

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Die Fällung von Mercurowolframat in neutraler wolframsaurer Lösung durch eine ohne Zusatz von Salpetersäure bereitete Mercuronitratlösung ergibt quantitative Resultate, ohne jede nachträgliche Behandlung des Niederschlages (Zusatz von Alkali usw.).

2. Nach dem Ausfällen von Mercurowolframat in saurer Lösung kann auch ein nachträgliches Alkalischemachen keine quantitative Ausscheidung von WO_3 herbeiführen.

3. Die Ursache der zuletzt genannten Erscheinung ist anscheinend die Tatsache, dass der Mercurowolframatniederschlag durch die Säure zersetzt wird, wobei sich lösliches Quecksilbermetawolframat und freie Wolframsäure bilden.

Aus dem Chemischen Forschungsinstitut an der I. Staatlichen Universität zu Moskau.

Moskau, den 27. Juli 1928.

Beiträge zur analytischen Chemie des Wolframs.

II. Quantitative Analyse von Wolframverbindungen auf trockenem Wege.

Von

Victor Spitzin und L. Kaschtanoff¹⁾.

[Eingegangen am 7. August 1928].

Die wissenschaftlichen und technischen Arbeiten über Wolfram und seine Verbindungen haben die Notwendigkeit, genaue Analysen verschiedener Wolframpräparate auszuführen, mit sich gebracht.

Wenn das Präparat ein wasser- oder alkalilösliches Wolframat ist, so ist die Aufgabe der Wolframbestimmung relativ leicht ausführbar. Das Fällen mit Mercuronitrat nach der etwas verfeinerten Methode von Berzelius²⁾ liefert ausreichend genaue Ergebnisse.

Falls aber wasser- und alkaliunlösliche Verbindungen, wie es z. B. die Wolframbronzen sind, zur Analyse vorliegen, so müssen sie zunächst zu Wolframaten oxydiert werden. Dies kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Immer gehen aber der Mercurowolframatfällung verschiedenartige Operationen, wie das Auflösen, Filtrieren, Eindampfen usw., voraus. Infolge des hohen spezifischen Gewichtes von Wolframverbindungen

¹⁾ Aus dem Russischen übersetzt von E. Kronmann.

²⁾ Vergl. die vorhergehende Mitteilung.

können hierbei anscheinend ganz unmerkliche Verluste bedeutende Gewichtsfehler herbeiführen.

Ferner wird die Bestimmung der Alkalien in Wolframaten und Wolframbronzen meist derart ausgeführt, dass nach Abscheidung aller anderen Elemente das Filtrat zur Trockne eingedampft und der Rückstand als Chlorid oder Sulfat des vorhandenen Alkalimetalls gewogen wird. Alle zufälligen Verunreinigungen konzentrieren sich gewöhnlich in den Alkalien.

Es wäre deshalb wünschenswert, die vollständige Analyse einer Wolframverbindung so ausführen zu können, dass die angedeuteten Verluste und Nachteile nach Möglichkeit vermieden würden.

Von diesem Standpunkte aus sind als geeignete Methoden die analytisch brauchbaren Reaktionen, die die Wolframverbindungen beim Glühen im Wasserstoff- oder Chlorwasserstoffstromen erleiden, zu nennen.

Die Einwirkung von Wasserstoff auf Wolframverbindungen hat einer der Verfasser in seiner Arbeit «Über die Reduktion der Wolframate»¹⁾ untersucht.

Die Ergebnisse der Untersuchungen über die Reaktionen zwischen den Wolframverbindungen und Chlorwasserstoff legten wir in unserer Arbeit «Die Wirkung von Chlorwasserstoffgas auf Wolframverbindungen»²⁾ nieder.

I. Die Analyse von Wolframaten.

a) Die Wolframbestimmung.

Der Grundgedanke des Verfahrens beruht auf der Tatsache, dass aus allen Natriumwolframaten beim Glühen im Wasserstoffstromen bei 900° alles Natrium und aller Sauerstoff entweichen und das gesamte Wolfram zurückbleibt³⁾.

Die Reaktion verläuft in zwei Stufen: bei 650—700° verändert sich neutrales Natriumwolframat nicht, dagegen aber wird dasjenige WO_3 reduziert, mit dem sich das neutrale Salz Na_2WO_4 verbunden hat, um ein saures Salz zu bilden. Beispielsweise lautet die Reaktion für das Diwolframat bei 650—700° folgendermaßen:



Über 700° und genügend rasch bei 900° wird auch das neutrale Salz reduziert: $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 4 \text{H}_2 = 2 \text{Na} + \text{W} + 4 \text{H}_2\text{O}$. Die Analyse

1) V. Spitzin, Ztschrft. f. anorg. Chem. **148**, 69 (1925).

2) Ztschrft. f. anorg. Chem. **157**, 141 (1926).

3) V. Spitzin, a. a. O.

wird folgendermaßen ausgeführt: Etwa 0,3—0,7 g des wolframsauren Salzes werden in einem Platin- oder Molybdänschiffchen in ein Porzellanrohr eingeführt, durch das ein Strom reinen, keine Kohlenstoffverbindungen enthaltenden Wasserstoffes hindurchgeht. Das Rohr wird in einem elektrischen Ofen zunächst eine halbe Stunde lang auf 650 bis 700° erhitzt, wobei der Übergang von sauren Wolframat in ein Gemenge von neutralem Salz und Wolfram stattfindet; alsdann wird die Temperatur bis auf 900° gesteigert und eine Stunde lang aufrechterhalten. Nach dem Erkalten wird das Schiffchen gewogen, dann noch eine halbe Stunde lang bei 900° geglüht, wonach gewöhnlich schon Gewichtskonstanz eintritt. Die Temperatur darf nicht gleich am Anfang auf 900° gebracht werden, da sonst das saure Wolframat schmelzen kann, was die Reduktion erschwert. Dagegen wird das neutrale Na_2WO_4 auch in geschmolzenem Zustande bei 900° leicht reduziert. Zahlenmäßige Angaben enthält die nachstehende Tabelle 1.

