©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Bestimmung und Trennung seltener Metalle von anderen Metallen

(XVII. Mitteilung)

Die Fällung des Wolframs mit Tannin und Antipyrin, seine Trennung von den drei- und zweiwertigen Metallen, vom Zinn und von der Kieselsäure

Von

Ludwig Moser und Wilhelm Blaustein

Aus dem Institut für analytische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Die große Bedeutung, die das Wolfram in der Stahl- und Glühlampenindustrie besitzt, hat schon einmal den einen von uns veranlaßt, sich mit der Analyse dieses Metalles zu befassen [1]; damals handelte es sich um die Frage des Aufschlusses des so außerordentlich widerstandsfähigen duktilen Wolframdrahtes durch einen Tetrachlorkohlenstoffluftstrom, was durch Anwendung eines Kunstgriffes glatt gelang, der darin bestand, daß man zuerst die Drahtschnitzel durch Sauerstoff in WO_3 und dieses durch darauffolgende Reduktion im Wasserstoffstrom in Wolframpulver überführte, das dann der Destillation in der oben bezeichneten Weise unterworfen wurde. Die damalige Abhandlung war unmittelbar durch die Bedürfnisse der Glühlampenindustrie veranlaßt worden, indem die Aufgabe gestellt worden war, die Bestimmung einer sehr kleinen Menge von ThO_2 in diesem Drahte auszuarbeiten, was nur auf dem bezeichneten Wege möglich war.

Schon damals zeigten sich gewisse Schwierigkeiten bei der Einzelbestimmung von Wolfram, besonders aber bei seiner Trennung vom Eisen und einigen anderen Metallen, und es bestand daher schon länger die Absicht, die Analyse dieses Metalles gründlich zu durchforschen. Spruchreif aber wurde dieser Gedanke erst dann, als die Tanninmethode, nach der bei passender Versuchsanordnung bestimmte Metallhydroxyd-Adsorptionsverbindungen erhalten werden können [2], auch für die quantitative Bestimmung des Wolframs erweitert werden konnte.

---

[1] L. Moser und K. Schmidt, Monatsh. Chem. *47*, 1926, S. 313, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *135*, 1926, S. 313.

[2] Moser und M. Nießner, Monatsh. Chem. *48*, 1927, S. 113, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *136*, 1927, S. 113. Moser und J. Singer, Monatsh. Chem. *48*, 1927, S. 673, bzw, Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *136*, 1927, S. 673,

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

1. Übersicht über die gravimetrische Bestimmung des Wolframs.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Wolframs kann mit anorganischen und organischen Fällungsmitteln vorgenommen werden. Zu den Methoden mit anorganischen Fällungsmitteln gehört die älteste Wolframbestimmung nach Scheele, wobei die gelbe WO_3 durch wiederholtes Eindampfen von Alkaliwolframaten mit einer Mineralsäure erhalten wird. Später empfahl Berzelius[3] die neutrale Woframatlösung mit Quecksilber(I)nitrat und Ammoniak zu versetzen, wobei das schwerlösliche Quecksilber(I)wolframat erhalten wird. Gibbs[4] änderte die Methode dahin ab, daß er dem gefällten Niederschlag nicht Ammoniak, sondern gelbes HgO zusetzte. Jannasch und Bettges[5] wenden Hydrazinchlorhydrat und starke HCl an.

Zu den organischen Fällungsmitteln gehört vor allem das Benzidinchlorhydrat, das von v. Knorre[6] hiefür erstmalig vorgeschlagen wurde. Die Fällung der neutralen Wolframatlösung wird in der Siedehitze vorgenommen, der Niederschlag aber erst nach dem Erkalten der Flüssigkeit filtriert. Man kann die Fällung auch in der Kälte vornehmen, dann aber nur unter Zusatz von etwas Alkalisulfat oder von etwas verdünnter H_2SO_4. Der noch feuchte Niederschlag wird durch Glühen im elektrischen Ofen in WO_3 übergeführt. Nach eigenen Erfahrungen[7] wird die Fällung am besten in der Siedehitze unter Zusatz von 3—5 cm^3 $n/2$-H_2OS_4 vorgenommen. J. Lefort[8] scheidet WO_3 aus essigsaurer Lösung mit Chininazetat ab, ähnlich geht Beliaeff[9] vor. Andere organische Fällungsmittel, die keine große Verbreitung gefunden haben, sind α-Naphthylamin bei Zimmertemperatur[10], dann aromatische Amine, wie Cumidin oder Tetramethyl-*p*-Diaminodiphenylmethan[11]. Gutbier und Weise[12] fällen in essigsaurer Lösung mit Nitronazetat und erhalten durch Glühen WO_3. Mellet[13] wendet Chinolin an. Das Cinchonin[14] wurde von Cremer zur Fällung des Wolframs empfohlen. Low[15] hat bei einer Überprüfung der Wolframfällungsmittel festgestellt, daß salzsaures Cinchonin Wolfram aus sauren Lösungen mit derselben Genauigkeit wie Benzidinchlorhydrat niederschlägt, was im Wesen auch von Fiorentino[16] bestätigt wird.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß man im allgemeinen trachtet, die Fällung der Wolframsäure in saurer Lösung durchzuführen, weil dann die Begleitelemente, besonders die drei- und mehrere vierwertigen Metalle leichter entfernbar sind. Nachteilig bei manchen organischen Stoffen ist ihre Nei-

---

[3] Berzelius, Jahrber. Chem. *21*, 1842, S. 143; Ibbotson und Brearley, Chem. News. *80*, 1898, S. 293.

[4] Gibbs, Z. anal. Chem. *21*, 1882, S. 565.

