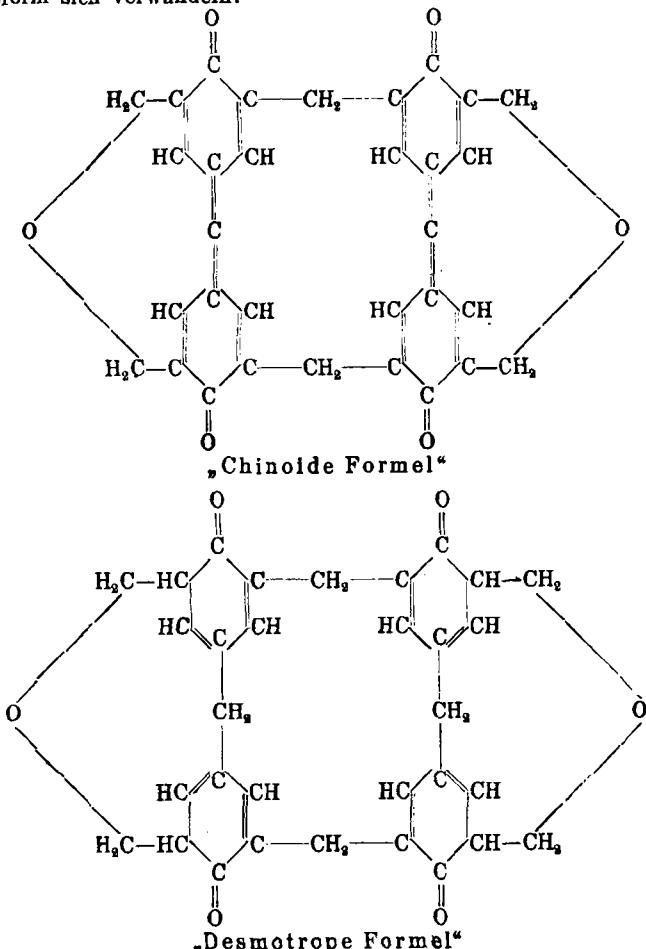
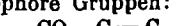


Von diesen beiden Formeln soll der Raumersparnis wegen nur die letztere an der Hand der beim Phenolphthaleinharz entwinkelten Anschaulungen diskutiert werden. Dann wären auch hier die zwei Möglichkeiten der chinoiden und desmotropen Konstitution gegeben, wobei in letzterem Falle bloß die Annahme gemacht werden muß, daß die zur Erzielung eines unlöslichen Produktes von Raschig vorgesehene Wasserabspaltung aus den Hydroxylgruppen nur bei den (hier seitlichen), offenbar leichter anhydrisierbaren, aliphatischen Hydroxylen stattfindet, wogegen die phenolischen Hydroxyle beim Übergang aus dem löslichen in den unlöslichen Zustand in Gegenwart der geringen Mengen noch vorhandenen Kontaktmittels in die tautomere Ketoform sich verwandeln:



Von diesen beiden Formeln hat allerdings die „Chinoide“ hier die geringere Wahrscheinlichkeit, da bei Annahme derselben eine Aboxydation von Wasserstoff stattfinden müßte, für die hier bei den Phenol-Aldehydkondensationen nicht die Voraussetzung gegeben zu sein scheint. Dagegen hat die letztere, die desmotrope Formel viel für sich, da sie ja bloß durch einfache Atomverschiebung den ausgeprägten Harzcharakter dieser Produkte, die nunmehr im Raschigischen Molekül vier resinophore Gruppen:



enthalten, zwanglos erklärt.

Bei den noch alkalilöslichen Anfangskondensationsprodukten dieser Reihe wäre dagegen nur ein geringer Bruchteil der vorhandenen phenolischen Hydroxyle in der desmotropen Ketoform anzunehmen, der sich möglicherweise durch Ketonreagenzien nachweisen lassen wird. Aber selbst im Falle eines Mißlingens dieses Nachweises wäre dies noch kein Beweis gegen unsere Theorie, da ja, ähnlich wie beim Resorcin, die Desmotropie nicht so stark ausgeprägt zu sein braucht, um ein Ansprechen auf Hydroxylamin oder Phenylhydrazin zu gewährleisten.