Tabelle 1.

Salzformel	Gewichts-% W ermittelt auf dem Wege	
	des Glühens im H_2	des Fällens mit Hg nach Berzelius
Na_2WO_4	62,96	62,62
$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	69,85	69,79
"	69,98	"
$\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$	71,08	71,08
"	71,21	"

Wenn man das Wolframat im Wasserstoffstrome bei 650° bis zur Gewichtskonstanz glüht, so entspricht der weitere Verlust bei 900° dem Verluste von zwei Atomen Na und vier Atomen O aus dem Na_2WO_4 -Molekül. Da das Verhältnis Na:O hier konstant ist, so kann aus dem zweiten Gewichtsverluste der Natriumgehalt des Salzes errechnet werden.

Im übrigen wurde die Natriumbestimmung gewöhnlich in einer zweiten Probe vermittels des nachstehend angegebenen Verfahrens durchgeführt.

b) Die Natriumbestimmung.

Das Verfahren beruht auf dem Glühen einer Wolframatprobe im trockenen Chlorwasserstoffstrome.

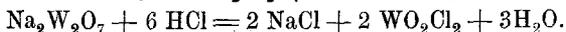
Die Reaktion ist von E. Péchard¹⁾ für die quantitative Trennung des Molybdäns vom Wolfram empfohlen worden. Péchard hat festgestellt, dass bei Temperaturen über 440° das Molybdännatriumsalz quantitativ in ein Sublimat $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{HCl}$ und den Rückstand NaCl zerfällt. Nach Angaben von Péchard reagiert Natriumwolframat unter diesen Bedingungen mit HCl nicht. Nach Angaben von H. Debray²⁾ reagiert reines MoO_3 mit HCl bereits bei bedeutend niedrigeren Temperaturen, und zwar schon bei 150—200°. Die Zersetzungstemperatur von Na_2MoO_4 ist mit 440° wahrscheinlich durch ein Versehen angegeben. F. P. Treadwell³⁾ empfiehlt Temperaturen von 250—270°. Aus unseren Arbeiten⁴⁾ folgt, dass WO_3 bereits bei 30° mit HCl reagiert, wobei sich das Oxychlorid WO_2Cl_2 bildet: $\text{WO}_3 + 2 \text{HCl} = \text{WO}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Wolframate reagieren auch bei dieser Temperatur aber bedeutend langsamer als WO_3 . Aus den genannten Gründen kann eine Trennung der als Natriumsalze vorliegenden Elemente Molybdän und Wolfram nur bei Temperaturen unterhalb 300° erfolgen.

Dieses Trennungsverfahren sollte nur da angewandt werden, wo Mo und W in Form von analogen Verbindungen, etwa WO_3 und MoO_3 oder Na_2WO_4 und Na_2MoO_4 , vorliegen. Falls aber ein Gemisch von WO_3 und Na_2MoO_4 vorliegt, so kann eine Trennung auf diesem Wege nicht erreicht werden, da beide Verbindungen mit HCl bei einander sehr nahen Temperaturen reagieren.

Das Glühen von WO_3 im HCl -Strome ist von Perillon⁵⁾ zur Trennung von WO_3 und SiO_2 vorgeschlagen worden. Wolfram verflüchtigt sich hierbei als Oxychlorid und es hinterbleibt das unter diesen Umständen nicht flüchtige SiO_2 .

Wir haben die Zersetzungsfähigkeit aller Natriumwolframate beim Erhitzen im HCl -Strome bestätigen können.

Beispielsweise reagiert $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ mit HCl folgendermaßen:



Geglüht wird bei 500 bis 550°. 1 bis 2 g des Salzes erfordern zur vollständigen Zersetzung eine Zeitdauer von 2 bis 8 Stunden.

1) Compt. rend. **114**, 173 (1892); vergl. diese Ztschrft. **73**, 456 (1928).

2) Compt. rend. **46**, 1098 (1858); vergl. diese Ztschrft. **60**, 465 (1921).

3) Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II, 11. Aufl., S. 252 (1923).

4) a. a. O.

5) Bull. Soc. de l'Ind. Minér. Heft 1 (1884); vergl. diese Ztschrft. **62**, 367 (1928).

Die Reaktion ist quantitativ, wie aus der Tabelle 2 zu ersehen ist.

Tabelle 2.

Salzformel	NaCl-Rückstand in % der Einwage	
	gefunden	berechnet
Na ₂ WO ₄	39,77	39,77
"	39,89	"
Na ₂ W ₂ O ₇	22,24	22,23
"	22,39	"
Na ₁₀ W ₁₂ O ₄₁	19,10	18,91
"	18,82	"
Na ₂ W ₄ O ₁₃	11,84	11,81
"	12,01	"
Na ₂ W ₅ O ₁₆	9,56	9,57
"	9,78	"

Sämtliche Natriumbestimmungen in Wolframaten werden von uns jetzt ausschliesslich auf diesem Wege durchgeführt.

Wie wir in unserer angeführten Arbeit bereits angegeben haben, erfahren die Porzellanschiffchen nach dem ersten Glühen im HCl-Strome einen Gewichtszuwachs, der bis zu 0,02% des Schiffchengewichtes ausmachen kann und in Betracht gezogen werden muss.

