

Auch bei Verarbeitung ganz neutraler Harze mit Öl kann theoretisch, wenn die Harze nur Ester irgend welcher Säuren sind, Säureaustausch stattfinden, doch wird dabei keine Fettsäure frei. E. Fischer hält Acylwanderungen innerhalb eines Glycerids für leicht möglich. In verschiedenen Fällen ist auch der Acylaustausch zwischen Paaren einsäuriger Glyceride nachgewiesen¹¹⁾ und technisch angewendet¹²⁾. Man könnte annehmen, daß die Reaktion auch schon bei niedrigerer Temperatur, vielleicht sogar schon beim Lösen von Harz in Öl oder bei langem Lagern dieser Lösungen auftritt. Der Nachweis der dabei entstehenden Harzsäure = Fettsäure = Mischglyceride steht mit Ausnahme des Wolffschen Fundes noch aus, noch mehr die Klärung ihres Einflusses auf die Eigenschaften eines Lackes.

Wir synthetisierten deshalb — ausgehend von Fettsäuremono- und Diglyceriden — gemischte Harzsäure-Fettsäureglyceride, welche Harz- und Fettsäure im Verhältnis 2 : 1 und 1 : 2 enthielten. Diese Mono-Fettsäure-Di-Abietinate und Di-Fettsäure-Mono-Abietinate wurden nun mit Benzin und Trockenstoff zu Lacken verarbeitet und im Aufstrich mit Lacken verglichen, welche die gleichen Mengen Harz- und Fettsäureester, jedoch in Form einsäuriger Glyceride, also z. B. als Harzester und Leinöl, enthielten.

Es zeigte sich nun, daß die Lacke ausgemischtsäurigen Glyceriden gegenüber denen aus Gemischen einsäuriger Glyceride in bezug auf die wichtigsten Lackeigenschaften — Trockenzeit, Härte, Elastizität, Wasser- und Soda-beständigkeit — nur ganz geringfügige Unterschiede zeigten, anstrichtechnisch also gleichwertig waren.

Diese Erscheinung wurde sowohl bei gemischtsäurigen Estern des Kolophoniums, wie eines sauren Albertols festgestellt.

Aus diesem Grunde ist das unbequeme lange Lagern von Öllacken, das „Reifenlassen“, soweit damit eine Verbesserung durch rein chemische Umsetzungen im Lack erreicht werden soll, zwecklos. Notwendig ist die Reife freilich, wenn man durch sie eine Verbesserung durch rein physikalische Vorgänge, also das Absetzen irgendwelcher schwebender Bestandteile, Verunreinigungen, ausgefallener fettsaurer Salze erreichen will, oder auch, wenn die Gefahr kolloid-chemischer Veränderungen, z. B. des Ausflockens von Kopalbestandteilen, wie es als Folge ungenügenden Ausschmelzens auftreten kann, besteht.

Den letzterwähnten Übelständen begegnet man wohl am besten durch Verwendung von Harzen, die neutral sind, keine Fettsäuren in Freiheit setzen, sich klar lösen — also keine Verunreinigungen enthalten dürfen —; und den Zufälligkeiten des Ausschmelzungsprozesses nicht unterworfen sind.

All diesen Anforderungen genügt aber kein einziges Naturharz. Wohl aber ist es gelungen, wie das Beispiel des Albertols 111 L und anderer öllöslicher Albertole zeigt, Kunstharze herzustellen, die unter Vermeidung der Verwendungsnachteile der Naturharze deren Vorzüge in erhöhtem Maße in sich vereinigen — ich denke hier neben den im Zusammenhang mit der Umesterung geschilderten Vorzügen auch an das hohe und innerhalb der einzelnen Typen konstante Molekulargewicht der Kunstharze, wie es Prof. Eibner erst jüngst in einem Gutachten über das Albertol 111 L feststellte.

Je mehr die Kenntnis der Zusammensetzung der

Rohstoffe und der bei der Verarbeitung eintretenden Umsetzungen und Veränderungen fortschreitet, destomehr wird es gelingen, auch in der Lackindustrie durch Kombination der geeignetsten Rohstoffe die besten Fertigprodukte zu erzielen. [A. 206.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Zur analytischen Bestimmung geringer Mengen anderer Elemente in Wolfram.

Von K. AGTE, H. BECKER-ROSE, G. HEYNE, Berlin.

Die Nachforschungen nach den Faktoren, welche die Wolframmetall- und Drahteigenschaften beeinflussen können, haben veranlaßt, daß die analytische Bestimmung geringer Mengen anderer Elemente neben Wolfram eingehend studiert wurde.

Zunächst wurden die aus der Literatur bekannten Analysenwege einer genauen Nachprüfung unterzogen und, wo es erforderlich erschien, neue Untersuchungsmethoden ausgearbeitet.

So weit es ging, war hierbei der Gesichtspunkt maßgebend, daß der Hauptbestandteil, also hier die Wolframsäure, bei der Trennung nicht in fester Phase zurückbleiben soll, während die zu bestimmende Beimengung in Lösung oder in gasförmigen Zustand übergeführt wird. Denn anderenfalls liegt stets die Gefahr vor, daß die Beimengung zurückgehalten und analytisch nur zum Teil erfaßt wird. Entweder wurde also die Wolframsäure in Lösung gehalten und die Beimengung ausgefällt, in einigen Fällen auch colorimetrisch bestimmt, oder die Wolframsäure wurde durch chemische Umsetzung in leichtflüchtige Chloride umgewandelt und als solche verdampft, wobei die Beimengungen zurückblieben. Bei einigen Nichtmetallen (Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel u. a.) gelang es bisher noch nicht, oder nur unvollkommen, dieses Prinzip durchzuführen.

Die Beimengungen des Wolframs können entweder durch die chemische Zusammensetzung des als Ausgangsmaterial dienenden Scheelits bedingt sein, oder beim fabrikatorischen Verarbeitungsprozeß hinzutreten.

I. Untersuchung des Scheelits.

a) Literaturangaben.

Der Analysenweg, den Arnold¹⁾ bei seinen diesbezüglichen Analysen anwandte, ist für die metallischen Elemente der Gang einer quantitativen Vollanalyse, und für die untersuchten Metalloide besteht er in Spezialreaktionen. Es fehlen aber Angaben über einige wichtig erscheinende Elemente wie z. B. Vanadin, vor allem aber über die Erze, aus denen die untersuchten Wolframsäuren hergestellt wurden. Außerdem schwankten die angegebenen Zahlenwerte erheblich.

b) Angewandte Methode.

In großen Zügen ist Arnolds Analysenvorschrift benutzt worden. Zur Untersuchung gelangen je 25 g Scheelit. Der Aufschluß des Scheelits erfolgt durch Schmelzen mit etwa 3 g Natriumcarbonat und 4 g Kaliumcarbonat pro g Scheelit. Der Rückstand wird mit Salzsäure behandelt, und der Rest wieder mit Soda und Pottasche geschmolzen, endlich nochmals in Königswasser gelöst. Es verbleibt unter 0,01 % Rückstand. Mit den vereinigten Lösungen wird eine Vollanalyse ausgeführt. Die Schwefelwasserstoffgruppe wird in schwach salzsaurer Lösung gefällt, wobei die Wolframsäure durch Weinsäure in Lösung gehalten wird. Vor Untersuchung der Schwefelammoniumgruppe wird die Wolframsäure durch Ein-

¹¹⁾ Grün, Limpächer, Huber, Z. ang. Ch. 38, 827 [1925].

¹²⁾ D. R. P. 417 251. Ölwerke Germania und Dr. W. Normann.

¹⁾ Arnold, Z. anorg. Ch. 88, 74, 333 [1914].

gießen der ammoniakalischen Lösung in siedende Salzsäure zum größten Teil gefällt. Im eingedampften Filtrat wird die Weinsäure durch Glühen zerstört und der Rückstand mit Wasser ausgezogen, wobei sich der Rest der Wolframsäure als Natriumwolframat herauslöst. Die quantitative Bestimmung der einzelnen Elemente ist nach dem üblichen Analysengang durchgeführt.

c) Ergebnis.