[5] Jannasch und Bettges, Ber. D. ch. G. *37*, 1904, S. 2219.

[6] v. Knorre, Ber. D. ch. G. *38*, 1905, S. 783, 789, 2512.

[7] Moser und Schmidt, a. a. O.

[8] J. Lefort, Compt. rend. *92*, 1831, S. 1461.

[9] Beliaeff, Analyst *47*, 1922, S. 22.

[10] Tschilikin, Ber. D. ch. G. *42*, 1909, S. 1302.

[11] Kafka, Z. anal. Chem. *52*, 1913, S. 601.

[12] Gutbier und Weise, Z. anal. Chem. *53*, 1914, S. 426.

[13] Mellet, Helv. Chim. Acta *6*, 1923, S. 656.

[14] Cremer, Eng. Mining Journ. *59*, 1895, S. 345.

[15] Low, Eng. Mining. Journ. *106*, 1918, S. 27.

Fiorentino, Giorn. Chim. ind. appl. *3*, 1925, S. 56.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

gung, bei Gegenwart von oxydierenden Stoffen Harze zu bilden, auch ist die Blaufärbung (Farbstoffbildung) von Benzidinchlorhydrat bei Gegenwart von Fe(III)ion ein Nachteil dieser Methode.

2. Die Fällung des Wolframs mit Tannin und Antipyrin.

Bereits im Jahre 1926 haben Schoeller und Jahn auf die Fällbarkeit der WO_3 durch Tannin hingewiesen, wobei sie die Feststellung machten, daß die Fällung keine quantitative ist. Ähnliche Erfahrungen wurden unabhängig von den genannten Verfassern im hiesigen Institut gemacht, wo etwa um dieselbe Zeit die Fällbarkeit von drei- und vierwertigen Metallen durch Bildung der Metallhydroxyd-Tanninadsorptionsverbindungen untersucht und erstmalig bei der Trennung der Berylliums vom Aluminium verwertet wurde [17]. Bei der Übertragung der Versuche auf die Wolframsäure ergab sich, daß die Fällung derselben nur in den seltensten Fällen eine quantitative war. Es wurde festgestellt, daß die Gerbsäure mit der Wolframsäure wohl in saurer Lösung eine Komplexbildung eingeht, daß aber jener Teil des Wolframs, der in Lösung geblieben ist, durch keine das Wolfram kennzeichnende Reaktion herauszuholen ist. Schoeller und Jahn gelang es jedoch, diesen Rest durch Cinchoninchlorhydrat, was vor ihnen bereits Cremer getan hat, zu fällen. Dieses Reagens, das für sich allein auch WO_3 niederschlägt, macht eigentlich die Anwendung von Tannin unnötig. Unsere Absicht war nun die, die unvollkommene Fällung des Wolframs in der Weise zu beheben, daß wir eine solche Verbindung zusetzten, die für sich Tannin und vielleicht auch die in Lösung gebliebene Tannin-Wolframsäure abscheiden könne.

Als solche Mittel sind im Schrifttum angeführt: Strychnin [18], Chinin [19] und das Antipyrin [20]. Von ihnen wurde das am leichtesten zugängliche und billigste Mittel, das Antipyrin, wir wir zeigen werden, mit Erfolg angewendet.

Wir gingen von reinstem Ammoniumparawolframat aus, von dem eine Lösung hergestellt wurde, deren Titer mit Quecksilber(I)nitrat und mit Benzidinchlorhydrat ermittelt wurde; in 25 cm^3 dieser Lösung waren 0·1433 g WO_3 enthalten.

Arbeitsvorschrift.

Die bis zu 0·15 g WO_3 enthaltende, schwach ammoniakalische Wolframatlösung wird auf 150—250 cm^3 verdünnt, auf je 100 cm^3 2—3 cm^3 konzentrierte H_3SO_4, 5—8 g $(NH_4)_3SO_4$ zugesetzt und zum Sieden erhitzt. In die siedende Flüssigkeit wird die 3—4fache Menge 10%iger Tanninlösung (der Tanningehalt bezogen auf

---

Moser und Nießner, a. a. O.

[18] Trotman und Hackford, Journ. Chem. Soc. Ind. 24, 1905, S. 1096.

[19] Tatlock und Thomson, Analyst 25, 1910, S. 103.

[20] Cronzel, A. ch. anal. appl. 7, 1902, S. 373; Corminboeuf, A. ch. anal. appl. 7, 1902, S. 452.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

WO_3) gegossen und die Flüssigkeit 5—10 Minuten im schwachen Sieden erhalten. Es fällt ein flockiger, dunkelbrauner Niederschlag aus, der sich beim Stehenlassen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade bald absetzt. Man kühlt auf Zimmertemperatur[21] ab und setzt unter fortwährendem Rühren eine 10%ige Antipyrinlösung zu, wodurch ein weißer Tannin-Antipyrinniederschlag ausfällt, der sich durch das Umrühren mit dem Wolframniederschlag innig mengt. Wenn nicht mehr als 0·2 *g* WO_3 vorhanden sind, so genügen 1—1·5 *g* Antipyrin. Der Niederschlag wird durch ein Weißbandfilter filtriert, mit einer Waschflüssigkeit kalt gewaschen, die in 1000 cm^3 5 cm^3 konzentrierte H_2SO_4, 50 *g* Ammonsulfat und 2 *g* Antipyrin enthält und nach dem Trocknen im Porzellantiegel durch Glühen in WO_3 übergeführt.