Beim Übergang in die unlösliche Form müßte dann die Ketonierung der phenolischen und die Anhydrisierung der aliphatischen Hydroxyle stetig fortschreiten, bis schließlich der durch die zweite Formel gegebene Endzustand völliger Unlöslichkeit erreicht ist.

Nach unserem Dafürhalten scheint dem Formaldehyd bei diesen Kondensationen vornehmlich die Rolle eines Molekülverkettungsmittels zuzukommen, wodurch in erster Linie durch Schaffung größerer Molekülkomplexe und dann auch von Gemischen isomerer Verbindungen (Raschig) die kristallinischen Tendenzen stark herabgemindert werden. Unsere Theorie findet übrigens in den Arbeiten von R. Pummerer¹⁶⁾, der durch gemäßigte Oxydation von Phenolen (mit Ferricyankalium, Bleioxyd, oder Eisenchlorid in Eisessig) zu harzartigen Produkten gelangte, eine starke Stütze. Offenbar sind in diesen Pummererschen Oxydationsprodukten der Phenole chinonartige Konstellationen mit dem „Resinophor“: $-\text{CO}-\text{C}=\text{C}-$ anzunehmen.

¹⁶⁾ Engl. Patent 165 408.

Letzten Endes würden natürlich (übrigens bereits in Gang befindliche) Versuche über die Verharzung der Chinone¹⁷⁾ selbst bei positivem Ausfall diese Resinophortheorie der Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukte außerordentlich stützen.

Wir sind uns nur zu sehr bewußt, auch damit dieses Problem nicht restlos gelöst zu haben, glauben aber doch dieses heikle Thema, welches seit der Publikation Raschigs eigentlich in Vergessenheit geraten ist, wieder eine Strecke vorwärts gebracht zu haben.

[A. 237.]

Zur Analyse von hochprozentigen Wolframlegierungen.

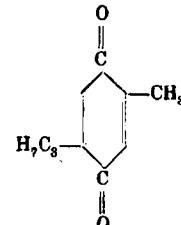
Von Dr. K. SEEL.

Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der Bergakademie, Freiberg i. S.
(Eingeg. 15.7. 1922)

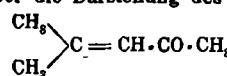
Bei der jetzigen großen technischen Bedeutung von geschmolzenem metallischen Wolfram und dessen hochprozentigen Legierungen hat auch deren Analyse an Wichtigkeit gewonnen. Es kommt hier vor allem die Legierung des Wolframs mit Eisen in Frage, allgemein als Ferrowolfram bezeichnet, dem auch andere Metalle zugesetzt werden. Diese Legierungen enthalten neben Kohlenstoff, auch meist Silicium und Aluminium. Die große Widerstandskraft der Wolframlegierungen gegenüber mechanischen und besonders chemischen Angriffen hat mannigfache, oft mit Schwierigkeiten verbundene Aufschluß- und Analysenmethoden gezeitigt, von denen ich nur die Aufschlüsse durch Schmelzen kurz erwähnen möchte.

