

Analytisch-technische Untersuchungen.

Die Bestimmung des Wolframs im Ferrowolfram und im Wolframstahl.

VON LUDWIG MOSER UND KARL SCHMIDT.

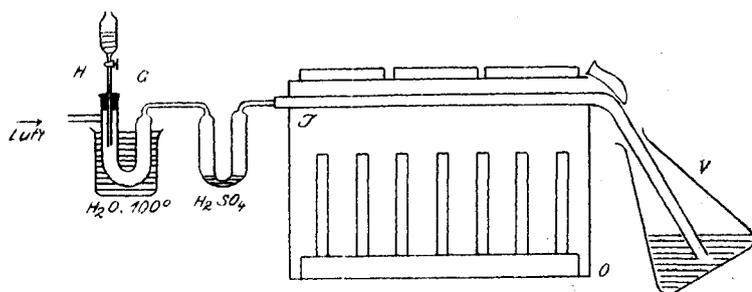
Institut für analytische Chemie an der Technischen Hochschule Wien.

(Eingeg. 21. Dez. 1926.)

Wir haben vor kurzem gezeigt¹⁾, daß man mit Hilfe eines Gemisches von Tetrachlorkohlenstoffdampf und Luft das Wolfram in verschiedenen Wolframmineralien, in der hochgeglühten Wolframsäure und endlich auch im duktilen Wolframdraht quantitativ verflüchtigen kann, und daß eine derartige Bestimmung in verhältnismäßig kurzer Zeit auszuführen ist. Seitdem haben wir gefunden, daß man auch Wolframbestimmungen im Wolframstahl und im Ferrowolfram auf diesem Wege in einfacher Weise durchführen kann.

I. Die Apparatur.

Die angewendete Apparatur ist sehr einfach; sie besteht im wesentlichen aus dem Vergaser (G), dem Verbrennungsrohr (J) samt Vorlage (V) und dem Verbrennungssofen (O).



Der Vergaser ist ein im Wasserbad auf 100° erwärmtes U-Rohr, in dessen einen Schenkel ein mit Tetrachlorkohlenstoff beschickter Hahntrichter eingesetzt ist; der zweite Schenkel steht mit einem zweiten, kleineren U-Rohr in Verbindung, das einige Tropfen Schwefelsäure enthält. Durch das Seitenrohr wird trockene Luft zugeführt; durch passende Stellung des Hahnes (H) läßt sich die Tetrachlorkohlenstoffzufuhr regeln, und es findet regelmäßiges Verdampfen der einfallenden Tropfen statt. Will man nur im Luftstrom arbeiten, so schließt man den Hahn vollkommen; man kann so je nach Bedarf dann nur im Luft- oder auch in einem anderen Gasstrom arbeiten. Das Rohr (J) hat im wahren Teil eine Länge von 42—45 cm, im unter 60° abgebo- genen Teil eine solche von 30 cm; seine lichte Weite beträgt 12 mm. Der größte Teil der Biegung taucht in die Vorlage. Als Ofen wird ein kleiner Erlenmeyerofen mit Tonkacheln und sieben Brennern benutzt, natürlich kann ebensogut ein elektrischer Ofen verwendet werden. Von Bedeutung ist, daß man auch die Biegung des Rohres durch eine schräggestellte Tonkachel erwärmt, damit sich hier nicht die Destillationsprodukte verdichten.

In der eingangs erwähnten Arbeit veröffentlichten wir die Destillationsversuche von Wolframtrioxyd, Alkaliwolframaten, Wolframmineralien sowie von amorphem Wolfram und duktilem Wolframdraht. Hier soll nun die Analyse von Ferrowolfram und von Wolframstahl, über die noch nicht berichtet wurde, nach unserem Verfahren besprochen werden.