Angew.: WO_3	0·1433	Gef.: WO_3	0·1437
	0·1433		0·1437
	0·0287		0·0290
	0·0574		0·0575
	0·1148		0·1152

Das Filtrat muß immer farblos sein; sollte es eine Gelbfärbung zeigen, dann wurde zu wenig Antipyrin zugesetzt. Zuweilen zeigt sich im Filtrat eine Trübung in Form eines Trennungsringes zwischen Filtrat und Waschwasser. Diese Trübung hat keine Bedeutung, sie entsteht durch geringe Mengen der Tannin-Antipyrinverbindung, die oft erst nach Tagen ausfallen.

Sollte der geglühte Niederschlag nicht rein gelb erscheinen, so fügt man einige Tropfen starkes Ammoniak und etwas Ammonnitrat zu und raucht vorsichtig ab.

Zur Abscheidung des Niederschlages sind nur Ammoniumsalze notwendig, was als Vorteil gegenüber der Cinchoninmethode gebucht werden kann, bei der Natriumchlorid, also fixes Alkali, anwesend sein muß, das nicht leicht vollkommen auswaschbar ist.

Im folgenden wird gezeigt, daß man diese Methode mit Vorteil zur Trennung des Wolframs von den Sesquioxyden und Monoxyden verwenden kann.

3. Trennungen.

Wolfram von Eisen.

Im Schrifttum finden sich viele Vorschläge, um diese wichtige, aber schwierige Trennung durchzuführen; die meisten beruhen im Wesen darauf, daß man die Wolframsäure durch Eindampfen der Alkaliwolframatlösung mit einer Mineralsäure abscheidet und glüht. Um sie dann vom adsorbierten Fe(III) zu befreien, wird mit Soda aufgeschlossen, die Schmelze in H_2O aufgenommen, vom basischen Fe(III)karbonat filtriert und nun erst

[21] Der Zusatz des Antipyrins in der Kälte ist von Wichtigkeit, da Tannin durch Antipyrin nur so in dem für die Wolframsbestimmung nötigen Ausmaße gefällt wird. In der Wärme wird ein beträchtlicher Anteil des Tannins nicht niedergeschlagen und es ist dann das Filtrat stets wolframhaltig.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

die Fällung des Wolframs mit Benzidin oder $HgNO_3$ vorgenommen. Man sieht, daß diese Arbeitsweise sehr umständlich ist.

Einen anderen Weg schlagen Jannasch und seine Schüler[22] und Moser und Schmidt[23] ein. Während der erstere im Tetrachlorkohlenstoff-Kohlendioxydstrom die Verflüchtigung des Wolframs vornimmt, arbeiten die letzteren im wirksameren Tetrachlorkohlenstoffluftstrom und es gelingt ihnen, bis zu 5% vorhandenes Eisen durch Abrauchen des WO_3-Niederschlages mit einem Gemisch von NH_4Br und NH_4Cl (1 : 1) bei ungefähr 300° zu entfernen. Man sieht, daß auch diese Methode nur in gewissen Grenzen brauchbar ist. Weit einfacher und unter allen Bedingungen zum Ziele führend, ist die nachstehend beschriebene Methode.

Arbeitsvorschrift:

Das Gemisch der Lösungen aus Ammoniumwolframat und Eisen(III)chlorid wird auf 200—300 cm^3 verdünnt und für 100 cm^3 Lösung je 4—5 cm^3 konzentrierte H_2SO_4 und 10 g $(NH_4)_2SO_4$ zugesetzt. Die siedende Lösung wird mit einer 10%igen Tanninlösung (3—4mal so viel Tannin, als WO_3 vorhanden ist) versetzt. Nach kurzem Aufkochen wird der Niederschlag auf dem Wasserbade absitzen gelassen und in die kalte Lösung 10%ige Antipyrinlösung eingetragen, 5—10 Minuten dauernd gerührt, wodurch das Festsetzen des Niederschlages an den Gefäßwänden verhindert wird. Da der Niederschlag das erstemal nicht ganz frei von Eisen ausfällt, wird er nach dem Filtrieren in heißem Ammoniak gelöst, die erhaltene braunschwarze Lösung mit verdünnter H_2SO_4 im Überschuß versetzt, wobei sofort die Wolframsäure-Tanninverbindung ausflockt. Nach dem Erhitzen zum Sieden werden noch etwas $(NH_4)_2SO_4$ und einige Kubikzentimeter Tanninlösung zugesetzt und die Fällung des Wolframs mit Antipyrin und alles Weitere so gemacht, wie es bei der Wolframbestimmung ausführlich dargestellt wurde.

Das in den vereinigten Filtraten befindliche Eisen wird nach den Angaben von Moser und Singer mit Tannin gefällt.

Ist mehr als 0·1 g Fe vorhanden, so bestimmt man es besser in einem Bruchteil des Filtrates, weil man anderenfalls eine zu große Niederschlagsmenge erhält.

Nach dem Neutralisieren mit Ammoniak und Zusatz einiger Tropfen von H_2O_2 wird schwach essigsauer gemacht, dann werden etwa 30 g Ammoniumazetat zugefügt und es wird das Fe(III)ion aus der siedenden Lösung mit Tannin abgeschieden. Der Niederschlag wird mit ammoniumnitrathaltigem Wasser bis zum Ver-

[22] Jannasch, J. prakt. Chem. (2) *78*, 1908, S. 21; *80*, 1909, S. 127; *88*, 1913, S. 129; *97*, 1918, S. 93, 154.

[23] Moser und Schmidt, Monatsh. Chem. *47*, 1926, S. 313; bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *135*, 1926, S. 313.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

schwinden der SO_4''-Reaktion gewaschen und durch Glühen in Fe_2O_3 übergeführt, das man meist einmal mit NHO_3 abraucht und abermals glüht.