Die Analyse eines australischen Scheelits hat zu folgenden Ergebnissen geführt:

1. WO_3	ca. 63,31	%	14. P_2O_5	ca. 0,5	%
2. CaO	" 9,51	"	15. V_2O_5	—	"
3. Fe_2O_3	" 10,72	"	16. NiO	" 0,005	"
4. SiO_2	" 15,04	"	17. CoO	" 0,001	"
5. MoO_3	" 0,012	"	18. TiO_2	" 0,002	"
6. PbO	" 0,002	"	19. MnO	" 0,014	"
7. Bi_2O_3	" 0,025	"	20. Al_2O_3	" 0,096	"
8. HgO	—	"	21. ZnO	" 0,274	"
9. CuO	" 0,022	"	22. BaO	—	"
10. CdO	—	"	23. MgO	" 0,317	"
11. Sb_2O_3	" 0,002	"	24. B	—	"
12. SnO_2	" 0,03	"	25. Alkalien	nicht quantitativ untersucht.	
13. As_2O_3	" 0,2	"			

Aus der Tabelle ergibt sich, daß neben Calciumoxyd und Wolframsäure in besonders großen Mengen Eisen und Kieselsäure vorhanden sind. Die Gangart dürfte zum Teil in Form von magnesium- und aluminiumhaltigen Mineralien vorliegen. Daneben finden wir die Metalloide Phosphor und Arsen und die Metalle Zinn und Zink. Ferner sind, allerdings in kleineren Mengen, Kupfer, Wismut, Molybdän und Mangan nachweisbar. Die übrigen Elemente sind, wenn überhaupt, in Spuren zugegen.

II. Untersuchung von Wolframmetall und -Säure.

Zur Klärung des Beimengungsproblems war es bei der Untersuchung der Wolframsäuren und -Metalle notwendig, sich mit jedem im Scheelit gefundenen Element eingehend zu befassen und analytisch zu untersuchen, ob es im Laufe des Bearbeitungsprozesses abgeschieden wird, ebenso ob Elemente im Verlaufe der Bearbeitung dazukommen. Dazu war in erster Linie erforderlich, möglichst einfache, eindeutige Analysenvorschriften auszuarbeiten.

1. Nachweis von Kieselsäure, Aluminium, seltenen Erden, Magnesium, Calcium, Kalium und Natrium.

Für die analytische Untersuchung sind am leichtesten zu erfassen Kieselsäure, seltene Erden, Aluminium, Magnesium, Calcium, Kalium, Natrium, da sie beim Verflüchtigen der Wolframsäure im Schwefelchlorür- resp. Chloroformstrom quantitativ nachgewiesen werden können.

a) Literaturangaben.

In der Literatur finden sich zahlreiche Angaben über das Schwefelchlorürverfahren. Matignon und Bourion²⁾ wandten das Chlorschwefelgemisch an zur Bestimmung der Wolframsäure und zu ihrer Trennung von anderen Körpern.

Das Chloroform-Luft-Verfahren wurde auf Grund der von Nicolardot³⁾ benutzten Methode ausgearbeitet. Nicolardot trennte die Wolframsäure von der Kieselsäure mittels Luft-Chloroformdämpfen.

b) Angewandte Methoden.

Schwefelchlorürmethode. 6–8 g Wolframsäure werden im elektrischen Ofen bei etwa 400° unter dauerndem Durchleiten von $\text{Cl}_2 + \text{S}_2\text{Cl}_2$ erwärmt,

bis ein gewichtskonstanter Rückstand bleibt. Reaktionsdauer 5 bis etwa 20 Stunden. Wolframmetall wird durch Abrösten in Säure übergeführt und weiter, wie oben beschrieben, behandelt.

Mit dieser Methode sind bestimmbar Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium und Kieselsäure, dagegen sind die Chloride von den Edelerden und Aluminium teilweise flüchtig.

Die einzelnen Elemente werden im üblichen Analysengang bestimmt.

Chloroformmethode. 6–8 g Wolframsäure oder ein fein gepulvertes Wolframmetall werden unter dauerndem Durchleiten eines schwach chloroformhaltigen Sauerstoffstromes auf 800° erwärmt, bis ein vollkommen weißer, gewichtskonstanter Rückstand bleibt. Dauer der Reaktion 5–10 Stunden.

Mit dieser Methode sind bestimmbar außer Al_2O_3 und SiO_2 auch TiO_2 , Ta_2O_5 , ThO_2 , ZrO_2 und CeO_2 . Calciumoxyd und Magnesiumoxyd sind teilweise, die Alkalien fast vollständig flüchtig.

c) Empfindlichkeit.

Die Empfindlichkeit dieser Rückstandsmethode richtet sich nach der Größe der Einwäge, die durch Nachfüllen der Schiffchen bis auf 50 g gesteigert werden kann. So ist jedes Beimengungselement in Mengen von 0,002 % noch leicht zu bestimmen.

2. Nachweis von Eisen.

Eine der Hauptbeimengungen ist Eisen, im Scheelit mit etwa 7 % gefunden. Es kann außerdem im Fabrikationsgang überall da, wo Eisengeräte verwendet werden, ins Metall gelangen.

a) Literaturangaben.

Die Trennung von Wolfram-Eisen ist eine häufig durchgeführte Operation, die nur für die hier vorliegenden Zwecke auszugestalten ist.

Liegen Wolframpulver oder -stäbe zur Analyse vor, so hat sich am besten der Salpeter-Flußsäure-Aufschluß bewährt. Dazu brauchen geschmolzene und hoch gesinterte Stücke nur grob zerschlagen zu werden. Man vermeidet also dabei, daß durch Zerkleinern in einem Diamantmörser Eisen in die Analysenprobe gelangt.

Zur Abscheidung des Eisens aus der Lösung kommen in Betracht:

1. die Fällung als Hydroxyd mit Ammoniak oder Natriumcarbonat aus der Ammonwolframatlösung. Die Grenze der Empfindlichkeit liegt bereits bei 0,03 % Fe, da Ammonwolframat zur Komplexbildung neigt.

2. Die Fällung als Sulfid mit Schwefelwasserstoff aus der ammoniakalischen Wolframlösung. Die Grenze der Empfindlichkeit liegt bei 0,001 %.

Die Identifizierung des Niederschlages kann erfolgen:

1. mit colorimetrischen Methoden: Die Methoden erscheinen ungenau, da die Berliner-Blaufärbung abhängig von Temperatur und Säurekonzentration und die Farbtintensität durch Ammonrhodanid abhängig von den Lösungsgenossen ist.

2. mit Titrationmethoden: Bei der Permanganatmethode ist die Reduktion so kleiner Mengen schwer durchzuführen. Die Thiosulfatmethode⁴⁾ ist leicht anwendbar und arbeitet genau genug. Zusätze von Cuprojodid oder Arbeiten in Kohlendioxyd-Atmosphäre wird empfohlen, erscheint jedoch bei

²⁾ Bourion, Compt. rend 146, 1102; C. 79, II, 201 [1908].

³⁾ Nicolardot, Compt. rend. 147, 795 [1908]; C. 79, II, 2037 [1908].

⁴⁾ Nach K. Mohr, Treadwell, kurz. Lb. d. anal. Ch. Bd. II, 10. Aufl., 1922, S. 580; F. L. Hahn u. H. Windisch, B. 56, 598 [1923].

kleineren Eisenmengen und größerem Überschuß an Kaliumjodid nicht erforderlich.

b) Angewandte Methode.

Unter Verwendung dieser Literaturangaben gestaltet sich der Analysengang folgendermaßen: Das Wolframmetall wird im Salpeter-Flußsäuregemisch gelöst, fast zur Trockne eingedampft, in Ammoniak eingegossen, und dann wird Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach mehrstündigem Stehen kann man das Sulfid filtrieren. Es wird verascht, in Salzsäure gelöst und fast zur Trockne gedampft. Nun kann es nach Zusatz von Kaliumjodid und Stärke mit $n/100$ -Thiosulfatlösung titriert werden.

c) Empfindlichkeit.

Die Empfindlichkeit der Methoden wurde durch Zusatz von Ferrichlorid geprüft. Bei einer Einwage von 10 g liegt die Grenze der Empfindlichkeit bei 0,001 % Fe.

3. Nachweis von Zink.

Da in der Scheelitanalyse bis 0,22 % Zink als Beimengung gefunden wurden, so war die systematische Untersuchung auf dieses Element notwendig.

a) Literaturangaben.

Eine Methode zum Nachweis kleiner Zinkmengen in Wolfram findet sich in der Literatur nicht. Arnold bestimmte es im üblichen Lauf des quantitativen Analysenganges, der jedoch gerade für Zink umständlich und ungenau ist.

b) Angewandte Methode.