¹⁾ Die Bestimmung und die Trennung seltener Metalle von anderen Metallen; VII. Mitteilung. Von L. Moser und K. Schmidt. Die Bestimmung von Wolframverbindungen und des metallischen Wolframs durch Destillation im Tetrachlorkohlenstoff-Luftstrom. Monatsh. Chem. 47, 287 [1926]. Weitere Einzelheiten sind in dieser Arbeit einzusehen.

II. Die Trennung des Wolframs vom Eisen.

Bei der Analyse von Wolframmineralien im Tetrachlorkohlenstoff-Luftstrom destilliert vorhandenes Eisen als Eisen-3-chlorid ebenfalls in die Vorlage. Enthält die Vorlage Mineralsäure, wie Salzsäure oder Salpetersäure, so hydrolysieren die Wolframchloride sofort unter Abscheidung von Wolframtrioxyd, während Eisen-3-chlorid in Lösung geht. Die Bestimmung der Wolframsäure durch Eindampfen der mineralischen Lösung, Trocknen des Rückstandes bei 130° usw. ergab stets um 2—5 % zu hohe Werte, da das kolloidale Wolframtrioxyd immer wechselnde Mengen Eisen-3-ion adsorbiert, die selbst durch sorgfältigstes Auswaschen nicht entfernt werden können.

Die Entfernung des Eisen-3-oxys aus dem Wolframtrioxydniederschlag gelang uns jedoch ohne Aufschluß durch 2—3maliges Abrauchen der Wolframsäure mit einem Gemisch von Ammoniumchlorid und Ammoniumbromid (1:1) bei 300° vollkommen²⁾. Es blieb dann reines Wolframtrioxyd zurück; dieses wird bei dieser Temperatur, wie besondere Versuche ergaben, noch nicht angegriffen. Genauere Angaben über diese neue Abrauchtechnik finden sich wieder in der oben-erwähnten Arbeit.

Einem Vorschlage J a n n a s c h s folgend wurde auch versucht, die Bildung des flüchtigen Eisen-3-chlorids durch Beimengung von Kaliumchlorid zur eisenhaltigen Substanz zu verhindern. Es soll sich hierbei das thermisch beständige Doppelsalz $KCl \cdot FeCl_3$ bilden. Diesbezügliche Versuche ergaben, daß nur unter Rotglut die Bildung von flüchtigem Eisen-3-chlorid vollständig verhindert werden konnte. Bei Rotglut gelangten immer geringe Mengen Eisen-3-chlorid in die Vorlage, die jedoch nach Neutralisation der Vorlagenflüssigkeit die Durchführung der Benzidinwolframafällung nicht störten und die Fällung ermöglichten. Die Benzidinwolframafällung ergibt, richtig durchgeführt, ausgezeichnete Ergebnisse, kann aber nur bei einer nur geringen Mengen Eisen enthaltenden Lösung gemacht werden, da größere Mengen Eisen zufolge Bildung unlöslicher basischer Eisenwolframate die genaue Erkennung des Neutralpunktes unmöglich machen.

III. Die Analyse von Ferrowolfram.

Zur Analyse ist es notwendig, das Ferrowolfram vorher im Diamantmörser zu zerstoßen und in der Achatreischale fein zu pulvern. Die so zur Analyse vorbereitete Legierung wird in ein Porzellanschiffchen eingewogen und sodann im Tetrachlorkohlenstoff-Luftstrom $\frac{1}{4}$ Stunden bei Dunkelrotglut destilliert. Im Schiffchen hinterbleibt ein geringer schwarzer Rückstand, der an der Luft geblüht eine weiße bis rosarote Färbung zeigt. Er besteht aus Manganochlorid und aus Spuren von Siliciumdioxyd. Wolframtrioxyd konnte nicht nachgewiesen werden; die Destillation war somit quantitativ verlaufen. Im abgebo- genen Schenkel des Destillationsrohres hatte sich neben Wolframchloriden reichlich Eisen-3-chlorid abgesetzt. Die Wolframbestimmung