Wie die untenstehenden Analysenzahlen zeigen, erhält man nach dieser einfachen Methode unter allen Gehaltsverhältnissen von WO_3 und Fe(III) sehr gute Werte.

Angew.:	WO_3	0·0287	Fe_2O_3 0·1176	Gef.:	WO_3	0·0290	Fe_2O_3 0·1170
		0·0574	0·0294			0·0570	0·0292
		0·1148	0·0441			0·1144	0·0438
		0·2866	0·0147			0·2861	0·0142
		0·0057	10 *g* $FeCl_3$			0·0055	—

Wolfram von Aluminium.

Unseres Wissens nach sind im Schrifttum keine besonderen Methoden zur Trennung dieser beiden Metalle enthalten, denn es wird das Aluminium ähnlich wie das Eisen neben Wolfram bestimmt.

Wir stellten fest, daß man Aluminium genau so wie das Eisen nach der Gerbsäure-Antipyrinmethode scheiden könne, nur daß sich hier die Doppelfällung erübrigt, da nach unseren Erfahrungen der Wolframniederschlag schon nach der ersten Fällung praktisch frei von Aluminium ist. Sind jedoch größere Mengen fixer Alkali-Ionen vorhanden, so werden diese vom Aluminiumniederschlag im erheblichen Maße adsorbiert und es würden die Ergebnisse zu hoch ausfallen. Nur dann löst man den Niederschlag in verdünnter H_2SO_4 und wiederholt die Fällung.

Angew.:	WO_3	0·0268	Al_2O_3 0·2190	Gef.:	WO_3	0·0264	Al_2O_3 0·2198
		0·1433	0·0175			0·1432	0·0179
		0·0286	0·0175			0·0288	0·0181
		0·0286	0·0087			0·0286	0·0090

Wolfram von Chrom.

Die im Schrifttum vorhandenen Angaben über die Trennung von Wolfram und Chrom beziehen sich zumeist auf die Analyse von Wolframstahl [24]).

So fällt Hinrichsen Wolframat- und Chromation mit $HgNO_3$ und wägt die Summe von $WO_3 + Cr_2O_3$. Das Cr(VI) bestimmt er in einer anderen Probe jodometrisch, wobei die WO_3 nicht stören soll. Sehr eingehend hat sich v. Knorre mit der Analyse der beiden Metalle befaßt, und er kommt zum Schlusse, daß sich das Wolframat bei Gegenwart von Cr(III)ion zufolge Bildung von komplexen Chrom(III)wolframsäuren nicht mit Ben-

[24] Bergley und Brearley, Chem. News *82*, 1900, S. 270; Hinrichsen, Stahl und Eisen *27*, 1907, S. 1418, 2110; Svensson, Stahl und Eisen *28*, 1908, S. 853, 1016; v. Knorre, Z. anal. Chem. *47*, 1908, S. 337; Zinnberg, Z. anal. Chem. *52*, 1913, S. 529; Fettweis, Stahl und Eisen *45*, 1925, S. 1109; Rose-Finkener, Handbuch d. analyt. Chemie 2, S. 273.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

zidin bestimmen lasse. Ganz ungenau ist die von Rose angegebene Methode, nach der man $Cr(OH)_3$ durch Ammoniak bei Gegenwart von WO_4'' ausfällt.

Unsere Versuche haben nun dargetan, daß man aus Gemischen von Wolframaten und Chrom(III)salzen die Wolframsäure bei zweimaliger Fällung glatt mit Tannin- und Antipyrin im reinen Zustande erhalten könne. Dabei entsteht wohl beim Mischen der ammoniakalischen Ammoniumparawolframat- mit der Chrom(III)sulfatlösung ein Niederschlag, dieser verschwindet aber fast vollkommen beim Verdünnen der Lösung auf 200—300 cm^3 und man erhält schließlich die gewünschte Wolframsäure-Tanninadsorptionsverbindung.

Die Arbeitsweise ist dieselbe wie beim Eisen; der nach der zweiten Fällung erhaltene Wolframniederschlag ist frei von adsorbiertem Chrom.

Die Bestimmung des Chroms in den vereinigten Filtraten wird nach Neutralisation mit Ammoniak mit Tannin nach Moser und Singer vorgenommen.

Bei den folgenden Versuchen wurde eine Wolframatlösung angewandt, die in 10 cm^3 einen Gehalt von 0·0611 g WO_3 hatte.

Angew.:	WO_3	0·0305	Cr_2O_3 0·1044	Gef.:	WO_3	0·0302	Cr_2O_3 0·1050
		0·0305	0·0209			0·0302	0·0214
		0·1528	0·1044			0·1526	0·1049
		0·0153	0·1044			0·0151	0·1048

Wolfram von Mangan.

Auch hier sind es nur wenige Arbeiten, die sich mit dieser Trennung befassen. So finden Taggarth und Smith[25], daß die Fällung des Mangans mit gelbem Ammoniumsulfid bei Gegenwart von Ammoniumchlorid in Anwesenheit von Wolfram nicht quantitativ ist. Desgleichen werden unrichtige Werte erhalten, wenn man das Mangan als Mangankarbonat abscheidet. Mac Kenna[26] scheidet im Zuge einer Wolframstahlanalyse das Mangan mit dem Eisen ab, von dem er es nach der basischen Azetatmethode trennt.

In unserem Falle gelingt es, das Wolfram durch einmalige Abscheidung von Mangan zu trennen, wobei in der oben beschriebenen Weise vorgegangen wird.

Das im Filtrate befindliche Mangan wird am besten unter Zusatz von etwas Quecksilber(II)chlorid nach Murmann[27] mit Schwefelammonium abgeschieden.