Die von uns benutzte Methode beruht auf folgendem Gedankengang: Bekanntlich kann Zink quantitativ neben einigen anderen Elementen aus neutraler Lösung in Anwesenheit von Natriumazetat, das als Puffer wirkt, mit Schwefelwasserstoff gefällt werden. Dadurch wird eine weitgehende Trennung von den übrigen besonders in Betracht kommenden Beimengungselementen der Schwefelammongruppe, wie Eisen u. a., erreicht.

Die Ausführung gestaltet sich wie folgt: Die alkalische Wolframatlösung wird unter Zusatz von etwas Weinsäure vorsichtig neutralisiert und mit Natriumazetat versetzt. In die neutrale Lösung wird Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der ausfallende Niederschlag wird zuerst mit Schwefelammon behandelt und dann in Salzsäure gelöst. In die Salzsäurelösung wird abermals Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei die Sulfide der Schwefelwasserstoffgruppe ausfallen und das Zink im Filtrat verbleibt. Die Bestimmung des Zinks im Filtrat erfolgt, nach dem Vertreiben des Schwefelwasserstoffs durch Kochen, am besten mittels Ammonphosphats nach der von H. Tamm⁵⁾ angegebenen Methode. Das Zink wird ähnlich wie sonst Magnesium als Pyrophosphat gewogen. Die titrimetrischen Bestimmungsmethoden⁶⁾ versagen bei kleinen Mengen vollständig. Eine colorimetrische Methode kommt nicht in Betracht.

c) Empfindlichkeit.

Die Empfindlichkeit der gravimetrischen Methode wurde durch definierten Zusatz von Zinksulfat geprüft. Die Grenze der Empfindlichkeit liegt bei entsprechend großer Einwage bei 0,008 % Zink.

4. Nachweis von Phosphor und Arsen.

Phosphor und Arsen müssen in besonderer Einwage bestimmt werden. Wegen ihrer nahen analytischen Verwandtschaft werden sie zweckmäßig zusammen behandelt.

⁵⁾ Treadwell, Bd. II, 117.

⁶⁾ Koninck u. Prost, Z. ang. Ch. 9, 460; 564 [1896].

a) Literaturangaben.

Bei den Untersuchungen konnte zurückgegriffen werden auf die Arbeiten von Arnold. Im Einklang damit ergab sich, daß zur Phosphor- und Arsentrennung die Methode der Fällung mit Magnesiainmischung weitgehend Vorteile gegenüber anderen Verfahren aufweist. Man kann mit dieser Methode die kleinsten Phosphor- und Arsenmengen gleichzeitig abscheiden. Als weitere Methoden kommen in Betracht für Phosphor die Ammonmolybdatmethode und für Arsen die Destillationsmethode von Moser und Ehrlich⁷⁾ und als qualitativer Nachweis die Gutzeitische Reaktion.

b) Angewandte Methode.

Die zur quantitativen Phosphor- und Arsenfällung benutzte Methode gestaltete sich wie folgt: Die alkalische Lösung von 1 g Wolframsäure wird in der Siedehitze mit 100 ccm Magnesiainmischung gefällt, und Phosphor und Arsen in bekannter Weise als geglühtes Magnesiumpyrophosphat und -arseniat bestimmt. Daneben wird, nach der Methode von Moser und Ehrlich, Arsen mit Methylalkohol und Salzsäure in Gegenwart von Pyrogallol bei 80° überdestilliert und im salzsauren Destillat, bei größeren Mengen durch Titration mit $n/100$ -KBrO₃-Lösung nach Györy⁸⁾, oder bei ganz kleinen Mengen colorimetrisch als As₂S₃ bestimmt. Der so gefundene Arsenwert gestattet dann die Ermittlung des Phosphorgehaltes aus den Magnesiumpyrosalzen. Zur eventuellen Kontrolle empfiehlt sich die direkte Bestimmung des Phosphors aus dem Magnesiumniederschlag als Ammonphosphormolybdat nach Verflüchtigung des Arsens als Tribromid.

c) Empfindlichkeit.

Die Genauigkeit der Methode ist sehr groß und kann bei Einwage von 10 g auf 0,001% sowohl für Phosphor als auch für Arsen erweitert werden. Die Empfindlichkeit wurde geprüft durch Zusatz von Phosphor als Phosphorsalz und von Arsen als Arsensäure.

5. Nachweis von Zinn.

Im Scheelit wurden Mengen bis zu 0,08% Zinn gefunden.

a) Literaturangaben.

In der Literatur werden zur Abtrennung des Zinns von Wolfram empfohlen:

1. der übliche quantitative Analysengang, nach welchem Arnold arbeitet. Er ist naturgemäß äußerst umständlich;
2. die Reduktion mit Zink⁹⁾. Die Methode ist ziemlich unsicher;
3. die elektrolytische Trennung nach Treadwell¹⁰⁾.

b) Angewandte Methode.

Die bei uns angewandte Methode beruht auf der elektrolytischen Abscheidung des Zinns aus der alkalischhaltigen Wolframlösung. Die nicht zu stark alkalische Lösung der Wolframsäure wird unter Zusatz von 5 g Na₂S und 1 g NaHSO₃ pro g WO₃ mit etwa 4 Volt und 1,2 Amp. 4 Stunden bei 60° elektrolysiert. Das auf der Platinkathode niedergeschlagene Zinn kann als solches gewogen werden. Besser ist es jedoch wegen der Abscheidung eines Zinnanteiles als Sulfür dieses in Salzsäure zu lösen, eventuell zu reduzieren und das ent-

⁷⁾ Moser u. Ehrlich, B. 55, 430 [1922].

⁸⁾ Györy, Treadwell Bd. II, S. 584.

⁹⁾ H. Angenot, Z. ang. Ch. 19, 140 [1906].

¹⁰⁾ W. D. Treadwell, Z. f. Elektroch. 19, 381 [1913].

standene SnCl_2 jedometrisch zu bestimmen, wobei die Titration mit einer $n/1000\text{-J}_2$ -Lösung möglich ist. Andere Elemente, auch Molybdän, stören bei der elektrolytischen Abscheidung nicht.

c) Empfindlichkeit.

Die Genauigkeit der Methode beträgt bei 10 g Einwaage 0,001% Sn. Die Empfindlichkeit wurde geprüft durch Zusatz von $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$.

6. Nachweis von Wismut.

Wismut befindet sich im Scheelit in Mengen von 0,017%. Arnold hat gleichfalls Wismut in Handelsprodukten gefunden.

a) Literaturangaben.

Für die quantitative Bestimmung von Wismut findet sich außer der in der Arbeit von Arnold¹⁾ gegebenen Zusammenstellung keine Angabe über eine direkte Methode zur Bestimmung kleinster Mengen.

Arnold benutzte den quantitativen Analysengang, um Wismut nachzuweisen. Mittels einer eleganten Methode, die von Paneth-Donau¹¹⁾ stammt, läßt sich Wismut folgendermaßen bestimmen: Frisch geglühtes Calciumoxyd aus reinstem Calciumcarbonat gibt im unteren Teil einer Wasserstofflampe beim Befeuchten mit einer Wismutlösung eine violette bis kornblumenblaue Lumineszenz, mit deren Hilfe bis 10^{-7} mg Wismut nachweisbar sein sollen.

b) Angewandte Methode.

Diese Methode wurde bei uns verwendet. Durch Entwicklung von Wismutwasserstoff im Marsh'schen Apparat wird ein Wismutspiegel hergestellt, der mit Hilfe der Panethschen Reaktion als solcher identifiziert werden kann.

Auch die Trennung im üblichen Analysengang, die allerdings etwas umständlich ist, führt zum Ziel. Wismut wird in der Schwefelwasserstoffgruppe (Wolframsäure wird durch Weinsäure in Lösung gehalten) gefällt. Der Niederschlag wird durch Natriumsulfid in Sulfosäuren und Sulfobasen getrennt. Das Wismutsulfid wird in Salpetersäure gelöst, und daraus wird — gegebenenfalls nach Abtrennung des Bleies — das Wismut durch Ammoncarbonat nach Löwe als basisches Salz abgeschieden und durch Glühen als Bi_2O_3 bestimmt. Zur Identifizierung eignet sich auch hier wieder die Panethsche Reaktion.

c) Empfindlichkeit.

Die Genauigkeit beider Methoden wurde geprüft durch Zusatz von Wismutnitrat. Die Grenze der Empfindlichkeit liegt bei 0,002% Wismut.

