysen<sup>5</sup> stammenden Daten gefunden.

Die Methode ist besonders wertvoll für die Bestimmung von Wolfram in Silicatgläsern. Kationen, die in saurer Lösung gleichfalls mit Wasserstoffperoxid enthalpieändernd reagieren, stören die Wolframbestimmung und müssen abwesend sein.

Die Verfahrensbewertung ergibt für die Standardabweichung in der Mitte des Messbereiches<sup>6</sup>  $s = 2.1 \text{ mg WO}_3$  für  $m = 4$  und  $n = 4$ . Eine Doppelbestimmung ist innerhalb einer Stunde ausführbar.

#### LITERATUR

- 1 F. Rivenq, *Bull. Soc. Chim. France*, (5) 12 (1945) 289.
- 2 K. Doering, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 258 (1972) 177.
- 3 K. Doering, *Thermochim. Acta*, 2 (1971) 457.
- 4 E. L. Bauer, *A Statistical Manual for Chemists*, Academic Press, New York, 2. Aufl., 1971, S. 115.
- 5 I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, E. J. Meehan und S. Bruckenstein, *Quantitative Chemical Analysis*, The Macmillan Company, New York, 4. Aufl., 1969, S. 1138.
- 6 K. Doerffel, *Statistik in der analytischen Chemie*, Grundstoffindustrie, Leipzig, 1966, S. 172.