Die zerkleinerten Wolframeisenlegierungen, vorwiegend die Wolframstähle, werden zur Entfernung der Hauptmenge Eisen von R. Fieber¹⁾ mit Salzsäure, oder wie schon früher von R. Schöffel²⁾ angegeben mit Königswasser evtl. auch mit Ammonium- oder Natriumkupferchlorid behandelt, worauf der verbliebene geglühte Rückstand mit Soda aufgeschlossen wird. Als erster empfiehlt J. Preußer³⁾ das Material zuerst abzurösten und dann mit Soda aufzuschließen. Diese Art der Vorbehandlung schreibt auch in neuerer Zeit der „Chemiker-Ausschuß des Vereins deutscher Eisenhüttenleute“ vor. Ebenso verfahren Th. Poleck und B. Grützner⁴⁾, die hochprozentiges Ferrowolfram in Händen hatten, und schlossen mit einem Gemisch von Soda-Pottasche auf. Andere wie A. Ziegler⁵⁾ und E. Kuklin⁶⁾ oxydieren vor dem Abrösten und AlkalicarbonatAufschluß durch Abräuchen mit Ammoniumnitrat. Dadurch wird das Wolfram oberflächlich oxydiert und der Platintiegel beim Abrösten nicht angegriffen. Der Aufschluß mit Soda und Salpeter nach vorausgegangenem Glühen an der Luft wird von H. Bornträger⁷⁾ angegeben. L. Weiß und A. Martin⁸⁾ schmelzen das metallische Wolfram ohne Vorbehandlung mit einem Soda-Pottaschegemisch und bei Kohlenstoffgehalt unter Salpeterzusatz zwei Stunden lang im Platintiegel, worauf sie

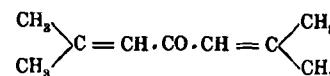
¹⁷⁾ Es sei schon an dieser Stelle auf die interessante Notiz im Meyer-Jacobson, II. Bd., I. Teil, S. 446 [1902] verwiesen, daß das Thymochinon:



welches bei 232° und 760 mm unzersetzt siedet, bei Belichtung in ätherischer Lösung Polymerisation zu einem Bithymochinon (Polythymochinon) erleidet. Die Bedeutung dieser „resinophoren Gruppe“: $-\text{CO}-\text{C}=\text{C}-$ ergibt sich auch aus der Literatur über die Darstellung des Mesityloxyds:



und Phorons:



nach Claisen (Ann. 180, 4 [1876]) durch Kondensation von Aceton mit gasförmiger Salzsäure. Es wird hierbei das Auftreten größerer Mengen eines braunen Harzes — offenbar infolge Polymerisation der beiden angeführten Verbindungen — beschrieben.

¹⁾ R. Fieber, Chem. Ztg. 25, 1083 [1901].

²⁾ R. Schöffel, Ber. 12, 1863 [1879].

³⁾ J. Preußer, Zeitschr. f. analyt. Chem. 28, 173 [1889]; ders., Chem. Ztg. (Repert.) 13, 133 [1889].

⁴⁾ Chemiker-Ausschuß d. Ver. deutsch. Eisenhüttenleute, Chem. Zentralbl. [1920], IV, 268; Stahl u. Eisen 40, 857 [1920].

⁵⁾ Th. Poleck u. B. Grützner, Ber. 26, 35 [1898].

⁶⁾ A. Ziegler, Chem. Ztg. 13, 1060 [1889].

⁷⁾ E. Kuklin, Chém. Zentralbl. 75, I, 543 [1904].

⁸⁾ H. Bornträger, Zeitschr. f. analyt. Chem. 39, 362 [1900].

⁹⁾ L. Weiß u. A. Martin, Zeitschr. f. anorg. Chem. 65, 287 [1910].

dann das aus dem Tiegel gelöste Platin mit Schwefelwasserstoff fällen. H. Mennicke¹⁰), der die verschiedenen Methoden eingehend beschreibt, empfiehlt den Soda aufschluß unter Salpeterzusatz und fällt ebenfalls das Platin durch Schwefelwasserstoff. Andere Aufschlußmittel sind Natriumsuperoxyd und Ätznatron. J. Spüller und S. Kalman¹¹) erwähnen gelegentlich ihrer Arbeit über Ferrochrom, daß mit Natriumsuperoxyd und Ätznatron auch Ferrowolfram im Silbertiegel aufgeschlossen werden kann. Mit den gleichen Agentien schließt F. Bullnheimer¹²) Wolframerze im Nickeltiegel auf. Nach dem Urteil von L. Weiß und A. Martin⁹) in Übereinstimmung mit H. Mennicke¹³) wird jedoch der Nickeltiegel sehr stark angegriffen; außerdem ist das ständig notwendige Umrühren der Schmelze lästig. Abgesehen von den erwähnten, meist für wolframreichere Legierungen geeigneten Alkalicarbonat-Salpeterschmelzen wird noch mit Pyrosulfat nach L. Wolter¹⁴), aber vorteilhafter bei Wolframstählen und wolframärmeren Legierungen aufgeschlossen.