7. Nachweis von Kupfer.

Kupfer findet sich im Scheelit in Mengen von 0,015%, auch schon von Arnold¹⁾ in Wolframsäure nachgewiesen.

a) Literaturangaben.

Methoden zum direkten Nachweis einer Kupferverunreinigung in Wolfram bestehen in der Literatur nicht. Arnold isolierte dieses Element im Laufe des quantitativen Analysenganges. In ähnlicher Weise trennten Biltz und Markus¹²⁾ geringe Mengen Kupfer aus den Kalisalzen des Staßfurter Vorkommens. Die beiden Forscher geben auch eine sehr genaue colorimetrische Methode zum Nachweis kleinster Kupfermengen an, die bereits vor ihnen schon mehrfach angewandt worden ist.

¹¹⁾ Paneth-Donau, B. 51, 1736 [1918].

¹²⁾ Biltz u. Markus, Z. anorg. Ch. 64, 236 [1909].

b) Angewandte Methode.

Die von uns benutzte Methode beruht unter Berücksichtigung der Kupfer-Wolframtrennung auf dem Verfahren von Biltz und Markus. Kupfer wird durch Schwefelwasserstoff aus der wein- und salzsauren Lösung der Wolframate gefällt, mit Schwefelammon behandelt, und dann wird das Sulfid in Salpetersäure (1,2) gelöst. Die Salpetersäure wird durch mehrfaches Eindampfen mit Salzsäure entfernt, und die Lösung mit 0,3 ccm einer jedesmal frisch hergestellten 5prozentigen Lösung von Ferrocyankalium versetzt und auf 100 ccm aufgefüllt. Die Vergleichslösung enthält in 100 ccm ebensoviel Ferrocyankalium und 0,1 mg Kupfer bzw. Kupfersulfat. Der colorimetrische Vergleich erfolgt am besten in bekannter Weise im Wolffschen Colorimeter.

Man kann auch rein qualitativ, aber bis auf Spuren, Kupfer auf mikrochemischem Wege nach F. Feigl¹³⁾ mittels Benzidin bestimmen.

c) Empfindlichkeit.

Die Genauigkeit der Methode wurde geprüft durch Zusatz von Kupfersulfat. Die Empfindlichkeit läßt sich bis auf 0,1 ng Kupfer, bei Einwaage von 10 g auf 0,001% ausdehnen.

8. Nachweis von Molybdän.

Molybdän wurde im Scheelit in Mengen von 0,008 % gefunden. Daher mußten auch für dieses Element genauere Analysenmethoden ausgearbeitet werden.

a) Literaturangaben.

Die vielen in der Literatur angegebenen Methoden zur Trennung von Molybdän und Wolfram sind nicht brauchbar, wenn es sich um Molybdänmengen in der Größenordnung handelt, wie sie im Ausgangsscheelit vorliegen.

Die colorimetrische Methode mit Kaliumxanthogenat¹⁴⁾ und mit Kaliumrhodanat-Zinnchlorür¹⁵⁾ ist dagegen zum Nachweis sehr kleiner Mengen geeignet.

b) Angewandte Methode.

Von uns wurde die Xanthogenatmethode benutzt. Die zu prüfende Wolframsäure (etwa 1 g) wird in Natronlauge gelöst, mit Phosphorsäure angesäuert, gekühlt und mit einer frisch hergestellten 5%igen Kaliumxanthogenatlösung versetzt. Bei wenig Molybdän tritt rosa, bei größeren Mengen dunkelviolette Färbung ein. Die Färbung verschwindet rasch.

c) Empfindlichkeit.

Die Grenze der Empfindlichkeit der colorimetrischen Methode liegt bei 0,002% Mo.

9. Nachweis von Mangan.

Mangan findet sich im Scheelit nur in Mengen, die in der Größenordnung von 0,01% liegen.

a) Literaturangaben.

Trennungen von Wolfram und Mangan sind nur bei Stahluntersuchungen ausgeführt. Bei der Trennung ist auch zu beachten, daß Mangan leicht Komplexsalze mit Ammonwolframat bildet. Die genaueste Methode für geringe Mengen ist die colorimetrische durch die Färbung des Permanganats¹⁶⁾.

¹³⁾ Feigl, Mikrochemie I, 4 [1923].

¹⁴⁾ Siewert, Z. f. d. ges. Naturw. 23, 5 [1864]; J. B. 1864, 707; J. Koppel, Ch. Ztg. 43, 777 [1919].

¹⁵⁾ W. J. King, Ind. and Eng. Chem. 15, 350; Chem. Ztg. 48, 780 [1924]; C. 94, IV, 440 [1923].

¹⁶⁾ Treadwell, Bd. II, S. 106; H. E. Walters, Chem. News, 84, 239 [1901].

b) *Angewandte Methode.*

Bei der Ausführung der Analyse ist zu beachten, daß das Material nicht im Diamantmörser zerkleinert werden darf, da das Resultat durch den Mangangehalt des Stahls *beeinflusst werden kann*. Der Analysengang selbst gestaltet sich wie folgt: Die Substanz wird im Salpeter-Flußsäuregemisch aufgeschlossen; die Lösung wird in einer Platinschale bis fast zur Trockne eingedampft. In die verdünnte, alkalisch gemachte Lösung wird in der Hitze Schwefelwasserstoff eingeleitet. Man läßt im Schwefelwasserstoffstrom erkalten. Nach zwölfstündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltriert. Der Rückstand wird in möglichst wenig verdünnter, heißer Salzsäure gelöst, dann zur Trockne eingedampft, darauf mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht, mit Wasser verdünnt und mit 0,2%iger Silbernitratlösung versetzt. Nach Zugabe von 1 g Ammoniumsulfat wird die Lösung bis zur beginnenden Rotfärbung erwärmt. Die Lösung muß so lange ohne weiteres Erwärmen stehen, bis die Färbung nicht mehr zunimmt. Dann wird sie in einen Meßkolben abgefüllt. Eine Permanganatlösung bekannter Konzentration wird mit schwefliger Säure reduziert und in der gleichen Weise wie die zu untersuchende Lösung oxydiert. Beide Lösungen werden darauf im Colorimeter verglichen.

c) *Empfindlichkeit.*

Geprüft wurde die Empfindlichkeit an Lösungen bekannter Konzentration sowie an Mangan-Wolfram-Komplexverbindungen, wobei die Komplexe durch Ammoniumsulfid quantitativ zerstört wurden. Die Grenze der Empfindlichkeit liegt bei 10 g Einwage bei 0,002%.

10. *Nachweis von Nickel.*

Der Gehalt des Scheelits an Nickel ist an sich unbedeutend; jedoch kann im Verarbeitungsgange Nickel in das Metall gelangen.

a) *Literaturangaben.*

In der Literatur finden sich keine Angaben zum Nachweis kleiner Mengen Nickel in Wolfram. Dagegen sind die üblichen quantitativen Nickelbestimmungsmethoden für den vorliegenden Zweck brauchbar, besonders die Abscheidung mit Dimethylglyoxim.

b) *Angewandte Methode.*

Man fällt das Nickel unmittelbar aus der ammoniakalischen Wolframlösung mit Dimethylglyoxim in üblicher Weise. Eisen wird durch Zugabe von Weinsäure am Mitfallen verhindert.

Handelt es sich darum, Spuren von Nickel zu bestimmen, so empfiehlt es sich, in die schwach ammoniakalische, dimethylglyoxinhaltige Lösung Schwefelwasserstoff einzuleiten. Spuren Nickel zeigen sich dann durch tief rotbraune Färbung an. Nach etwa zwölfstündigem Stehen setzen sich die Sulfidteilchen ab. Der Niederschlag wird in konzentrierter Salpetersäure gelöst. Man nimmt nun in möglichst kleinen Gefäßen die Fällung mit Dimethylglyoxim nochmals vor.

c) *Empfindlichkeit.*

Die Genauigkeit der Methode wurde durch Zusatz von Nickelsulfat geprüft. Die Grenze der Empfindlichkeit liegt bei 0,01% Nickel.