Aus diesem Grunde erscheint es zweckmäßiger, Quarzschiffchen zu verwenden, worauf uns Herr van Liempt in einem privaten Schreiben aufmerksam gemacht hat.

Die Porzellanschiffchen büssen ausserdem nach längerer Benutzung ihre mechanische Festigkeit ein und fangen an, an Gewicht zu verlieren.

Die Technik des Glühens im HCl-Strome ist in unserer bereits angeführten Arbeit zu finden.

Das beschriebene Verfahren ist nicht das einzige, das auf trockenem Wege zum Ziele führt. Es ist hierfür auch das Glühen in einem Strome von Cl₂ + S₂Cl₂ bei 400° nach dem Verfahren von C. Maignon und F. Bourion¹⁾ anwendbar, wie dies K. Agte, H. Becker-Rose und G. Heyne²⁾ beschrieben haben, und in einer CCl₄-Atmosphäre bei beginnender Rotglut, wie es Edgar F. Smith³⁾ geschildert hat, und zuletzt in einer Atmosphäre von CCl₄ + Luft nach dem Verfahren von L. Moser

¹⁾ Compt. rend. **138**, 631 (1904); F. Bourion, Compt. rend. **146**, 1102 (1908); vergl. diese Ztschrift. **48**, 192 (1909).

²⁾ Ztschrift. f. angew. Chem. **38**, 1121 (1925).

³⁾ Chem. News **129**, 286 (1924).

und Karl Schmidt¹⁾). In allen angeführten Fällen verflüchtigt sich das Wolframoxychlorid und es hinterbleibt das nicht flüchtige Chlorid des Alkalimetalls.

Wir haben der Reaktion mit HCl den Vorzug gegeben infolge ihrer Billigkeit im Vergleiche mit CCl_4 und weil es leichter ist, einen Überschuss von HCl als einen Überschuss von Chlor oder Schwefelchlorid zu absorbieren. Ein richtig aufgebauter Apparat für HCl lässt während der Arbeit den HCl-Geruch nicht bemerken.

II. Die Analyse von Wolframbronzen.

Die Wolframbronzen werden aus sauren Wolframaten erhalten, indem man diesen mit Hilfe irgend eines Reduktionsmittels Sauerstoff entzieht. Sie können als Verbindungen von Typus $(\text{R}_2\text{O})_x \cdot (\text{WO}_3)_y \cdot (\text{WO}_2)$ betrachtet werden, in denen R ein Äquivalent eines Alkali- oder Erdalkalimetalls ist.

Infolgedessen ist es für die Charakteristik der Zusammensetzung von Wolframbronzen von Wichtigkeit, wieviel % Wolfram- und Alkalimetalloxyd sie enthalten, und ausserdem, welche Menge Wolfram als WO_2 und welche als WO_3 vorliegt. Das beste Verfahren für die Analyse von Wolframbronzen war bisher die Behandlung der fein gepulverten Einwage mit ammoniakalischer Silberoxydlösung bei Siedetemperatur nach J. Philipp und P. Schwebel²⁾). Die Wolframbronze wird zu Wolframat oxydiert, das von Ammoniak gelöst wird; gleichzeitig bildet sich eine äquivalente Menge metallischen Silbers. Indem dies gewogen wird, kann festgestellt werden, wieviel Sauerstoff die Bronze zur Umsetzung in ein Wolframat, d. h. zur Umsetzung von WO_2 in WO_3 benötigt. In dem Filtrat wird die Wolframsäure mit Salpetersäure ausgefällt. Das hierbei erhaltene Filtrat wird zur Entfernung des Silbers mit HCl behandelt. Zum Schluss wird das letzte Filtrat zur Trockne eingedampft und das in der Bronze anwesende Alkalimetall als Chlorid gewogen.

Aus allen erhaltenen Werten kann die Zusammensetzung der Bronze errechnet werden.

Das Verfahren von Philipp und Schwebel ist auf Bronzen mit grossem Wolframgehalt nicht anwendbar, da in diesen Fällen die Zersetzung nicht vollständig ist.

¹⁾ Monatsh. f. Chem. **47**, 313 (1926).

²⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **12**, 2234 (1879); vergl. diese Ztschrft. **20**, 137 (1881).

Es gibt auch andere Verfahren, die Bronzen zur Analyse zu zersetzen. Z. B. kann man die Bronze mit Schwefel zusammenschmelzen. Die geschmolzene Masse wird durch Kochen mit Salpetersäure oxydiert. Die Wolframsäure wird abfiltriert; im Filtrat wird das Alkalimetall bestimmt ¹⁾).

Das Schmelzen mit Ammoniumbisulfat oder Ammoniumpersulfat führt ebenfalls zur vollständigen Zersetzung der Bronze ²⁾).

Diese und ähnliche Verfahren unterscheiden sich von demjenigen von Philipp und Schwebel dadurch, dass hier nicht die zur Oxydation der Bronze zum Wolframat erforderliche Sauerstoffmenge bestimmt werden kann. In allen Verfahren wird Wolfram als Wolframsäure bestimmt, trotzdem dieses Verfahren nicht als zuverlässig bezeichnet werden kann.

Wir verwenden jetzt nachstehende Verfahren zur Analyse von Bronzen :

a) Bestimmung der Sauerstoffmenge, die die Wolframbronze zu einem Wolframat umsetzt.

Die Oxydation der Wolframbronzen mit ammoniakalischer Silberlösung war das erste Verfahren, das festzustellen gestattete, welche Wolframmenge als WO_2 und welche als WO_3 vorliegt. Ein Vorteil des Verfahrens ist seine Empfindlichkeit: 16 Teilen zur Oxydation verbrauchten Sauerstoffes entsprechen (rund) 216 Teile ausgeschiedenen Silbers.