Die erwähnten Aufschlüsse mit Soda, Sodapottasche oder Soda-salpeter im Platintiegel bieten die unverkennbaren Vorteile, daß sie verhältnismäßig einfach auszuführen und vollkommen sind, kurze Zeit erfordern und eine sofortige bequeme Trennung von Wolfram und Eisen zulassen. Durch den Aufschluß leiden jedoch die Platintiegel derartig, daß in Anbetracht der heute enormen Platinpreise, ja allein schon wegen der hohen Formkosten und der bedeutenden Preisspannung zwischen Alt- und Geräteplatin diese Aufschlußmethode umgangen werden muß. Dies gilt besonders für den Fall, wo laufend Analysen von hochprozentigen Wolframlegierungen auszuführen sind. Nach verschiedenen Versuchen hat sich schließlich der Aufschluß von metallischem Wolfram und wolframreichen Legierungen mit Ätznatron und Salpeter im Silbertiegel am besten bewährt. Der Aufschluß gelingt schnell und glatt, ohne daß der Tiegel besonders stark angegriffen wird; auch gestattet er eine einfache Trennung des Wolframs von Eisen und anderen Metallen.

Bei der Bestimmung des Wolframs bevorzuge ich die Fällung der Wolframsäure mittels Mercuronitrat, da die Wolframsäure durch Säuren, wie wiederholt in der Literatur angegeben, nur sehr schwer vollständig abgeschieden werden kann; außerdem ist diese Methode zeitraubend. Nach L. Weiß und A. Martin¹⁵) und auch nach H. Mennicke¹⁶) besteht ein großer Nachteil der Fällung als Mercurowolframalat allerdings darin, daß die Resultate zu hoch und damit unsicher ausfallen; und zwar röhrt dies von einem erheblichen Alkalieinschluß des Mercurowolframat her, der nach meinen Erfahrungen bei den hochprozentigen Legierungen sehr leicht 5% und noch mehr ausmachen kann. Indes gelingt es, durch wiederholtes Ausziehen der geglühten Wolframsäure mit 7% iger Salzsäure, die Wolframsäure so gut wie vollständig von dem Alkali zu befreien und diese Fehlerquelle der sonst vortrefflichen Methode möglichst zu beseitigen.

Das sehr harte Material wird zunächst auf dem Amboß zerschlagen, dann im Stahlmörser zerstoßen, jedoch nicht zerrieben. Der Mörser wird hierbei etwas angegriffen. Sehr wolframreiche Legierungen lassen sich wegen ihrer Sprödigkeit leichter zerkleinern, während mit zunehmendem Eisengehalt (40–60% Eisen) dies immer schwieriger wird. Nach dem Absieben und wiederholten Zerkleinern des Rückstandes wird das Material im Achatmörser pulverisiert. Legierungen mit viel Eisen müssen sehr fein zerrieben werden, eisenärmer jedoch weniger. Das aus dem Stahlmörser eingeschleppte Eisen kann besonders bei Legierungen mit weniger Eisen mittels eines Magneten leicht ausgesogen werden. Die Achatreibschale leidet sehr wenig, so daß die daraus eingeschleppte Kieselsäuremenge nur eine minimale ist. Mit verdünnter Flüssigkeitsäure kann sie nicht entfernt werden, da diese die Legierung angreift.

