

dann das aus dem Tiegel gelöste Platin mit Schwefelwasserstoff fällen. H. Mennicke¹⁰⁾, der die verschiedenen Methoden eingehend beschreibt, empfiehlt den Sodaufschluß unter Salpetersäure und fällt ebenfalls das Platin durch Schwefelwasserstoff. Andere Aufschlußmittel sind Natriumsuperoxyd und Ätznatron. J. Spüller und S. Kalmann¹¹⁾ 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 Betracht 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 Mercurowolframat allerdings darin, daß die Resultate zu hoch und damit unsicher ausfallen; und zwar rührt dies von einem erheblichen Alkalieinschluß des Mercurowolframates 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, eisenärmere jedoch weniger. Das aus dem Stahlmörser eingeschleppte Eisen kann besonders bei Legierungen mit weniger Eisen mittels eines Magneten leicht ausgesogen werden. Die Achatreischale leidet sehr wenig, so daß die daraus eingeschleppte Kieselsäuremenge nur eine minimale ist. Mit verdünnter Flußsäure 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 cm Inhalt mit 6 g festem Ätznatron und 3 g Natronsalpeter unter vorsichtigem Erhitzen mit anfangs kleiner Flamme zum ruhigen Fluß niedergeschmolzen. Hierauf wird etwa ¼ Stunde bis zur beginnenden dunklen Rotglut erhitzt. Die Operation ist bei entsprechender Überwachung der Schmelze in 1 Stunde beendet. Wolframreichere Legierungen erfordern kürzeres, wolframärmere dagegen längeres Erhitzen. Die erkaltete Schmelze wird in einer bedeckten Schale mit Wasser unter Erwärmen aus dem Tiegel gelöst und bis zum völligen Absetzen 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 eisenreicheren Legierungen 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 Wolfratlösung 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 eingengt, 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 Mercurowolframat 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 salzsauren, alkalihaltigen Auszüge dampft man ein und prüft auf Wolframsäure. Ich konnte so gut wie gar keine Wolframsäure im Abdampfückstand finden. Gegebenenfalls muß sie berücksichtigt werden. Die nun alkalifreie Wolframsäure wird von der Kieselsäure durch Abrauchen mit Flußsäure 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 gelindes 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 gebeutelten Zustande 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 eisenreichere ihn merklicher angreifen. Nach Ausführung von 21 Schmelzen mit Material von ganz verschiedener Zusammensetzung beobachtete ich an einem Tiegel nur einen Gewichtsverlust von ¼ 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 Untersuchungs-laboratorien angestellten Akademiker und die Verknüpfung der Gehaltsanpassung an die Teuerung mit den Zuschlägen zu den Analysen-sätzen zur Sprache. Das vom Bund vertretene Prinzip wurde von der Versammlung als durchaus berechtigt anerkannt und in einem Schreiben an denselben die Verhandlungsbereitschaft 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. Kalmann, 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. 34, 2 [1910].

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

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