Als Nachteile des Verfahrens sind zu nennen :

1. Ein Teil der Bronze bedeckt sich oberflächlich mit metallischem Silber, welches sie vor vollständiger Oxydation schützt. Die erhaltene Ag-Menge ist wegen der Zumischung der so der Umsetzung entzogenen und dem Silber beigemengten Wolframbronzenmenge zu hoch. Die möglichen Korrekturen (Auflösen des Ag, nach dem Wägen, in HNO_3 , Abfiltrieren des WO_3 , Wägen und entsprechende Korrektur des Ag-Gewichtes) sind unzuverlässig, da an Stelle der Bronze, die als Verunreinigung auftritt, Wolframsäure gewogen wird und die Fällung der letzteren unter diesen Umständen nicht quantitativ erfolgen kann.

2. Viel Wolfram enthaltende Bronzen, insbesondere die elektrolytisch gewonnenen, z. B. $Na_2W_5O_{15}$, werden von ammoniakalischer

¹⁾ F. Wöhler, Pogg. Ann. 2, 345 (1824).

²⁾ O. Brunner, Dissertation Zürich 1903.

Silberlösung unter normalen Bedingungen (bei Siedetemperatur) nicht zersetzt; sie müssen mit dem Reagens im zugeschmolzenen Rohr erhitzt werden, was manche Unbequemlichkeiten bietet.

3. Nach der Oxydation der Bronze mit ammoniakalischer Silberlösung ist das einzig anzuwendende Wolframbestimmungsverfahren das Ausfällen der Wolframsäure mit Hilfe von Salpetersäure. Dieses Verfahren, auch unter Berücksichtigung der von Philipp und Schwebel angegebenen Vorsichtsmaßregeln, ist für genaue Analysen ungeeignet.

Die von uns für die Analysen verwendeten Bronzen sind durch Erhitzen von sauren Wolframatn im Wasserstoffstrome bereitet worden. Für die gelbe Bronze — $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_6$ — war $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$, für die rote — $\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$ — und die violette — $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ — war das Tetrawolframat $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ Muttersubstanz. Die blaue Bronze $\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$ ist auf elektrolytischem Wege aus geschmolzenem Natriumparawolframat gewonnen worden. Alle Bronzen sind der gewöhnlichen Reinigung unterworfen worden — dem aufeinanderfolgenden Kochen mit Königswasser und schwacher Natronlauge.

Da manche Bronzen in mehreren Portionen vorbereitet wurden, so werden die entsprechenden Proben mit Nr. 1, Nr. 2 usw. bezeichnet.

Für die Durchführung der Bronzenanalyse auf trockenem Wege wäre der einfachste Weg zur quantitativen Oxydation das Erhitzen der Probe an der Luft oder in Sauerstoff.

Dieses Verfahren wurde bis jetzt für Natriumwolframbronzen nicht angewendet, da das während des Glühens an der Luft sich bildende Wolframat schmilzt und die Bronze mit einem Häutchen bedeckt, das die darunter liegende Substanz vor der Oxydation schützt.

Trotzdem hat L. A. Hallopeau¹⁾ Kaliumwolframbronzen für die Zwecke der quantitativen Analyse mit Erfolg im Sauerstoffstrome erhitzt. Die sich bildenden Kaliumwolframate schmelzen bei bedeutend höheren Temperaturen, als die zur Oxydation der Bronzen erforderlichen.

Die von uns mit Natriumwolframbronzen angestellten Versuche zeigten, dass auch die Natriumwolframate bei Temperaturen schmelzen, die höher liegen, als die Oxydationstemperaturen der Bronzen, die

¹⁾ Ann. Chim. [7] 19, 119 (1900).

Unterschiede zwischen diesen Temperaturen sind aber kleiner, als bei den entsprechenden Kaliumverbindungen. Man müsste deswegen in einem verhältnismäßig engen Temperaturspielraum arbeiten unter dauernder Kontrolle mit einem Thermometer oder einem Pyrometer.

Die Oxydation vollzieht sich folgendermaßen: Eine Probe der Bronze wird in einem Porzellan-, Quarz- oder Platinschiffchen in einem Porzellan- oder Quarzrohre im elektrischen Ofen unter Durchleitung eines trockenen Luftstromes erhitzt. Für die Untersuchungen sind gepulverte reine Proben aller bekannten Wolframnatriumbronzen verwendet worden. Die unter dem Mikroskop gemessene Teilchengröße betrug 1—20 μ .

Es ist festgestellt worden, dass zwischen 200 und 300° die Oxydation noch nicht einsetzt, bei 300° aber geben die Bronzen das in ihnen enthaltene hygroskopische Wasser ab, das anscheinend während des Auswaschens mit verschiedenen Reagenzien zurückgehalten worden ist. Dieses Wasser wird beim Trocknen bei 100 bis 150° nicht abgegeben, wird aber teilweise durch Phosphorpentoxyd entzogen, wenn die Bronze längere Zeit im Exsiccator über diesem Reagens aufbewahrt wird.

Die Anwesenheit von Wasser kann möglicherweise auf die in den Bronzen immer anwesenden sauren Wolframate, die fest gebundenes Konstitutionswasser enthalten, zurückgeführt werden.

Nach dem Verlust des Wassers blieb das Gewicht der Bronzen beim Erhitzen auf 300° konstant.

Den Wassergehalt verschiedener von uns untersuchter (bei 120° getrockneter) Bronzen zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3.