11. *Nachweis von Antimon.*

Der Gehalt des Scheelits an Antimon ist mit 0,001% sehr gering.

a) *Literaturangaben.*

Arnold¹⁾ bestimmte Antimon im üblichen Ana-

lylsengang, wie er auch von uns bei der analytischen Untersuchung der Scheelite ausgeführt worden ist.

b) *Angewandte Methode.*

Es liegt nahe, ähnlich wie beim Wismut die Bildung eines Metallspiegels zur Ausgestaltung einer genauen Methode zu benutzen. Die Untersuchung des Antimonspiegels läßt sich gleichfalls mit Hilfe der Panethschen Reaktion durchführen¹¹⁾. Die dabei auftretende Lumineszenz ist für Antimon von fahlblauer Farbe und bis zu 0,001 mg Antimon sichtbar.

Legt man auf quantitative Bestimmung Wert, so muß der umständliche Analysengang innegehalten werden, bei dem Antimon, nach Trennung von den übrigen Beimengungen der Schwefelwasserstoffgruppe, aus cyanalkaliumhaltiger Lösung auf Platin elektrolytisch abgeschieden wird. Die direkte Antimonelektrolyse aus der alkalisulfidhaltigen Wolframlösung, wie sie beim Zinn angewandt werden konnte, gab im Gegensatz zu der Trennung im Analysengang ungenaue Werte und war daher nicht verwertbar.

c) *Empfindlichkeit.*

Die Genauigkeit der Methode wurde geprüft durch Zusatz von $K_2H_2Sb_2O_7 \cdot 6 aq.$ Bei einer Einwage von 10 g liegt die Grenze der Empfindlichkeit bei 0,001% Sb.

12. *Nachweis von Blei.*

Blei kommt in geringen Mengen im Scheelit vor. Man muß also bei der Untersuchung von Wolframsäure und Metall dessen Anwesenheit berücksichtigen.

a) *Literaturangaben.*

Arnold¹⁾ trennte das Blei im üblichen Analysengang und bestimmte es nach der Isolierung gravimetrisch als Bleisulfat. Diese Methode ist, wie alle gravimetrischen, für den Nachweis kleinster Mengen als nicht besonders geeignet anzusehen. Hier empfiehlt sich die sehr exakte colorimetrische¹⁷⁾ Methode als Bleisulfid, die bereits zur Bestimmung des Bleis in Trinkwasser benutzt wird.

b) *Angewandte Methode.*

Im Anschluß an die colorimetrische Methode wurde zur Trennung des Bleis von Wolframsäure folgendermaßen verfahren: Der Schwefelwasserstoff-Niederschlag wird in bekannter Weise aus der salzsauren Lösung des Wolframates, der etwas Weinsäure zugesetzt wird, abgeschieden, wobei Blei als Sulfid mit ausfällt. Die Sulfide werden in Salpetersäure gelöst und das Blei anodisch als Bleisuperoxyd am Platin abgeschieden (0,5—1 Amp., 2—2,5 Volt, 50—60°¹⁸⁾).

Die gravimetrische Bestimmung des Bleis als Bleisuperoxyd oder nach vorsichtigem Glühen als Bleioxyd kann man auf folgende Art umgehen: Das der Platinelektrode anhaftende Bleisuperoxyd wird in einem Gemisch von Ammonoxalat und Salzsäure gelöst. Das Blei wird nun colorimetrisch durch Zugeben von 3—4 Tropfen farbloser, etwa 10%iger Natriumsulfidlösung und Vergleich mit bekannten Bleilösungen im Colorimeter in üblicher Weise bestimmt.

Man kann auch das elektrolytisch abgeschiedene Bleisuperoxyd titrimetrisch in der salzsauren Lösung durch Hinzufügen von Kaliumjodid und Titrieren des frei werdenden Jods mit Natriumthiosulfat einigermaßen exakt bestimmen.

¹⁷⁾ Stock-Stähler, Prakt. der quant. anorg. Anal. S. 103 [1920].

¹⁸⁾ Treadwell, II. Bd., S. 146.

c) Empfindlichkeit.

Die Genauigkeit der colorimetrischen Bleibestimmung beträgt 0,0005 mg, die der Bestimmung des Bleis in Wolframsäure mindestens 0,001 %. Geprüft wurde die Methode durch Zusatz definierter Mengen Bleinitrat.

13. Nachweis von Kobalt.

Da sich im Scheelit nur geringe Mengen von Kobalt befinden, mußte das Verhalten geringer Mengen Kobalt analytisch untersucht werden.

a) Literaturangaben.

Für den Nachweis von Kobaltspuren speziell in Wolfram finden sich in der Literatur bisher keine Angaben.

b) Angewandte Methode.

Für die analytische Trennung von Wolfram und Kobalt kommt daher, wenn noch andere Schwermetallsalze zugegen sind, nur der übliche Analysengang in Frage: Die Ausfällung mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung. Sie ist auch bei kleinen Mengen quantitativ, wenn man die Lösung nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff 12 Stunden stehen läßt. Die sicherste und einfachste Bestimmungsform für Kobalt ist die elektrolytische. Die Lösung muß sehr stark ammoniakalisch sein und auf 100 ccm Lösung 30–40 ccm konzentrierten Ammoniak und etwa 5 % Ammonsulfat enthalten. Die Abscheidung erfolgt auf einer Platinnetz-elektrode. Die Stromdichte beträgt 1 Amp./qdm. Dann läßt sich Kobalt auch colorimetrisch unmittelbar neben großen Mengen Wolfram nach der Vogel'schen Reaktion bestimmen. Die neutralisierte Ammoniaklösung wird mit einem erheblichen Überschuß von Rhodanammon versetzt und mit Amylalkohol ausgeschüttelt.

c) Empfindlichkeit.

Die Genauigkeit der Methode wurde durch Zusatz von Kobaltsulfat geprüft. Die Grenze der Empfindlichkeit liegt bei einer Einwage von 10 g für die gravimetrische, von 1 g für die colorimetrische Methode bei 0,01 %.

14. Nachweis von Vanadin.

Die Systematik des Beimengungsproblems verlangt eine genaue Methode zum Nachweis kleinster Mengen Vanadin, insbesondere da durch die Arbeiten von Smith und Exner¹⁹⁾ bekannt geworden ist, daß Vanadin auch nach zehnmaligem Umkristallisieren des Ammonwolframat aus wässriger Lösung noch in der von den Kristallen eingeschlossenen Mutterlauge zu finden ist.

a) Literaturangaben.

In der Literatur finden sich keine Anhaltspunkte für eine direkte Trennungsmethode von Vanadin und Wolfram. Der eingeschlagene Weg ist nur durch das chemisch verschiedene Verhalten von Vanadin einerseits und Wolfram andererseits bedingt. Dagegen gibt die Literatur maßanalytische und colorimetrische Methoden an, mit denen eine genaue Bestimmung kleinster Vanadinmengen nach ihrer Isolierung durchführbar erscheint. Die maßanalytische Bestimmung beruht darauf, daß die schwefelsaure Lösung des Vanadats mit Schwefeldioxyd zum blauen Vanadylsalz reduziert wird. Darauf wird — zur Entfernung überflüssiger schwefliger Säure — unter Kochen Kohlendioxyd eingeleitet und in der Hitze mit $\frac{1}{100}$ n-Permanganat auf bleibende Rosafärbung titriert. Bei der colorimetrischen Methode²⁰⁾ ruft Wasserstoffsuperoxyd in der schwefelsauren Vanadat-

lösung eine Rosafärbung hervor. Die Genauigkeit dieser Methode wurde mit 0,002 mg Vanadin in 1 ccm Lösung festgestellt.

b) Angewandte Methode.

Die zu untersuchende Wolframsäure wird durch Schmelzen mit Alkalicarbonat in Lösung gebracht. Ein eventueller Gehalt an Titan stört die spätere colorimetrische Bestimmung mit Wasserstoffsuperoxyd nicht, da Titan ungelöst bleibt. Die neutrale Lösung wird dann in bekannter Weise (nach H. Rose) mit Merkuronitrat gefällt, wobei nur Wolfram und Vanadin, aber nicht andere Elemente ausfallen. Der zur Quecksilberentfernung geglühte Niederschlag wird abermals mit Alkalicarbonat geschmolzen und die klare Lösung in siedende Schwefelsäure eingegossen. Dabei fällt die Hauptmenge an Wolframsäure aus; geringe Mengen kolloidaler Wolframsäure schaden der folgenden maßanalytischen oder colorimetrischen Bestimmung des Vanadins nicht. Auch die Anwesenheit von Phosphorsäure wirkt nicht störend. Eine Komplexbildung zwischen Vanadin und Wolfram tritt gleichfalls nicht ein.