Hiezu wird das ein Volumen von 500—800 cm^3 einnehmende Filtrat mit Ammoniak fast neutral gemacht, mit einem Überschuß von frisch gestelltem $(NH_4)_2S$ versetzt und unter Rühren 3 cm^3 einer kalt gesättigten $HgCl_2$-Lösung zugefügt. Es wird

[25] Taggarth und Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. *18*, 1896, S. 1053.

[26] MacKenna, Chem. News *82*, 1900, S. 67.

E. Murmann, Monatsh. Chem. *19*, 1898, S. 405, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *107*, 1898, S. 405.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

durch ein Weißbandfilter filtriert, der Niederschlag mit ammoniumsulfidhaltigem H_2O gewaschen, vorgetrocknet und schließlich vor dem Gebläse zu Mn_3O_4 stark geglüht, wobei alle organische Substanz verbrannt sein muß. Der Tiegelinhalt wird nun mit 2 Gewichtsteilen NH_4Cl und 1 Gewichtsteil $(NH_4)_2SO_4$ im Tiegelluftbad zweimal abgeraucht, so daß eine langsame Verflüchtigung der Ammonsalze eintritt [28]. Nach dem Abrauchen wird bis auf schwache Rotglut erhitzt und das $MnSO_4$ im verschlossenen Wägeglas zur Wägung gebracht (Gewichtskonstanz!).

Angew.:	WO_3	0·1222	$MnSO_4$ 0·0658	Gef.:	WO_3	0·1227	$MnSO_4$ 0·0662
		0·0153	0·3288			0·0154	0·3297
		0·0611	0·2630			0·0611	0·2637
		0·1528	0·0329			0·1534	0·0332

Wolfram von Zink.

Angaben im Schrifttum über diese Trennung wurden nicht gefunden.

Das Wolfram wird in bekannter Weise mit Tannin und Antipyrin gefällt. Es genügt immer einmalige Fällung, der Wolframniederschlag ist frei von Zink. Das im Filtrate befindliche Zink wird mit H_2S in der üblichen Weise abgeschieden, das ZnS wird getrocknet und stark geglüht, um so alle organische Substanz zu entfernen; schließlich wird es durch Erhitzen auf schwache Rotglut im H_2S-Strom in ZnS übergeführt [29].

Angew.:	WO_3	0·0611	ZnS 0·0337	Gef.:	WO_3	0·0614	ZnS 0·0340
		0·0305	0·1685			0·0303	0·1681
		0·1528	0·0168			0·1532	0·0170
		0·0153	0·0337			0·0155	0·0338

Wolfram von Nickel.

Nickel kann ebenfalls ohne jede Schwierigkeit vom Wolfram durch Abscheidung des Wolframs wie oben getrennt werden.

Im Filtrat wird das Nickel nach einer Angabe von R. Fresenius [30] in folgender Weise bestimmt. Man setzt zuerst zur Flüssigkeit so viel Ammoniak, daß sie nur mehr schwach sauer ist. Hierauf übersättigt man mit Ammoniumkarbonat und leitet H_2S ein. Nach mehrstündigem Stehen der Fällungsflüssigkeit hat sich das NiS abgesetzt und wird durch ein dichtes Filter filtriert. Auswaschen ist unnötig, da Filter und Niederschlag zu dem im Becherglas verbliebenen Rest von NiS gebracht werden. Man erhitzt so lange mit Königswasser, bis sich der gebildete Schwefel rein gelb abscheidet, dann kann man auch annehmen, daß die beim Niederschlag verbliebenen Reste der organischen Substanz oxydiert wurden. Filterschleim und Schwefel werden durch ein Papierfilter filtriert und mit heißem H_2O sorgfältig ge-

[28] Moser und Maxymowicz, Ber. D. ch. G. *60*, 1927, S. 646.
[29] Moser und Schattner, Chem. Ztg. *45*, 1921, S. 758.
[30] Fresenius, Anleitung zur quantitativen chem. Analyse *I*, 1875, S. 265.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

waschen. Das klare Filtrat wird schwach ammoniakalisch gemacht, mit Essigsäure angesäuert und das Nickel mit 1%iger alkoholischer Dimethylglyoximlösung gefällt.

Angew.:	WO_3 0·1528	Ni 0·0116	Gef.:	WO_3 0·1532	Ni 0·0115
	0·0611	0·0580		0·0615	0·0574
	0·0611	0·0232		0·0609	0·0235
	0·1528	0·0116		0·1530	0·0113

Wolfram von Kobalt.

Die Fällung des Wolframs wird wie oben vorgenommen.

Das im Filtrat befindliche Kobalt wird als CoS nach Fresenius (siehe Ni) gefällt. Der Niederschlag von CoS wird filtriert und mit schwefelwasserstoffhaltigem H_2O ausgewaschen, mit dem Filter in einem geräumigen Porzellantiegel geglüht, wobei ein Gemisch von Kobaltoxyden entsteht. Durch vorsichtige Behandlung mit Königswasser werden die Oxyde gelöst, die Lösung wird in ein kleines Becherglas gespült und mit H_2SO_4 bis zum Aufsteigen von SO_3-Dämpfen erhitzt. Die so erhaltene $CoSO_4$-Lösung wird verdünnt, ammoniakalisch gemacht, etwas $(NH_4)_2SO_4$ zugesetzt und das Kobalt durch Elektrolyse bestimmt.

Angew.:	WO_3 0·1528	Co 0·0192	Gef.:	WO_3 0·1533	Co 0·0190
	0·0153	0·0192		0·0154	0·0194
	0·0153	0·0960		0·0155	0·0965
	0·0611	0·0384		0·0613	0·0387

Wolfram von Zinn.