Formel der Bronze	Wassergehalt in %
$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_6$ Nr. 1	0,95
$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_6$ Nr. 2	0,16
$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_6$ Nr. 3	0,76
$\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$	0,38 0,14
$\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ Nr. 1	0,16 0,39 0,50
$\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ Nr. 2	0,12 0,00
$\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$	0,29

Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist der Wassergehalt manchmal ganz bedeutend, aus diesem Grunde muss in den Analysenresultaten eine Wasserkorrektur gemacht werden. Da der Wassergehalt in einer und derselben Probe bedeutenden Schwankungen unterworfen ist, scheint es am zweckmäßigsten, für die Analyse bei 300° wasserfrei gemachte Proben zu nehmen.

Bei 400° tritt der Oxydationsprozess der Bronzen ein, der in etwa 2—8 Stunden beendet ist, was von der Korngrösse und der Gesamtmenge der Probe abhängig ist. Alle von uns untersuchten Proben verwandelten sich vollständig in Wolframate: bei ihrer Behandlung mit Alkali lösten sie sich vollständig, es wurden keine Anzeichen nicht-oxydierter Bronze beobachtet.

Der Oxydationsprozess wird stark beschleunigt durch Steigerung der Temperatur auf 500°. Bei dieser Temperatur bekommt man ein Wolframat mit konstantem Gewicht schon nach 2—4stündigem Glühen.

Da die niedrigste Schmelztemperatur von Natriumwolframat 626° ist (eutektisches Gemisch von Na_2WO_4 und $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$) und die Schmelztemperaturen der reinen Wolframate 700—750° betragen, so kann die Oxydation ganz gefahrlos bei 500° erfolgen. Es empfiehlt sich nicht, die Temperatur weiter zu steigern, da die sich bildenden Wolframate zu sintern beginnen und damit die weitere Oxydation hindern.

Die Tabelle 4 zeigt, dass sich die Bronzen auf dem eben beschriebenen Wege vollständig oxydieren. Proben wasserfreier Wolframate sind durch vorsichtiges Erhitzen im Wasserstoffstrome zu Bronzen reduziert worden, die danach durch Erhitzen im Luftstrome ins ursprüngliche Wolframat zurückverwandelt wurden.

Tabelle 4.

Ursprüngliche Wolframat- einwage <i>g</i>	Gewicht des durch Oxydation der erhaltenen Bronze zurückerhaltenen Wolframates <i>g</i>
0,6841	0,6840
0,8826	0,8827

Tabelle 5 veranschaulicht die Sauerstoffaufnahme, die von uns bei verschiedenen Bronzen beobachtet worden ist.

Tabelle 5.

Untersuchte Bronze			Sauerstoffaufnahme in % des Bronzegebietes				
Formel	Farbe		gefunden		Mittel	berechnet	
Na ₂ W ₂ O ₆ Nr. 1. .	gelb		2,22	2,04	2,47	2,24	3,14
" Nr. 2. .	"		2,65	2,44		2,55	"
" Nr. 3. .	"		2,53	2,47		2,50	"
Na ₂ W ₃ O ₉	rot		2,35			2,35	2,16
Na ₂ W ₄ O ₁₂ Nr. 1. .	violett		1,73	1,81		1,77	1,64
" Nr. 2. .	"		1,93	1,78	1,69	1,80	"
Na ₂ W ₅ O ₁₅	blau		1,20			1,20	1,33

Manche dieser Bronzen sind auch auf dem Ammoniaksilberwege nach Philipp und Schwebel analysiert worden. Nachdem die Mengen des ausgeschiedenen Silbers auf Sauerstoff umgerechnet worden sind, erhielt man die in der Tabelle 6 aufgestellten Zahlen.

Die auf dem angegebenen Wege erhaltene Sauerstoffaufnahme erlaubt es, die relative Menge des gebundenen WO₃ in der untersuchten Bronze zu errechnen: 16 Teile aufgenommenen Sauerstoffes entsprechen 216 Teilen gebundenes WO₂ (vergl. Tabelle 10).

Tabelle 6.

Formel der Bronze	Ausgeschiedenes Ag in Gewichts-% der Einwage		Die zur Oxydation der Bronze erforderliche Sauerstoffmenge in Gewichts-% der Einwage		
	gefunden	berechnet	berechnet aus dem ausge- schie-d. Ag	gefunden bei direkter Oxydation	theore- tisch
Na ₂ W ₂ O ₆ Nr. 1	37,58	42,35	2,79	2,24	3,14
Na ₂ W ₂ O ₆ Nr. 2	36,21				
	36,02				
	37,25				
	Mittel 36,50	42,35	2,71	2,55	3,14
Na ₂ W ₃ O ₉	26,02	29,07	1,93	2,35	2,16
Na ₂ W ₄ O ₁₂ Nr. 1	24,67	22,15	1,83	1,69	1,64
	24,65				
	Mittel 24,66				

b) Die Natriumbestimmung in Bronzen.

Die oxydierte Bronze wird durch Glühen im HCl-Strome in NaCl übergeführt (die Versuchsbedingungen sind oben, bei den Wolframaten angegeben worden). Aus der gewonnenen NaCl-Menge wird der Na- oder Na₂O-Gehalt in Bronzen berechnet.

Die für verschiedene Bronzen erzielten Ergebnisse zeigt Tabelle 7.

Tabelle 7.

Formel der Bronze	Natriumgehalt in % der Einwage		
	gefunden	mittel	theoretisch erforderlich
Na ₂ W ₂ O ₆ Nr. 1	6,91 7,21	7,06	9,02
„ Nr. 2	7,93	7,93	„
„ Nr. 3	8,41	8,41	„
Na ₃ W ₃ O ₉	6,06 6,18	6,12	6,20
Na ₂ W ₄ O ₁₂ Nr. 1	4,89 5,51 5,20	5,20	4,72
„ „	5,26	5,26	„
Na ₂ W ₅ O ₁₅	3,87 3,84	3,86	3,81

c) Gesamtwolframbestimmung in den Bronzen.