²⁾ Über Theorie und Praxis dieser Abrauchmethode siehe L. Moser und S. Marian, Ber. 59, 1335 (1926).

erfolgt nach Ausspülen der Röhre durch Eindampfen des Salpetersäure enthaltenden Vorlageninhaltes und darauffolgender Reinigung des Wolframtrioxyd-Niederschlag vom adsorbierten Eisen-3-oxyd durch zweimaliges Abrauchen mit einem Gemisch aus gleichen Teilen von Salmiak und Ammoniumbromid. Da auch Silicium als Siliciumtetrachlorid verflüchtigt sein kann, ist es notwendig, den gewogenen Niederschlag mit Flußsäure abzurauchen. Mangan kann im Schiffchenrückstand, Eisen im Filtrat der Wolframbestimmung gefällt werden. Selbstverständlich muß die abgerauchte Menge Eisen-3-oxyd mit in Rechnung gezogen werden.

1) Angew. Ferrowolfram	0,3202 g
gefunden WO_3	0,3327 g = 82,41 % W
" Fe_2O_3	0,0733 g = 16,01 % Fe
2) Angew. Ferrowolfram	0,2436 g
gefunden WO_3	0,2541 g = 82,73 % W
" Fe_2O_3	0,0555 g = 15,93 % Fe
" SiO_2	0,0026 g = 0,50 % Si

Destillationsdauer 40 Minuten, Temperatur Dunkelrotglut; Wolframtrioxyd-Bestimmung des salpetersauren Vorlageninhaltes und darauffolgender Reinigung des Niederschlag durch Abrauchen mit Salmiak plus Ammoniumbromid von Eisen-3-oxyd, mit Flußsäure von Siliciumdioxyd. Siliciumdioxyd-Bestimmung durch Abrauchen des Wolframtrioxyd-Niederschlag und des Schiffchenrückstandes mit Flußsäure.

Die nun folgenden Versuche bezweckten, die Bildung des flüchtigen Eisen-3-chlorids durch Zugabe von Kaliumchlorid zu verhindern. Es zeigte sich, wie eingangs bereits erwähnt wurde, daß das gebildete FeCl_3 KCl nur bei einer Dunkelrotglut nicht übersteigenden Temperatur nicht flüchtig ist. Die Destillationsdauer muß bei schwacher Dunkelrotglut zur vollständigen Verflüchtigung der Wolframchloride aber mindestens auf eine Stunde erhöht werden. Es kam immerhin vor, daß aber auch dann geringe Mengen Eisen-3-chlorid in die Vorlage sublimierten. Bei ganz schwacher Dunkelrotglut und einer Destillationsdauer von 2 Stunden gelang es auch, die Destillation des Wolframs quantitativ zu gestalten, ohne daß eine Spur Eisen in die Vorlage gelangte. Die Vorlage war diesmal mit Wasser beschickt, die Wolframchloride hydrolysierten auch hier sofort. Nach Beendigung des Versuches wurde der Vorlageninhalt zur Vertreibung des unzersetzten Tetrachlorkohlenstoffs sowie des gelösten Chlorgases zuerst gekocht, dann erst ammoniakalisch gemacht (wegen der Gefahr der Chlorstickstoffbildung), und die im Schenkel haftenden Wolframchloride in Ammoniumhydroxyd gelöst. Sodann wurde mit Salzsäure genau neutralisiert und die Fällung des WO_4 -Ions mit Benzidin durchgeführt. Der dann durch Verglühen erhaltene Niederschlag von Wolframtrioxyd enthielt bloß Spuren von Kieselsäure, die durch einmaliges Abrauchen mit Flußsäure entfernt werden konnten.

Die Wolframbestimmung im Ferrowolfram liefert nach dieser Methode in verhältnismäßig kurzer Zeit (3—4 Stunden) stets ausgezeichnete Ergebnisse.