Die Bestimmung des Wolframs neben Zinn ist von großer Bedeutung, da viele Wolframmineralien zinnhaltig sind, und da die Trennung der beiden Metalle mit gewissen Schwierigkeiten verbunden ist, so hat man sich schon seit längerer Zeit mit dieser Frage befaßt.

Unseres Wissens hat zuerst Dexter[31] eine derartige Trennung vorgeschlagen; sie beruht darauf, daß man die beiden Oxyde im Wasserstoffstrom glüht, wobei SnO_2 zu Metall und WO_3 zu WO_2 reduziert werden soll. Durch Behandeln mit HCl löst er dann das Zinn aus dem Gemisch. Der Erfolg dieser Methode wird von Rammelsberg[32] bestritten, der unter ähnlichen Versuchsbedingungen auch Wolframmetall erhält. Talbott[33] schmilzt die Oxyde mit KCN, wobei Sn erhalten wird. Nimmt man die Schmelze in H_2O auf, so geht das gebildete K_2WO_4 in Lösung und das davon abfiltrierte Zinn wird als SnO_2 bestimmt. Die WO_3 wird entweder aus der Differenz berechnet oder nach Zersetzung des KCN mit $HgNO_3$ gefällt. Donath und Müllner[34] reduzierten mit reinem Zinnstaub.

[31] Dexter, Pogg. *92*, 1929, S. 355.

[32] Rammelsberg, Z. anal. Chem. *3*, 1864, S. 141.

[33] Talbott, Am. J. of sci. (Sill) *50*, 1870, S. 246.

[34] Donath und Müllner, Monatsh. Chem. *8*, 1887, S. 647; bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien *96*, 1887, S. 647.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

wobei aus SnO_2 Metall und aus WO_3 das blaue Wolframoxyd gebildet wird. Sie lösen dann das Zinn in HCl, oxydieren wieder zu WO_3 und bestimmen dieses, während Zinn nur aus der Differenz ermittelt werden kann. Angenot[35] ändert eine von Bornträger[36] angegebene Methode dahin ab, daß er das Erz in Na_2O_2 aufschließt, die Schmelze in H_2O aufnimmt und aliquote Teile zur Zinn- und Wolframbestimmung verwendet. WO_3 wird erhalten, wenn er den durch Eindampfen mit HCl und mit HNO_3 verbliebenen Rückstand mit Ammoniak behandelt, wobei SnO_2 zurückbleibt. Zinn wird aus der angesäuerten Lösung der Schmelze derart bestimmt, daß durch Zink das blaue Wolframoxyd gefällt und in der filtrierten Lösung durch H_2S SnS erhalten wird. Treadwell[37] trennt Zinn und Wolfram aus Na_2S-Lösung durch Elektrolyse, wobei er wohl einen wolframfreien, aber sulfidhaltigen Zinn-Niederschlag erhält. Arnold[38] wendet eine alkalische Tartratlösung an, wobei sich der Komplex $Na_2WO_3C_4H_4O_6$ bildet. Aus der angesäuerten Lösung wird durch H_2S das Zinn niedergeschlagen, während die WO_3 durch Eindampfen mit HCl niedergeschlagen wird. Nach Dittler und v. Grafenried[39] wird die mit Na_2O_2 erhaltene Schmelze in H_2O aufgenommen, ein Bruchteil derselben mit konzentrierter Na_2HPO_4-Lösung versetzt und angesäuert, wodurch sich die wasserlösliche Phosphorwolframsäure bildet, was bereits v. Knorre[40] bekannt war, der diese Eigenschaft der Wolframsäure zur Trennung vom Chrom heranzog. Aus der verdünnten Lösung wird dann durch H_2S das Zinn gefällt. Travers[41] schließt mit wasserfreiem Natriumsulfit auf. säuert die Lösung der Schmelze an, wodurch unreines SnS erhalten wird. das man in gelbem $(NH_4)_2S$ löst, neuerlich ausfällt und als SnS_2 bestimmt. Wolframsäure wird in einer anderen Probe durch Eindampfen mit einer Mineralsäure ermittelt. Powell[42], der sich neuerdings mit der Methode von Angenot befaßt, befindet sie langwierig und ungenau. Er empfiehlt die Fällung des Zinns aus weinsaurer Lösung durch H_2S oder durch Kochen der alkalischen Lösung mit Ammoniumnitrat. Nach Jacobson[43] kann man aus dem nicht geglühten Gemisch von WO_3 und SnO_2 ersteres mit heißem Ammoniak herauslösen und dann im Filtrat das Zinn mit H_2S fällen. Jilek und Lukas[44] empfehlen die Methode von Treadwell und schlagen nur geringfügige Änderungen vor.

Schon die vielfachen Versuche zur Lösung dieses Problems lassen erkennen, daß diese Trennung mit gewissen Schwierigkeiten verbunden sein wird. Man muß sich vergegenwärtigen, daß die beiden Metalle einerseits lösliche Sulfosalze bilden, und daß anderseits kolloidale Zinnsäure mit kolloidaler Wolframsäure unter Bildung einer Heteropolysäure zusammentritt. Daß die letztere Erfahrung richtig ist, ergibt sich auch aus eigenen Beobachtungen. Versetzt man z. B. eine Lösung beider Säuren mit Tannin und Antipyrin, so kann man durch Glühen des Niederschlages nicht

---

[35] Angenot, Z. ang. Chem. *19*, 1906, S. 140.
[36] Bornträger, Z. anal. Chem. *39*, 1900, S. 362.
[37] Treadwell, Z. Elektrochem. *19*, 1913, S. 219, 381.
[38] Arnold, Z. anorg. Chem. *88*, 1914, S. 74.
[39] Dittler und v. Grafenried, Chem. Ztg. *40*, 1916, S. 681.
[40] v. Knorre, Z. anal. Chem. *47*, 1908, S. 337.
[41] Travers, Compt. rend. *165*, 1917, S. 408.
[42] Powell, Journ. Indian Chem. Soc. *37*, 1918, S. 285.
[43] Jacobson, Chemist. Analyst *42*, 1914, S. 16.
[44] Jilek und Lukas, Chemické Listy *18*, 1924, S. 205.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

die Summe von $WO_3 + SnO_2$ erhalten, obwohl jede für sich durch die beiden Reagentien vollkommen fällt. Deshalb ist dieser Weg nicht gangbar.