Die Umgehung der Merkuronitratfällung, d. h. sofortige Bestimmung des Vanadins aus der erstmaligen Schmelze, scheint möglich, liefert aber nicht immer exakte Werte, ohne daß Gründe hierfür angegeben werden können.

c) Empfindlichkeit.

Die Genauigkeit der Methode wurde geprüft durch Zusatz von NH_4VO_3 . Die Grenze der Empfindlichkeit liegt bei einer Einwage von 10 g bei 0,001 % V.

Die bisher abgehandelten Elemente waren durch die chemische Zusammensetzung des Ausgangsmaterials bedingt (oder konnten wenigstens dadurch bedingt sein). Es soll noch von der Bestimmung einiger Nichtmetalle gesprochen werden, die lediglich beim fabrikatorischen Bearbeitungsprozeß hinzutreten können, das sind Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel.

15. Nachweis von Kohlenstoff.

Die Beobachtung, daß während des Hämmer- und Ziehprozesses, infolge der Verwendung von kolloidalem Graphit als Schmiermittel, Kohlenstoff vom Draht aufgenommen wird, führte zu einem umfangreichen Studium des Nachweises kleinster Kohlenstoffmengen in Wolfram.

a) Literaturangaben.

In der Literatur finden sich folgende Methoden:

1. Das Verbrennungsverfahren: Das Metall wird in Sauerstoff verbrannt, und das aus dem Kohlenstoff sich bildende Kohlendioxyd in Kalilauge oder Natronkalkröhrchen aufgefangen und gewogen. Natronkalkröhrchen werden bevorzugt, weil sie leichter gewichtskonstant zu halten sind.

2. Das Wöhler'sche Verfahren: Das Metall wird im luftfreien Chlorstrom verflüchtigt und der schwarze Rückstand als Kohlenstoff gewogen.

3. Das Corleissche Verfahren: Die Verbrennung mit Chromschwefelsäure kommt für Wolfram nicht in Betracht, da sich Wolframmetall auf diese Weise nicht in Lösung bringen läßt.

In der neuesten Literatur²¹⁾ ist darauf hingewiesen,

¹⁹⁾ Smith u. Exner, Journ. Am. Chem. Soc. 24, 573; 73, II, 425 [1902].

²⁰⁾ Maillard, Bull. Soc. Chim. (3) 23, 559 [1900].

²¹⁾ A. Kropf, Beiträge zur Qualitätsstahlanalyse I, Z. ang. Ch. 36, 193; 205 [1923]. — K. Breisch u. K. Chalupny, Die Bestimmung des Kohlenstoffs im Nickel, Z. ang. Ch. 35, 671 [1922]. — E. Müller u. B. Diethelm, Die Bestimmung des Kohlenstoffs und Schwefels in den hochprozentigen Legierungen des Wolframs, Molybdäns und Vanadins mit Eisen, Z. ang. Ch. 23, 2114 [1910].

daß die Verbrennung erst bei hoher Temperatur — 1000° oder darüber — quantitativ wird. Zusätze von Schwermetalloxyden werden unter anderm empfohlen. Als Verbesserung der Wöhler'schen Methode empfiehlt sich, nicht den Kohlerückstand selbst zu wägen, sondern ihn zu verbrennen und die dabei sich bildende Kohlensäure zu wägen.

b) Angewandte Methode.

In Anlehnung an die nach der Literatur jetzt meist geübte Methode der Kohlenstoffbestimmung werden die Wolframproben im Sauerstoffstrom bei 1000—1100° verbrannt und das dabei sich bildende Kohlendioxyd in Absorptionsröhrchen mit Natronkalk aufgefangen und gewogen. Bei der Durchführung dieser Methode muß der aus Stahlflaschen entnommene Sauerstoff von den letzten Spuren von Kohlenstoff befreit werden, indem man ihn über ein erhitztes Quarzröhrchen mit Platinasbest in einen Gasometer führt. Der gereinigte Sauerstoff wird dann aus dem Gasometer in die Verbrennungsapparatur geleitet und in üblicher Weise durch Natronkalk und Chlorcalcium von Kohlendioxyd befreit und getrocknet. Hinter der zu verbrennenden Wolframprobe liegt eine 10 cm lange Strecke von Kupferoxyd und Bleichromat, um sowohl das bei der Verbrennung sich bildende Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd zu verbrennen als auch um Schwefel zurückzuhalten. Zum Auffangen und Wägen des Kohlendioxyds werden Absorptionsröhrchen nach Dubsky verwendet, von denen das erste mit Chlorcalcium (nicht gewogen), das zweite mit Natronkalk und das dritte mit einer Schicht Natronkalk und einer anderen von Chlorcalcium gefüllt ist.

Metallpulver werden ohne weitere Vorbereitungen verbrannt, Stäbe fein gepulvert und gesiebt, Drähte und Spiralen durch Abätzen mit Kaliumpermanganat und Salpetersäure von der Graphitschicht befreit. Die Einwäge betragen möglichst 8—10 g.

Zur Verfeinerung der Verbrennungsmethode wird in speziellen Fällen die Chlormethode angewandt. Etwa 50—75 g Metall werden im Chlorstrom verflüchtigt und der kohlenstoffhaltige Rest wie oben verbrannt.

c) Empfindlichkeit.

Die Empfindlichkeitsgrenze der Verbrennungsmethode liegt nach Vergleich mit den Blindwerten bei 0,005 % Kohlenstoff, während man mit der Chlormethode noch Mengen von 0,001 % mit Sicherheit nachweisen kann.

16. Nachweis von Sauerstoff.

Von weiterer Bedeutung ist die analytische Untersuchung der Methoden zum Nachweis von Sauerstoff in Wolfram.

a) Literaturangaben.

In der Literatur finden sich über Sauerstoffbestimmung in Metallen Angaben, die auf der Reduktion mit Wasserstoff und Auffangen und Wägen des dabei sich bildenden Wassers beruhen.

b) Angewandte Methode.

Wolframmetallpulver geht beim Abrösten quantitativ in Trioxyd über. Aus der Gewichtszunahme kann man auf einen bereits vorhandenen Gehalt von Sauerstoff schließen. Man kann unbedenklich 2 g Metall zu einer Probe benutzen, wenn man in einem großen Tiegel über einer breiten Flamme abröstet. Gebläse dürfen nicht benutzt werden, da sich bei dieser Temperatur die Säure schnell merklich verflüchtigt. Am besten hat sich ein breiter Meker-Brenner bewährt. In zwei Stunden ist das Oxyd gewichtskonstant. Auf hochgesinterte Stäbe läßt sich das Röstverfahren nicht anwenden.

Zu der Berechnung des Sauerstoffgehalts muß man die Menge der metallischen und oxydischen Beimengungen kennen. Die metallischen kann man bei den Betriebsmetallen gewöhnlich vernachlässigen, an oxydischen enthalten sie bekannte Mengen Thoroxyd oder Alkalien, Erdkalien und Kieselsäure.

Hieraus kann man berechnen, um wieviel Prozent das Metall zunehmen müßte, wenn es vollständig ausreduziert wäre. Diese Zahl — die theoretische Zunahme — heiße Z_0 . Ist Z die tatsächlich gefundene Zunahme, so errechnet sich der Sauerstoffgehalt nach der Gleichung

$$O = (Z_0 - Z) \cdot \frac{184}{232}$$

Bei sehr genauen Bestimmungen müssen die Wägungen auf den leeren Raum reduziert werden.

Auch auf anderem Wege gelang es, zu brauchbaren Werten für den Sauerstoffgehalt zu kommen. Man kann bei höherer Temperatur und geringerer Substanzmenge als bei der betriebsmäßigen Reduktion das Metall fertig reduzieren und das dabei sich bildende Wasser auffangen und wägen. Das Metall wird zu einem Stab von 75 g gepreßt und in mäßigem Wasserstoffstrom von 2 l/Stde. bei 1200° in einem Porzellanrohr ausreduziert. Der Wasserstoff wird einer Stahlflasche entnommen, sorgfältig von Sauerstoff befreit und scharf getrocknet. Das Wasser, das sich bei der Reduktion bildet, wird in Dubskyschen Absorptionsröhrchen, die mit Phosphorpentoxyd gefüllt sind, aufgefangen und gewogen. Man spült die Apparatur vor dem Versuch mit reinem Stickstoff und läßt die Temperatur langsam steigen, um das Metall erst völlig auszutrocknen, schaltet dann die Trockenröhrchen ein und wechselt sie nach zwei und drei Stunden. So hat man eine Kontrolle, ob die Reduktion beendet ist. Nach 2—3 maligem Wechsel nehmen die Röhrchen nicht mehr an Gewicht zu.

c) Empfindlichkeit.