1. Angew. Ferrowolfram	0,1888 g
gefunden WO_3	0,1958 g = 82,29 % W
2. Angew. Ferrowolfram	0,3712 g
gefunden WO_3	0,3860 g = 82,47 % W

Im Schiffchenrückstand können Eisen und Mangan leicht bestimmt werden.

Die Überprüfung der Methode durch Aufschluß mit Soda und Salpeter ergab für Wolfram = 82,70 %.

Eine zweite Ferrowolframprobe wurde ebenfalls sowohl mit Kaliumchloridzusatz, als auch ohne einen solchen destilliert und ergab folgende Werte:

Durch Aufschluß mit $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$ alte Methode	Nach der Destillationsmethode			
	ohne KCl-Zusatz		mit KCl-Zusatz	
W 85,14 %	85,36 %	85,41 %	85,21 %	85,24 %
Si 0,60 %	0,54 %	0,56 %	—	0,54 %
Fe 13,62 %	13,49 %	13,41 %	—	13,59 %
Mn 0,42 %	0,46 %	—	—	0,49 %

Die Wolframbestimmung im Ferrowolfram ist nach der Destillationsmethode in bedeutend kürzerer Zeit durchzuführen als nach den bisher üblichen Methoden, die bei höherem Wolframgehalt unbedingt einen feurigflüssigen Aufschluß benötigen.

IV. Die Wolframbestimmung im Wolframstahl.

Diese Analyse ist noch einfacher als die des Ferrowolframs, da durch das Tetrachlorkohlenstoff-Luftgemisch auch gröbere Stücke leicht zersetzt werden.

Auch hier wurde zuerst ohne Kaliumchloridzusatz gearbeitet; von einer Einwage von 1,0510 g war nach 40 Minuten das ganze Wolfram und Eisen verflüchtigt. Da sich der zurückbleibende Schiffcheninhalt wieder mit einer Schicht von fein verteiltem Kohlenstoff überzog, wurde das Ende der Destillation am Aufhören der gelben bis braunen Sublimatbildung erkannt. Der Schiffchenrückstand bestand wieder aus Mangan-2-chlorid und Siliciumdioxyd.

In der mit verdünnter Salpetersäure beschickten Vorlage befand sich alles Wolfram und Eisen sowie der Rest Silicium, der als Siliciumtetrachlorid verflüchtigt worden war. Die Wolframbestimmung erfolgte durch Eindampfen der Vorlagenflüssigkeit und nachherige Reinigung des filtrierten und geglühten Wolframtrioxyds durch Abrauchen mit Ammoniumhalogenid sowie mit Flußsäure.

Angew. Wolframstahl	1,0510 g
Auswage	0,0368 g $\text{WO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$
	0,0300 g $\text{WO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (nach Abrauchen mit H_2F_2)
	0,0294 g WO_3 (nach Abrauchen mit $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Br}$)
	= 2,22 % W

Eine zweite Analyse ergab 2,26 % W.

Es sei besonders hervorgehoben, daß die Versuche, durch Zugabe von Kaliumchlorid das Eisen im Schiffchen zurückzuhalten, nur nach feinstem Pulvern und innigem Mischen der Probe mit Kaliumchlorid gelangen. Selbstverständlich ist es auch hier notwendig, die Destillationsdauer auf 1½ Stunden zu erhöhen, und man darf höchstens schwache Dunkelrotglut erreichen, wenn die Verflüchtigung des Wolframs quantitativ sein und kein Eisen in die Vorlage gelangen soll. Die Vorlage wurde wieder mit Wasser beschickt und nach Beendigung der Destillation zuerst durch Köchen vom unzersetzten Tetrachlorkohlenstoff und vom freien Chlor befreit, dann erst ammoniakalisch gemacht und aus der neutralen Ammonwolframatlösung das WO_4 -Ion mit Benzidin gefällt. Nach Abrauchen des verglühten Niederschlag mit Flußsäure ergab diese Analyse 2,31 % Wolfram. Eine Kontrollanalyse ergab 2,28 % Wolfram.