Anhaltspunkte für eine Trennung ergaben sich jedoch durch Heranziehung der Methode von Arnold oder von Powell. Durch die Anwendung von Weinsäure als Komplexbildner, auf der ja die Methoden der beiden genannten Verfasser beruhen, zeigt sich, daß eine komplexe Wolfram-Weinsäurelösung durch Tannin und Antipyrin nicht fällbar ist. Wird aber die Weinsäure später mit H_2O_2 unter Zusatz von Eisen(III)chlorid zerstört, so kann man das Wolfram dann wie oben fällen und als WO_3 bestimmen. Diese Überlegungen führten nun zu folgender einfachen und genauen

Arbeitsvorschrift:

Die Lösung von Natriumwolframat und Zinn(IV)chlorid wird nach Arnold auf 1 Mol Wolframsäure mit 1 Mol Weinsäure versetzt, auf etwa 500 cm^3 verdünnt und in die kalte, schwach saure Flüssigkeit (etwa $n/1$ salzsauer) durch 45 Minuten H_2S eingeleitet, wobei SnS_2 ausfällt. Wichtig ist, bei großen Zinnmengen entsprechend zu verdünnen, damit das Zinn quantitativ niedergeschlagen wird. Nach dem Stehen über Nacht wird durch ein Weißbandfilter filtriert und so lange mit ammoniumsulfathaltigem H_2O gewaschen, bis kein Chlorion mehr nachweisbar ist. Das SnS_2 wird nach dem Vortrocknen möglichst vom Filter entfernt, dieses mit kleiner Flamme verascht und mit HNO_3 abgeraucht. Asche und Niederschlag werden zuerst im bedeckten, dann im offenen Tiegel und schließlich vor dem Gebläse geglüht. Um Reste von gebildetem Sulfat zu entfernen, raucht man in bekannter Weise mit Ammoniumkarbonat ab und glüht abermals (Gewichtskonstanz!).

Alkali-Ionen können aus dem geglühten Niederschlag durch Auslaugen mit H_2O leicht entfernt werden.

Zur Bestimmung des Wolframs im Filtrate muß die Weinsäure zerstört werden. Dies geschieht am einfachsten nach Meigen und Schnerb[45] oder nach Fenton und Jones[46] derart, daß man den H_2S durch Kochen entfernt, einige Zehntel Kubikzentimeter einer $n/1$-$FeCl_3$-Lösung (die Menge des Eisens soll $^1/_{15}$ der vorhandenen Weinsäure betragen), etwas 30%iges H_2O_2, 3 cm^3 konzentrierte H_2SO_4 zusetzt und kocht. Nach mehrfachem Zusatz von H_2O_2 ist die Weinsäure vollständig oxydiert, aber durch das Kochen der sauren Lösung scheidet sich gleichzeitig gelbe Wolframsäure ab, die jedoch mit Tannin nicht reagiert.

---

[45] Meigen und Schnerb, Z. ang. Chem. 37, 1924, S. 208.
[46] Fenton und Jones, Proc. Chem. Soc. London 45, 1900, S. 224.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Durch einen einfachen Kunstgriff kann man aber doch die Fällung der Wolframsäure mit Tannin durchführen. Man versetzt hiezu die Flüssigkeit, aus der sich die gelbe WO_3 an den Gefäßwänden in Form eines feinen Belages abgesetzt hat, mit Ammoniumsulfat und Tanninlösung, übersättigt mit Ammoniak und kocht auf. Dann wird abkühlen gelassen, mit H_2SO_4 angesäuert, neuerlich zum Sieden erhitzt und die Flüssigkeit auf das Wasserbad gebracht, wobei sich der entstandene Wolframsäure-Tanninniederschlag vollständig absetzt. Nach dem Erkalten fügt man, wie oben, Antipyrin zu und verfährt zur Bestimmung der Wolframsäure in bekannter Weise.

Angew.:	WO_3 0·1222	SnO_2 0·0774		Gef.:	WO_3 0·1218	SnO_2 0·0773
	0·0305	0·0774			0·0302	0·0770
	0·1528	0·0193			0·1530	0·0194
	0·0153	0·1548			0·0150	0·1556
	0·0611	0·0774			0·0609	0·0778

Wolfram von der Kieselsäure.

Fast alle im Schrifttum verzeichneten Trennungen von Wolfram- und Kieselsäure beruhen auf dem Eindampfen ihrer Alkalisalze mit Mineralsäuren, Auswägen der beiden Oxyde und darauffolgende Verflüchtigung von SiO_2 mit H_2F_2. Etwas anderes geht Nicolardot[47] vor. Er trennt das Gemisch beider Oxyde durch Erhitzen derselben auf 500° in einem Chloroformluftstrom, wobei Wolframhexachlorid flüchtig ist. Ciochina[48] wieder behandelt das nur bei 130° getrocknete, nicht geglühte Gemisch der beiden Säuren mit einer heißen Lösung von Natriumwolframat, wobei die WO_3 nach $3\,WO_3 + Na_2WO_4 = Na_2W_4O_{13}$ gelöst wird und SiO_2 zurückbleibt.