Zur Bestimmung von Wolfram und Eisen werden etwa 0,5 g der pulverisierten Legierung in einem bedeckten Silbertiegel von etwa 35 ccm Inhalt mit 6 g festem Ätznatron und 3 g Natronsalpeter unter vorsichtigem Erhitzen mit anfangs kleiner Flamme zum ruhigen Fluß niedergeschmolzen. Hierauf wird etwa 1/4 Stunde bis zur beginnenden dunklen Rotglut erhitzt. Die Operation ist bei entsprechender Überwachung der Schmelze in 1 Stunde beendet. Wolframreichere Legierungen erfordern kürzeres, wolframärmer dagegen längeres Erhitzen. Die erkaltete Schmelze wird in einer bedeckten Schale mit Wasser unter Erwärmung aus dem Tiegel gelöst und bis zum völligen Absitzen des Niederschlages mäßig warm stehen gelassen. Nun wird noch warm filtriert und ausgewaschen. Auf dem Filter befindet sich das Eisenoxyd neben sehr geringen Mengen Silber, während das alkalihaltige Filtrat das Natriumwolframat neben Kieselsäure, Aluminium und Spuren Eisen enthält. Das Eisenoxyd wird vom Filter in die vorher benutzte Schale gespritzt, mit Salzsäure und etwas Kaliumchlorat gelöst und durch das gleiche Filter wieder abfiltriert. Auf dem Filter verbleibt neben wenig Chlorsilber bei eisenreicherer Legierung ein geringer unaufgeschlossener Rückstand, der, wie weiter

unten angegeben, in Rechnung gezogen werden muß. Im Filtrat wird ohne Rücksicht auf evtl. fein verteiltes Chlorsilber das Eisen in der bekannten Weise als Hydroxyd mit Ammoniak gefällt und dann als Fe_2O_3 bestimmt. — Die alkalische Wolframatlösung wird zuerst vorsichtig mit Salpetersäure neutralisiert, dann mit wenig Ammoniak versetzt und mäßig warm stehen gelassen. Hierbei fällt das Aluminium mit der Hauptmenge der Kieselsäure aus. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlages wird auf etwa 150 ccm eingeeigt, mit Salpetersäure schwach angesäuert und die Kohlensäure durch Erhitzen ausgetrieben. Dann fällt man in der Kälte mit Mercuronitratlösung und versetzt mit Ammoniak, bis der Niederschlag anfängt grau zu werden. Man läßt am besten über Nacht stehen, filtriert den Niederschlag ab, wäscht mit mercuronitrathaltigem Wasser aus und trocknet ihn. Nach dem Einäschern des Filters im Platintiegel wird das Mercurowolframalat unter dem Abzug vorsichtig erhitzt. Hat der Tiegelinhalt gelbliche Färbung angenommen, so verjagt man nach dem Eindampfen mit verdünnter Salzsäure das Quecksilber vollends. Die noch stark alkalihaltige Wolframsäure wird mit wenig 7% iger Salzsäure kurze Zeit digeriert und der Auszug vorsichtig in ein Schälchen dekantiert. Das Glühen und Ausziehen mit 7% iger Salzsäure wird solange fortgesetzt, bis keine merkliche Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Die gesammelten Salzsäuren, alkalihaltigen Auszügen dampft man ein und prüft auf Wolframsäure. Ich konnte so gut wie gar keine Wolframsäure im Abdampfrückstand finden. Gegebenenfalls muß sie berücksichtigt werden. Die nun alkalifreie Wolframsäure wird von der Kieselsäure durch Abrauen mit Flüssigkeitsäure befreit. — Der oben erwähnte unaufgeschlossene Rückstand, der selbst bei den schwerer aufschließbaren eisenreichen (40–60% Fe) Legierungen 1% nicht viel übersteigt, kann nach dem Glühen im Platintiegel mit wenig Pyrosulfat aufgeschlossen werden. Die Schmelze löst man in Wasser und etwas Salpetersäure, scheidet die Wolframsäure durch Erhitzen ab, filtriert durch ein kleines gehärtetes Filter und bestimmt im Filtrat das Eisen in üblicher Weise als Fe_2O_3 . Die kleinen Mengen Wolframsäure und Eisenoxyd bringt man dann noch in Ansatz.