Für die Zwecke der Wolframbestimmung sind die Bronzenproben in einem trockenen und reinen Wasserstoffstrome bei 900° geglüht worden.

Wie in einer Arbeit eines der Verfasser bereits angegeben worden ist¹⁾, verlieren die Wolframbronzen unter diesen Umständen, ähnlich den Wolframaten, ihr gesamtes Natrium und den gesamten Sauerstoff und hinterlassen quantitativ elementares Wolfram. Die Versuchsbedingungen sind oben, bei der Wolframatanalyse, angegeben worden.

Einige zahlenmäßige Angaben für die Bronzen enthält Tabelle 8.

Tabelle 8.

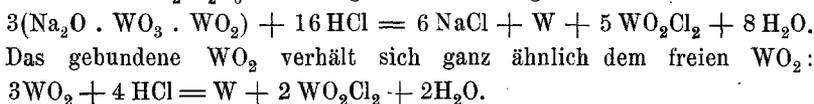
Bronzeformel	Wolframgehalt in % der Einwage	
	gefunden	berechnet
Na ₂ W ₂ O ₆ Nr. 1	72,99	72,16
„ Nr. 2	72,89	„
„ Nr. 3	72,95	„
Na ₂ W ₄ O ₁₂ Nr. 1	75,18	75,57

¹⁾ V. Spitzin, a. a. O.

d) Direkte Bestimmung des Prozentgehaltes des als WO_2 gebundenen Wolframs.

Beim Glühen der Bronzen in einem sauerstofffreien Chlorwasserstoffstrome bei $500-550^\circ$ zersetzen sie sich unter Bildung des flüchtigen Oxychlorids WO_2Cl_2 und eines nicht flüchtigen, aus NaCl und metallischem W bestehenden Rückstandes. Die Technik der Versuche ist in unserer bereits angeführten Arbeit¹⁾ zu finden.

Das Verhältnis des sich als WO_2Cl_2 verflüchtigenden Wolframs zum hinterbleibenden ist absolut konstant. So zerfällt beispielsweise die Bronze $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_6$ nach folgender Gleichung:



Wenn wir eine abgewogene Menge des Gemisches $6\text{NaCl} + \text{W}$ im trockenen Luftstrome glühen, wobei das Wolfram sich zu WO_3 umsetzt, und dann das Reaktionsprodukt in einem HCl -Strome erhitzen, so verflüchtigt sich das gebildete WO_3 . Der Gewichtsverlust von $(6\text{NaCl} + \text{W})$ gibt ein Drittel des Wolframs, das in der Bronze als WO_2 gebunden vorliegt. In dieser Analyse können wir auch aus der Menge des übriggebliebenen NaCl den $\%$ -Gehalt von Natrium in der Bronze berechnen. Ähnliche Analysen einiger Bronzearten sind in der Tabelle 9 angegeben worden.

Tabelle 9.

Formel der Bronze	Nichtflüchtiger Rückstand $6\text{NaCl} + \text{W}$ in $\%$ der Einwage		NaCl-Gehalt im Rückstand in $\%$ der Einwage		Wolfram- gehalt des Rückstandes in $\%$ der Einwage		Gehalt der Bronze an als WO_2 gebund. W in $\%$ der Einwage	
	ge- funden	be- rechnet	ge- funden	be- rechnet	ge- funden	be- rechnet	ge- funden	be- rechnet
	$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_6$ Nr. 2	28,85	34,95 ²⁾	20,16	22,93	8,69	12,02	26,07
$\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$. . .	24,28	24,02 ²⁾	15,41	15,76	8,87	8,26	26,61	24,78
$\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ Nr. 1.	21,12	18,28	14,01	11,99	7,11	6,28	21,33	18,89
$\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$. . .	14,66	14,77	9,76	9,68	4,90	5,08	14,70	15,26

¹⁾ a. a. O.

²⁾ In unserer Abhandlung über die Einwirkung von HCl auf Wolframverbindungen sind diese Zahlen durch einen Druckfehler falsch angegeben worden. Hier sind sie berichtigt wiedergegeben.

Aus der Sauerstoffaufnahme einer Bronze kann auch die in der Bronze enthaltene Menge von WO_2 berechnet werden. Einen Vergleich der auf beiden Wegen erhaltenen Zahlen zeigt Tabelle 10.

Tabelle 10.

Formel der Bronze	% Gehalt des als WO_2 gebundenen W in der Bronze	
	gefunden mit dem HCl-Verfahren	gefunden mit dem Oxydations-Verfahren
$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_6$ Nr. 2	26,07	29,33
$\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$	26,61	27,02
$\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ Nr. 1	21,33	20,36
$\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$	14,70	13,80

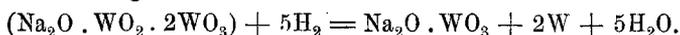
Zu den Zahlen der Tabelle 9 muss folgendes bemerkt werden: die bedeutenden Abweichungen der Zahlen von den theoretischen können durch verschiedene Ursachen hervorgerufen werden. Eine Beimischung saurer Wolframate in den Bronzen oder deren teilweise Oxydation verringert die Wolframmenge, die beim Glühen in reinem HCl hinterbleibt. Eine Beimischung metallischen Wolframs, das sich gewöhnlich gleichzeitig mit den Bronzen bildet, wirkt in entgegengesetzter Richtung. Ausserdem ist die Gewinnung der Bronzen aus sauren Wolframatn durch Reduktion mit Wasserstoff, wobei die verschiedenen Bronzearten sich nacheinander und nebeneinander bilden, mit der Verunreinigung der Hauptmenge der Bronze durch verschiedene andere Bronzearten verknüpft. Aus diesem Grunde sind die analytisch erhaltenen Zahlen gewöhnlich Mittelwerte zwischen den theoretischen Zahlen für zwei verschiedene Bronzearten.