Die Grenze der Empfindlichkeit liegt bei der Reduktionsmethode nach Berücksichtigung der Blindwerte bei 0,01 % unter Anwendung von 75 g Einwäge, bei der Oxydationsmethode bei 0,05 %.

17. Nachweis von Stickstoff.

Neben Kohlenstoff- und Sauerstoffbestimmungen sind Methoden zum Nachweis von Stickstoff ausgearbeitet worden.

a) Literaturangaben.

In der Literatur finden sich keine Angaben über den Nachweis von Stickstoff in Wolfram.

b) Angewandte Methode.

Bei der Auswahl der Methode hat man sich danach zu richten, ob Wolframsäure oder -metall vorliegt.

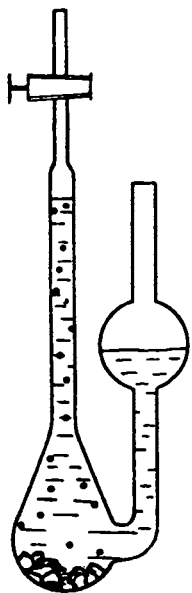
Stickstoff in Wolframsäure.

Der Stickstoff in Wolframsäure liegt zum Teil als Ammoniak vor. Dies gilt sowohl für schwere Säure, die durch Glühen des Ammonsalzes gewonnen wird, als auch für leichte Säure, die durch Fällen des Ammonwolframat mit Salzsäure hergestellt wird und demgemäß ammonchloridhaltig ist. Der Ammoniakgehalt wird durch Destillation der Säure mit Kaliumhydroxyd, Auffangen des Destillates in $\frac{1}{100}$ n-Schwefelsäure und Rücktitrieren mit $\frac{1}{100}$ n-Natronlauge bestimmt.

Daneben kann Stickstoff in der Säure in direkter Bindung mit dem Wolfram oder darin hartnäckig eingeschlossen vorliegen. (Vgl. Stickstoff- und Sauerstoffstickstoffverbindungen des Wolframs: Wöhler²²⁾ und

²²⁾ Wöhler, J. B. 1850, 305.

Rideal²³⁾, Einschluß: Richards²⁴⁾.) Die zum Nachweis des Stickstoffs benutzte Methode besteht in der Bestimmung des beim Auflösen von Wolframsäure in Natronlauge frei werdenden Gases und Untersuchung desselben auf Stickstoff. Dazu wurde nebenstehend abgebildeter Kolben benutzt. Das aufzulösende Pulver wird darin mit Wasser überschichtet, ausgekocht, und der Kolben bis zu dem Hahn mit luftfreiem Wasser gefüllt. Dann wird das Lösungsmittel als möglichst konzentrierte Lösung zugegeben. Das frei werdende Gas sammelt sich unter dem Hahn und kann von dort in Gasbüretten abgezogen werden.



Der gebundene Stickstoff kann gleichzeitig durch Destillation als Ammoniak bestimmt werden.

Stickstoff in Wolframmetallen.

Die Methode zur Bestimmung von Stickstoff in Wolframmetallen beruht auf der Auflösung in alkalischer Ferricyankaliumlösung und Untersuchung der frei werdenden Gasmenge auf Stickstoff. Dabei wird Wolfram zu Wolframsäure oxidiert, während das Lösemittel zu Ferrocyanid reduziert wird.

c) Empfindlichkeit.

Die Empfindlichkeit der Methode wurde geprüft. Als Grenze konnten 0,05 ccm N₂ pro g W nachgewiesen werden.

18. Nachweis von Wasserstoff.

Auch interessierte es, über den Wasserstoffgehalt des Wolframmetalles Aufschluß zu bekommen.

a) Literaturangaben.

Auch hier finden sich in der Literatur keine speziellen Angaben über die Bestimmung von Wasserstoff in Wolfram.

b) Angewandte Methode.

Vorläufig wurde nur die Verbrennungsmethode praktisch nachgeprüft. Das Wolframmetallpulver in Form eines Stabes liegt in einem Quarzrohr, das an der Stelle, wo das Wolfram liegt, ein Klarquarzstück hat, um das Fortschreiten der Verbrennung beobachten zu können. Zuerst wird 3½ Stunden in einem trockenen, wasserstofffreien Stickstoffstrom vorgetrocknet, dann die mit Phosphorpentoxid gefüllten Absorptionsröhrchen nach Dubsky angeschlossen und ein mäßiger Strom von Sauerstoff durchgeleitet, während der reine Stickstoff ganz schwach mitläuft. Der Sauerstoff ist einer Stahlflasche entnommen und wird, bevor er in das Verbrennungsrohr eintritt, über erhitzten Platinasbest geleitet und dann mit Phosphorpentoxid getrocknet. Die Verbrennung wird im Sauerstoffstrom durch Erhitzen mit einer Flamme eingeleitet und schreitet dann ohne weitere äußere Wärmezufuhr fort, wobei der Sauerstoffstrom so zu regeln ist, daß sich stets nur eine Stelle zu heller Rotglut erhitzt. Das Metall ist dann im Laufe von 2–3 Stunden verbrannt.

Wenn man die gefundenen Analysenwerte einer Kritik unterzieht, so erscheint es zur Erzielung größerer Empfindlichkeit zweckmäßiger, durch hohes Glühen oder geeigneten Aufschluß im Hochvakuum den Wasserstoff in

Freiheit zu setzen und ihn nach den Methoden der Mikrogasanalyse zu bestimmen.

c) Empfindlichkeit.

Die Grenze der Empfindlichkeit konnte bis jetzt noch nicht festgestellt werden, da die Verbrennungsmethode das Ansetzen von Blindversuchen nicht ermöglicht, in den untersuchten Metallen aber nur unbestimmt kleine Mengen Wasserstoff gefunden wurden.

19. Nachweis von Schwefel.

Wie bereits von Arnold¹⁾ festgestellt wurde, enthalten die Wolframsäuren des Handels nachweisbare Schwefelmengen als Verunreinigung. Arnold fand bis zu 0,04 % S, eine Menge, die als so erheblich angesprochen werden muß, daß eine Untersuchung des Schwefels in den Bearbeitungsprodukten des Wolframs erforderlich erscheint.

a) Literaturangaben.

Arnold benutzte zur Bestimmung geringer Mengen Schwefelsäure in der Wolframsäure eine von Nicolardot²⁵⁾ angegebene Methode, die im wesentlichen auf der Fällung der Schwefelsäure mittels Baryumchlorid aus der wein- oder oxalsäuren Wolframatlösung beruht. Bei kleineren Mengen Schwefelsäure soll der entstehende Niederschlag von Bariumoxalat oder Bariumwolframat das Bariumsulfat mitreißen. Jedesmal nach dem Verglühen muß man das Bariumsulfat mit verdünnter Salzsäure und dann mit Ammoniak oder Natronlauge ausziehen.

Eine Nachprüfung dieser Fällungsmethode ergab keine befriedigenden Resultate. Das entstandene Bariumwolframat ließ sich nach dem Verglühen nur unvollkommen ausziehen, so daß merkliche Mengen Wolframtrioxyd zurückblieben; zudem erwies sich die Fällung kleinster Mengen Schwefelsäure als nicht quantitativ, während die Empfindlichkeit der gravimetrischen Methode als nicht ausreichend — etwa 0,01 % S — anzusehen ist.

Zur Bestimmung von Schwefel in feinverteiltem Metallpulver empfiehlt Arnold die Bestimmung des Schwefels auf trockenem Wege, d. h. durch Verbrennung im Sauerstoffstrom nach der Methode von Müller und Diethelm²¹⁾.

b) Angewandte Methode.