Wenn ich zusammenfasse, so ergibt sich, daß die Aufschluß- und Analysenmethode in erster Linie die ungewöhnlich starke Beanspruchung der heute enorm teuren Platintiegel erspart. Ein weiterer Vorzug liegt in der Abkürzung der Aufschlußdauer insofern, als das Material vor der Schmelze nicht abgeröstet werden muß, sondern ohne weiteres aufgeschlossen werden kann. Damit geht Hand in Hand auch eine Ersparnis an Gas, da die Schmelze anfangs nur geringes Erwärmen und kurze Zeit nur Erhitzen bis zur dunklen Rotglut erfordert. Der Aufschluß verlangt weiterhin nicht, daß das Material, wie vielfach anderweitig vorgeschrieben, im feinst gebrochenen Zustand vorliegt, sondern es genügt ein feines Zerreiben im Achatmörser. Weitere Vorteile dieses Aufschlusses sind, daß er auch eine bequeme, rasche Trennung des Wolframs von Eisen und auch anderen Metallen in einer Operation zuläßt.

Ein kleiner Nachteil der Aufschlußmethode ist, daß der Silbertiegel etwas angegriffen, und wenig Silber in die Analyse eingeschleppt wird. Darauf braucht aber nicht in dem Umfang wie bei der Verwendung von Platintiegeln Rücksicht genommen werden. Bei hochprozentigen Wolframlegierungen leidet der Tiegel sehr wenig, während eisenreiche ihn merklicher angreifen. Nach Ausführung von 21 Schmelzen mit Material von ganz verschiedener Zusammensetzung beobachtete ich an einem Tiegel nur einen Gewichtsverlust von $\frac{1}{4}$ g einschließlich der Gewichtsverluste, die durch öfteres Reinigen des Tiegels mit Seesand entstanden. Die weitere Verwendbarkeit des Tiegels hat dadurch nicht im geringsten gelitten.

Bei der Wolframbestimmung vermehrt zwar das wiederholte Ausziehen der geglühten Wolframsäure mit Salzsäure zur Entfernung der eingeschlossenen Alkalien die Operationen; doch ist dies bei derartigen Analysen zur Erreichung brauchbarer Wolframwerte unerlässlich. Bei angestellten Vergleichsanalysen stimmen die erhaltenen Resultate für Eisen untereinander gut überein, während man sich beim Wolfram mit Rücksicht auf noch beigemengte Alkalien mit einer Differenz von einigen Zehntel Prozent zufrieden geben muß.

[A. 193.]

Aus Vereinen und Versammlungen.

Bund angestellter Chemiker und Ingenieure.

Akademischer Reichstarif für Handelslaboratorien. Auf der Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands kam die vom Bund angestellter Chemiker und Ingenieure angeregte Frage eines Reichstarifes für die in den Handels- und Untersuchungslaboratorien angestellten Akademiker und die Verknüpfung der Gehaltsanpassung an die Teuerung mit den Zuschlägen zu den Analysenätzen zur Sprache. Das vom Bund vertretene Prinzip wurde von der Versammlung als durchaus berechtigt anerkannt und in einem Schreiben an denselben die Verhandlungsbereitwilligkeit unter gewissen Vorbedingungen erklärt. Es ist anzunehmen, daß diese in unmittelbarer Aussicht stehenden Verhandlungen, das höchste Interesse der angestellten Analytiker besitzen werden. Interessenten, die dem Bund angestellter Chemiker und Ingenieure noch nicht angeschlossen sein sollten, erhalten eingehende Auskunft durch die Geschäftsstelle des Bundes angestellter Chemiker und Ingenieure, Berlin W 35, Potsdamer Str. 36.

¹⁰ H. Mennicke, Metallurgie d. Wolframs, Berlin, 392 [1911].

¹¹ J. Spüller u. S. Kalman, Chem. Ztg. 17, 1412 [1893].

¹² F. Bullnheimer, Chem. Ztg. 24, 870 [1900].

¹³ H. Mennicke, Metallurgie d. Wolframs, Berlin, 383 [1911].

¹⁴ L. Wolter, Chem. Ztg. 84, 2 [1910].

¹⁵ L. Weiß u. A. Martin, Zeitschr. f. anorg. Chem. 65, 289 [1910].

¹⁶ H. Mennicke, Die Metallurgie d. Wolframs, 387.