Auf Grund von verschiedenen Vorversuchen kamen wir zur Überzeugung, daß kolloidale Kieselsäure durch Tannin und Antipyrin nicht gefällt werde, wodurch im Wesen ein Weg zur Trennung der beiden Säuren gegeben war. Liegt also ein Gemisch von Lösungen von Wolfram- und Kieselsäure vor, so wird, falls die Kieselsäure noch nicht ausgeflockt ist, kein Silizium im Wolfram nachzuweisen sein. Wird hingegen die Lösung vor der Zugabe von Tannin einige Zeit mit einer Mineralsäure erhitzt oder längere Zeit stehen gelassen, so geht ein Teil der Kieselsäure in den Wolframniederschlag. Diese Kieselsäure ist aber nicht als Kiesel-Wolframsäure vorhanden, da sie sich ohneweiters durch H_2F_2 zersetzen läßt, sondern sie ist als Kieselsäure vorhanden, die vom Wolframniederschlag einfach adsorbiert wird. Wenn man diese Beobachtungen entsprechend verwertet, so kommt man zu folgender Arbeitsvorschrift für die Trennung der beiden Säuren.

Nicolardot, Compt. rend. *147*, 1908, S. 795.

[48] Ciochina, Z. anal. Chem. 72, 1927, S. 429.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Vorher sei noch bemerkt, daß der Titer der aus einer Natriumsilikatlösung stammenden Kieselsäure sowohl durch Eindampfen mit Quecksilber(II)ammoniumkarbonat wie auch mit Salzsäure ermittelt wurde.

Arbeitsvorschrift:

Zuerst wird die Wolframsäure aus dem Gemisch der Alkalisalze beider Säuren, wie oben, mit Tannin und Antipyrin abgeschieden. Von Wichtigkeit sind nun nicht nur die Mengenverhältnisse von Wolfram- und Kieselsäure, sondern auch die absolute Menge Wolframsäure. Das ergibt sich aus folgenden Beobachtungen. Ist mehr als 0·1 *g* WO_3 neben SiO_2 zu bestimmen, dann ist die Fällung schon das erstemal eine quantitative. Ist aber weniger WO_3, höchstens 0·05 *g* vorhanden, dann enthält der Wolframniederschlag, auch wenn nur sehr wenig Kieselsäure anwesend ist, immer Anteile derselben. Dieses Verhalten des Wolframs hängt eben, wie wir uns überzeugten, mit seiner Fällungsgeschwindigkeit zusammen, die verhältnismäßig klein ist, wenn wenig WO_3 gegenwärtig ist, so daß die SiO_2 reichlich Gelegenheit zum Mitfallen hat, was in der Adsorption derselben zum Ausdruck kommt. In diesem Falle muß man den geglühten WO_3-Niederschlag nach vorangegangenem Befeuchten mit konzentrierter H_2SO_4 mit H_2F_2 abrauchen. Das Abrauchen kann auch vermieden werden, wenn man den filtrierten WO_3-Niederschlag in verdünntem, heißem Ammoniak auf dem Wasserbade unter Rühren löst, vom Ungelösten filtriert, heiß auswäscht und die Fällung ein zweitesmal durch Ansäuern mit H_2SO_4, Zusatz von Ammoniumsulfat und einer geringen Tanninmenge durchführt.

Da es sich in der Stahlanalyse häufig um eine WO_3-SiO_2-Trennung handelt, so wurde nunmehr ähnlich wie dort vorgegangen. Das Gemisch der Salze der beiden Säuren wurde mit H_2SO_4 bis zum Aufsteigen von SO_3-Dämpfen erhitzt, wodurch die der Tanninfällung hinderliche HNO_3 entfernt wird. Man spült nun den durch WO_3 gelb gefärbten Rückstand in ein Becherglas, verdünnt auf etwa 200 cm^3, setzt Ammonsulfat zu, erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden und führt die Fällung mit Tannin durch. Da aber ein Großteil der WO_3 bereits als gelbe Wolframsäure ausgefallen ist, die, im Gegensatz zur kolloidalen weißen Form, mit Gerbsäure nicht in Reaktion tritt, erfolgt auch kein Dunkelwerden der Flüssigkeit zufolge Ausfallens eines Niederschlages. Der Rest des Wolframs wird wieder in der Kälte mit Antipyrin niedergeschlagen, Niederschlag und Filter werden mit heißem Ammoniak behandelt und weiter wie oben verfahren.

Die Bestimmung der Kieselsäure im Filtrate durch Eindampfen mit einer Mineralsäure ist wegen der großen Menge organischer Substanz zeitraubend, denn letztere müßte erst durch

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

langes Glühen vollkommen entfernt werden[49]. Es ist viel einfacher, in einer anderen Probe die Summe der beiden Oxyde in der üblichen Weise zu bestimmen und die Kieselsäure dann aus der Differenz zu berechnen.

---

[49] Die oxydative Entfernung des Antipyrins ist sehr schwierig, so gelang es Fleury und Levaltier, Journ. Chi Pharm. [7] *30*, 1924, S. 265, die Untersuchungen über die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl vornahmen, nicht, das Antipyrin durch eine der sonst bewährten Aufschlußmethoden für organische Stoffe zu zerstören.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: 138_2b

Autor(en)/Author(s): Moser Ludwig, Blaustein Wilhelm

Artikel/Article: Die Bestimmung und Trennung seltener Metalle von anderen Metallen (XVII. Mitteilung) Die Fällung des Wolframs mit Tannin und Antipyrin, seine Trennung von den drei- und zweiwertigen Metallen, vom Zinn und von der Kieselsäure. 487-500