Diese Methode erscheint allgemein anwendbar und wurde auch von uns mit der Holthauschen Abänderung²⁶⁾ erfolgreich benutzt. Zu diesem Zweck wird die zu untersuchende Substanz im Sauerstoffstrom bei 1100° erhitzt; die gebildeten schwefelhaltigen Gase (SO₂ oder SO₃) werden in 3%igem Wasserstoffsuperoxyd aufgefangen. Wasserstoffsuperoxyd hat gegenüber den früher meist verwendeten Absorptionsmitteln (z. B. Natronlauge und Brom) den Vorteil, daß, nach Absorption der schwefelhaltigen Gase, auch Kohlendioxyd nach einem titrimetrischen Verfahren — Schwefel und Kohlenstoff also gleichzeitig —, bestimmt werden kann. Es ist jedoch bei Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd notwendig, das Absorptionsgefäß entweder nach dem Vorschlag von Holthaus oder nach dem Prinzip der „siedenden Waschflasche“ — Absorption durch siedende und sich kondensierende Flüssigkeit — auszubilden. Im anderen Falle werden sonst die Schwefeltrioxydnebel nicht quantitativ absorbiert. Phosphor und Arsen gehen bei der Verbren-

²³⁾ Rideal, Journ. Chem. Soc. 55, 41 [1889].

²⁴⁾ Richards, Experimentelle Untersuchungen über Atomgewichte, dtsh. v. Koppel, 1909, 165, 180.

²⁵⁾ Nicolardot, Compt. rend. 144, 859; C. 78, II, 91 [1907].

²⁶⁾ Holthaus, Z. ang. Ch. 38, 330 [1925], Stahl und Eisen 44, 1514 [1924]. Ber. d. Fachausschusses V. d. E. Nr. 41.

nungsmethode, wenn eine genügend lange Kühlzone zwischen Ofen und Absorptionsgefäß verwendet wird, nicht über, stören also nicht bei der titrimetrischen Schwefelbestimmung.

Nach erfolgter Verbrennung — es genügen 2 bis 3 Stunden bei 1100° — wird die gebildete Schwefelsäure nach dem Wegkochen des Wasserstoffsperoxyds bestimmt.

Als beste Methode hat die Titration der Säure nach der Jodid-Jodatmethode zu gelten, deren Empfindlichkeit als außerordentlich groß anzusprechen ist, da mit n_{1000} -Thio-sulfat titriert werden kann. Wir benutzten daher diese Methode fast ausschließlich. Bei etwas größeren Mengen Schwefel (über 0,002 g) läßt sich auch das Verfahren von Andrews²⁷⁾ anwenden, bei dem die Schwefelsäure in Sulfat übergeführt, dieses mit Bariumchromat umgesetzt und das entstehende Alkalichromat in bekannter Weise titriert werden kann.

Das Verfahren, das auch in der kolorimetrischen Ausführung benutzt werden kann, enthält jedoch wegen der Löslichkeit des Bariumchromats Fehler, die sich bei ganz kleinen Mengen Schwefelsäure nicht vollkommen kompensieren lassen.

Geprüft wurde die beschriebene Methode — Verbrennung im Sauerstoffstrom, Auffangen in Wasserstoffsperoxyd und Titration der Schwefelsäure in der Vorlage — durch definierten Zusatz von WS_2 , Schwefel und Kaliumsulfat.

Die Empfindlichkeit der Methode kann bei genügend großer Einwage mit 0,0001 % angegeben werden.

III.

Tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse.

Anschließend sollen die Ergebnisse zusammengestellt werden, die bei der praktischen Anwendung der ausgearbeiteten Methoden erzielt worden sind.

Die erste Tabelle bringt nochmals die im Scheelit vorhandenen Verunreinigungen und zeigt, welche Elemente noch in der Säure vorhanden sind, wie die Reduktion auf sie einwirkt und welche weitgehende Reinigung durch den Formierprozeß erfolgt.

In der zweiten Tabelle sind die Beimengungen nicht-metallischer Art zusammengestellt, welche im Laufe der

²⁷⁾ Andrews, Am. Chem. J. 11, 567 [1889].

Reduktion und des Bearbeitungsprozesses in das Wolfram hineingelangen.

Tabelle 1.

Beimengungen, die durch das Ausgangsmaterial bedingt sind.

Element	%-Gehalt im Scheelit	%-Gehalt in der Säure	%-Gehalt im Metallpulver	%-Gehalt im Stab
SiO ₂	15,04	0,02	0,02	Spuren
Na ₂ O	vorhanden*)	0,01	0,01	—
K ₂ O	—	0,01	0,01	—
Al ₂ O ₃	0,096	0,01	0,008	0,001
MgO	0,317	0,01	0,01	—
CaO	9,51	0,05	0,05	Spuren
Fe	6,71	0,01	0,03—0,3	Spur.—0,1
Zn	0,22	—	—	—
P	0,31	0,08	0,01	evtl. Spur.
As	0,09	0,05	0,01	—
Sn	0,026	0,004	0,004	—
Bi	0,017	0,003	0,001	—
Cu	0,015	—	—	—
Mo	0,008	—	—	—
Mn	0,008	evtl. Spur.	—	—
Ni	0,003	" "	—	—
Sb	0,001	—	—	—
Pb	0,001	—	—	—
Co	0,001	—	—	—
Vd	—	—	—	—

Tabelle 2.

Beimengungen nicht metallischer Art.

Element	%-Gehalt in der Säure	%-Gehalt im Metallpulver	%-Gehalt im form. Stab
C	0,004	0,007	0,01—0,03
N ₂	NH ₃ : 0,001— 0,008 ccm N ₂ /g W	0,05—0,25 ccm N ₂ /g W	Spuren**)
O ₂	—	0,05—0,2	—
S	0,0004	—	—

Die hier gefundenen Werte sind meist erheblich niedriger als die von Arnold angegebenen, was einmal an der anderen Beschaffenheit des untersuchten Materials, dann auch an den jetzt verfeinerten Bestimmungsmethoden liegen mag.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Dr. Skaupy in der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung (Osram-Konzern) in den Jahren 1922—1925 durchgeführt. [A. 127.]

*) nicht quantitativ untersucht.

**) Gesinterter Stab bis 0,1 ccm N₂/gW.

Patentberichte über chemisch-technische Apparate.

I. Wärme- und Kraftwirtschaft.

2. Koks, Leucht- und Kraftgas, Nebenprodukte, Acetylen, Teer.

Markus Brutzkus, Zürich. Verfahren zur Spaltung von Kohlenwasserstoffen, z. B. von Erdölen und Steinkohlenteeren, 1. dad. gek., daß die Spaltung im Innern von Kolbenmaschinen vorgenommen wird. — 2. dad. gek., daß exothermische Spaltungen bei kühlenden, endothermische Spaltungen dagegen bei heizenden Einwirkungen vorgenommen werden. — 3. dad. gek., daß der Vorgang in komprimiertem Wasserdampf vorgenommen wird. — 4. dad. gek., daß zwecks Erhaltung hydrierter Spaltungsprodukte der Vorgang in Wasserstoff oder in Gasen vorgenommen wird, die Wasserstoff enthalten. — 5. dad. gek., daß der Vorgang in solchen Kolbenmaschinen vorgenommen wird, bei denen die Einführung des Kohlenwasserstoffes in der den Dieselmotoren eigenen Weise geschieht. — Nach den Forderungen der chemischen Gleichgewichtslehre sind Spaltungsreaktionen am vorteilhaftesten auszuführen bei Einwirkungen, die ein Fallen des Druckes hervorrufen und gleichzeitig die

Temperatur zu erniedrigen suchen, und zwar in dem Falle, wenn der Vorgang exothermisch ist, oder die Temperatur zu erhöhen suchen, für den Fall, daß der Vorgang endothermisch verläuft. Diese Bedingungen werden durch die bisher angewandten Spaltungsverfahren nicht erfüllt. Auch gewähren dieselben keine Möglichkeit, mit Temperaturen zu arbeiten, die 500° übersteigen, wenn gleichzeitig auch hoher Druck angewendet werden soll. Bei Vornahme der Spaltung in Kolbenmaschinen werden diese theoretischen Forderungen erfüllt. Man kann mittels eines Kompressors verschiedene Enddrucke und Endtemperaturen erzielen und somit ein und denselben Kohlenwasserstoff sehr verschiedenen Spaltungen unterwerfen. (D. R. P. 405 974, Kl. 23 b, Gr. 5, vom 5. 8. 1919, ausg. 9. 2. 1925, vgl. Chem. Zentr. 1925, I, 1927.) dn.

Markus Brutzkus, Zürich. Verfahren zur Gewinnung von Wassergas aus flüssigen Kohlenwasserstoffen, z. B. aus Erdöl, Braunkohlen- und Steinkohlenteeren und deren Destillationsrückständen nach Patent 405 974, 1. dad. gek., daß die Vergasung