Was die mangelhafte Übereinstimmung der Zahlenangaben in der Tabelle 10 anbetrifft, so sind die Differenzen nicht grösser als diejenigen, die unter Zuhilfenahme des Verfahrens von Philipp und Schwebel und der direkten Oxydation sich ergaben (vergl. Tabelle 6). Für die Zwecke der Bestimmung der Zusammensetzung der Bronze, d. h. für die Wahl einer der vier Formeln, ist dieses Verfahren nicht weniger geeignet, als das von Philipp und Schwebel. Trotzdem halten wir die Methode der direkten Oxydation für zuverlässiger und einfacher als das Glühen in reiner Chlorwasserstoffsäure, wo zufällig in die Apparatur gelangter Sauerstoff die Analyse unbrauchbar machen

kann. Infolgedessen haben wir bei unseren Analysen vornehmlich die direkte Oxydation der Bronzen angewendet.

e) Die Sauerstoffbestimmung in den Bronzen auf dem Wege des Glühens im Wasserstoffstrom.

Alle Natriumwolframbronzen verlieren beim Glühen in H_2 bei 650° quantitativ einen Teil ihres Sauerstoffs und verwandeln sich in ein Gemenge von $Na_2WO_4 + W$. Die rote Bronze $Na_2W_3O_9$ reagiert beispielsweise folgendermaßen:



Der Gewichtsverlust ist gleich dem Gewicht des Sauerstoffs, der mit dem Wolfram in Form entsprechender Oxyde, gebunden mit einem Molekül Na_2WO_4 , die Bronze bildete. Das hinterbleibende Gemenge $Na_2WO_4 + nW$ verliert beim Glühen in H_2 bei 900° allen Sauerstoff und alles Natrium¹⁾. Das Gewichtsverhältnis zwischen diesen beiden Elementen ist immer konstant, und zwar ist es gleich $2Na:4O$, mit anderen Worten entsprechen $58,18\%$ des Gewichtsverlustes bei 900° dem Sauerstoff und $41,82\%$ — dem Natrium. Die Summe der Sauerstoffmengen, die sich bei 650° und bei 900° verflüchtigt haben, ergibt die Gesamtmenge Sauerstoff. Die Ergebnisse einiger Analysen sind in der Tabelle 11 zusammengestellt worden. Da aus der Sauerstoffbestimmung gleichzeitig auch der Natriumgehalt berechnet werden kann, so enthält die Tabelle auch Angaben über den Natriumgehalt, die auf den beiden Wegen (mit H_2 und mit HCl) ermittelt worden sind.

Tabelle 11.

Formel der Bronze	Natriumgehalt in % der Einwage			Sauerstoffgehalt in % der Einwage	
	gefunden durch Reduktion mit H_2	gefunden mit HCl	be- rechnet	gefunden durch Reduktion mit H_2	berechnet
$Na_2W_2O_6$ Nr. 1	7,30	7,21 6,91	9,02	19,73	18,82
$Na_2W_4O_{12}$ Nr. 1	4,61	Mittel 7,06 4,89 5,51 Mittel 5,20	4,72	19,56	19,71

1) V. Spitzin, a. a. O.

Mit Hilfe der geschilderten Verfahren kann eine vollständige quantitative Analyse von Wolframbronzen auf trockenem Wege durchgeführt werden. In Tabelle 12 sind einige derartige Analysen verschiedener Wolframbronzen angeführt.

Tabelle 12.

Formel der Bronze	Na ₂ W ₂ O ₆ Nr. 1	Na ₂ W ₄ O ₁₂ Nr. 1
	%	%
Natrium-Gehalt (HCl-Verfahren)	7,06	5,20
Wolfram-Gehalt (H ₂ -Verfahren)	72,96	75,18
Sauerstoff-Gehalt (H ₂ -Verfahren)	19,73	19,56
Summe	99,78	99,94

Die Brauchbarkeit der geschilderten Verfahren für die vollständige Analyse von Wolframbronzen beweist die beinahe 100% ausmachende Summe der Bestandteile. [Die Abweichungen im Gehalte an verschiedenen Elementen von den theoretischen Werten sind, worauf bereits hingewiesen worden ist, auf die veränderliche Zusammensetzung der Bronzen zurückzuführen.

Die geschilderten Verfahren können nicht nur für die Bestimmung der wesentlichen Bestandteile der Wolframbronzen, sondern auch für die Auffindung mancher Verunreinigungen nutzbar gemacht werden, z. B. für SiO₂: das auf dem Wege des Glühens im H₂ bei 900° gewonnene Wolfram darf nach der Oxydation und nach dem Glühen in HCl keinen nichtflüchtigen Rückstand hinterlassen (Probe auf SiO₂ und Reste der Alkalimetalle). Das durch Glühen der Wolframbronzen und Wolframate in HCl gewonnene NaCl muss vollständig wasserlöslich sein.

Alle angeführten Verfahren betreffen die Analysen von Natriumwolframat und Natriumwolframbronzen. Es ist anzunehmen, dass die meisten Verfahren mit kleinen Abänderungen auch für die Analysen von Wolframverbindungen mit anderen Alkalimetallen verwendbar sein werden, was von uns jetzt geprüft wird.

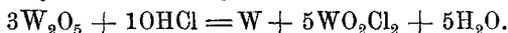
III. Die Analyse metallischen Wolframs und seiner Oxyde.

Bei der Analyse der Wolframoxyde — des blauen W₂O₅ und des braunen WO₂ — ist die Bestimmung des gebundenen Sauerstoffes die

wichtigste. Sie wird gewöhnlich auf dem Wege der Überführung des Oxyds in WO_3 durch Glühen an der Luft durchgeführt. Für das metallische Wolfram muss die Gewichtszunahme dem theoretischen Wert gleich sein, eine niedrigere Zahl weist auf die Anwesenheit gebundenen Sauerstoffes hin. Ein anderes analytisches Verfahren beruht auf dem Glühen der Substanz im Wasserstoffstrom. Der Gewichtsverlust zeigt die Menge des an Wolfram ursprünglich gebundenen Sauerstoffes an. Das gebildete Wasser kann ausserdem mit einem P_2O_5 -Röhrchen aufgefangen werden.

Ein empfindliches analytisches Verfahren für die angegebenen Verbindungen ist auch das Glühen in einem sauerstofffreien HCl-Strom bei $550-600^\circ$.

Wie wir bereits angeführt haben, zersetzen sich die Wolframoxyde hierbei nach folgender Gleichung:



Die dem metallischen Wolfram beigemengten Oxyde verhalten sich ganz ähnlich. Reines metallisches Wolfram verändert unter diesen Versuchsbedingungen sein Gewicht nicht ¹⁾.

Es muss darauf hingewiesen werden, dass sich bei diesem Verfahren der Sauerstoff mit einer bestimmten Menge Wolfram verflüchtigt: das blaue Wolframoxyd W_2O_5 kann man sich als eine Verbindung metallischen Wolframs mit WO_3 denken: $3W_2O_5 = W + 5WO_3$. Unter Einwirkung von HCl setzt sich WO_3 zu WO_2Cl_2 um, worauf letzteres sich verflüchtigt. Auf 3 Atome Sauerstoff kommt ein Atom Wolfram, mit anderen Worten entspricht dem Sauerstoffverlust von 48 Teilen ein Substanzverlust von 232 Teilen. Aus diesem Grunde ist die Empfindlichkeit dieser Reaktion bedeutend höher, als die der einfachen Reduktion der Substanz im Wasserstoffstrom.

Zusammenfassung.

1. Das Glühen bestimmter Wolframverbindungen im Wasserstoff- oder Chlorwasserstoffstrom kann für die quantitative Analyse dieser Verbindungen nutzbar gemacht werden.

2. Durch geeignete Kombination des Glühens von Wolframaten und Wolframbronzen im Wasserstoff- und Chlorwasserstoffstrom kann eine quantitative Bestimmung von Wolfram, Natrium und Sauerstoff, d. h. eine vollständige quantitative Analyse, ausgeführt werden.

¹⁾ V. Spitzin und L. Kaschtanoff, a. a. O.

3. Das Glühen metallischen Wolframpulvers im sauerstofffreien Chlorwasserstoffstrom bei 550—600° ist ein empfindliches Bestimmungsverfahren von Wolframoxyden im metallischen Wolfram.

4. Es sind die Bedingungen der quantitativen Oxydation von Natrium-Wolfram-Bronzen durch Luftsauerstoff festgestellt worden.

Indem wir an dieser Stelle dem Direktor des Chemischen Forschungsinstituts an der I. Staatlichen Universität zu Moskau, Prof. I. A. Kablukow, unseren Dank für seine Unterstützung während der Ausführung der Arbeit aussprechen, kommen wir einer angenehmen Pflicht nach.

Aus dem Chemischen Forschungsinstitut an der I. Staatlichen Universität zu Moskau.

Moskau, 27. Juli 1928.

Bestimmung des Molybdäns durch Reduktion der Molybdänsäure mit Zink.

Von

J. Kassler.

Mitteilungen aus dem Laboratorium der Poldihütte in Kladno.

[Eingegangen am 13. August 1928.]

Zu den genauesten und raschesten Bestimmungen des Molybdäns gehört die Reduktion der Molybdänsäure durch Zink.

Die Reduktion kann im offenen Gefäß oder im Jones-Reduktor¹⁾ erfolgen.

Die Reduktion im offenen Gefäß wurde zuerst im Jahre 1864 durch F. Pisani²⁾ beschrieben, später befassten sich Otto Freiherr v. d. Pfordten³⁾, A. Werncke⁴⁾, B. Glasmann⁵⁾ und andere Analytiker, in neuerer Zeit W. H. Low⁶⁾, mit dem Studium der Reduktion im offenen Gefäß und ihrer Anwendung für die quantitative Bestimmung des Molybdäns. Wenn man die angegebenen Bedingungen befolgt, kann man nach einigen Methoden mit dem theoretischen Faktor (Fe-Titer \times 0,575), nach anderen mit einem empirischen Faktor (Fe-Titer \times 0,605) zu brauchbaren Werten kommen. Mit der Ein-

1) Vergl. diese Ztschrft. **29**, 597 (1890).

2) Compt. rend. **59**, 289 (1864); vergl. diese Ztschrft. **4**, 420 (1865).

3) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **15**, 1925 (1882); vergl. diese Ztschrft. **23**, 413, (1884).

4) Diese Ztschrft. **14**, 1 (1875).

5) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **38**, 604 (1905); vergl. diese Ztschrft. **51**, 247 (1912).

6) Technical Methods of ore analysis S. 388 (1919).