

Beitrag zur Analyse des Wolframits



Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich
zur Erlangung der

Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte

Promotionsarbeit,

vorgelegt von

Leopold Weiß, dipl. Chemiker,
aus **Pápa** (Ungarn).

Referent: Herr Prof. Dr. E. BOSSHARD

Korreferent: Herr Prof. Dr. E. BAUR

213



ZÜRICH □ 1918.
Diss.-Druckerei Gebr. Leemann & Co.
Stockerstr. 64.

Leer - Vide - Empty

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN HERZLICHER DANKBARKEIT GEWIDMET

Leer - Vide - Empty

Vorliegende Arbeit wurde im analytisch-chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, woselbst ich seit Frühjahr 1916 als Assistent tätig bin, ausgeführt. Sie entstand auf Anregung meines vor kurzer Zeit verstorbenen, hochverehrten Lehrers,

Herrn Prof. Dr. F. P. TREADWELL,
dessen Andenken ich, eingedenk der liebenswürdigen Förderung und des regen Interesses, die er meinen Untersuchungen jederzeit zuteil werden ließ, stets in dankbarer Erinnerung behalten werde.

Ich möchte es nicht unterlassen, Herrn Privat-Dozent Dr. W. D. Treadwell für seine wertvollen Ratschläge bei der Korrektur des Manuskriptes an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Zürich, im Dezember 1918.

Der Verfasser.

Leer - Vide - Empty

Einleitung.

Der monoklin kristallisierende Wolframit ist das wichtigste der im allgemeinen nicht sehr häufig vorkommenden Wolframminerale und daher das wichtigste Ausgangsmaterial für die technische Wolframingewinnung (zur Herstellung von Wolframlegierungen, Wolframdraht in der Beleuchtungstechnik für elektrische Glühlampen, Wolframstahl etc.). Die technische Bedeutung des Wolframs, die es namentlich in der neueren Zeit erlangt hat, gibt besonderen Anlaß zur analytischen Untersuchung des Wolframits, Wolframmetalls und der Wolframlegierungen. Mineralogisch ist der Wolframit eine isomorphe Mischung von Ferberit (FeWO_4) und Hübnerit (MnWO_4) in wechselnden Verhältnissen, doch sind die Verhältnisse 2FeWO_4 , 3MnWO_4 und 4FeWO_4 , MnWO_4 die häufigsten. Der Wolframit ist ein charakteristisches und stetes Begleitmineral auf Zinnerzlagertstätten, daher sind seine mineralogischen Begleiter fast dieselben wie die des Zinnsteins; als charakteristische Begleiter kommen also in Betracht: Quarz, Molybdänglanz, Scheelit, Zinnstein, Arsenkies, Kupferkies, Zinkblende, Bleiglanz, eventuell Flußspat, Apatit, Topas, Wismutit, Chromeisenstein; ferner enthält er zuweilen etwas Niob- und Tantalsäure.¹⁾ Außer den beiden Grundstoffen: Eisenwolframat und Manganwolframat kann also der Wolframit eine mannigfaltige Reihe von Beimischungen enthalten, von welchen Kieselsäure, Kalk und Magnesia wohl fast in jedem Wolframit enthalten sind; ferner sind als sehr häufige Begleitstoffe Zinnstein, Molybdän, Niob- und Tantalsäure, als weniger häufige Kupfer, Wismut, Blei, Schwefel, Phosphor, Arsen, Aluminium, Zink und Chrom zu nennen.

¹⁾ Vgl. Klockmann, Mineralogie, 5. u. 6. Aufl., S. 457.

Mit dem Namen Wolfram wurde ursprünglich das Mineral selbst, das wir heute Wolframit nennen, bezeichnet und erst später, als man im Wolframmineral ein neues Metall mit sauren Eigenschaften in den höheren Valenzstufen entdeckt hat, wurde die Bezeichnung Wolfram für dieses neue Metall verwendet. Der deutsche Name Wolfram hängt jedenfalls mit dem „Spuma lupi“ des Agricola zusammen, doch muß die Übertragung irrtümlicherweise geschehen sein, denn zweifellos haben die Alten mit dem „spuma lupi“ einen leichten, lockeren Körper bezeichnet, das Mineral hingegen, das wir heute unter Wolframit verstehen, kommt nie in einer solch lockeren porösen Form vor. Die Bezeichnung Wolfram für das Mineral selbst wird in manchen Büchern und Abhandlungen auch heute noch gebraucht.

Vor der Entdeckung des Wolframmetalls rechnete man das Wolframmineral mineralogisch zu verschiedenen anderen Erzen: zu den Zinnerzen, Eisenerzen, zu den Braunsteinen. Cronstedt hielt den Wolfram für einen Braunstein mit Beimengungen von Eisen und Zink. Lehmann²⁾ führte eine große Anzahl von Versuchen mit dem Wolframmineral aus und kam zum Schlusse, daß der Wolfram „aus einer glasartigen Erde, mit vielem Eisen und sehr wenigem Zinn verbunden“, bestehe. Nach ihm rechnete man den Wolfram allgemein zu den Eisenerzen. Erst v. Veltheim³⁾ kam auf die Vermutung, daß der Wolfram zu einer ganz besonderen mineralogischen Klasse gehöre. 1781 stellte Scheele aus dem natürlichen Calciumwolframat (Tungstein, heute Scheelit genannt) eine neue Säure dar: die von ihm „Tungsteinsäure“ genannte Wolframsäure. Bergmann vermutete schon, daß diese Säure eine Metallsäure sei. Diese Vermutungen v. Veltheims und Bergmanns wurden 1785 durch die Gebrüder d'Elhuyar bestätigt, die aus dem Wolframmineral dieselbe Säure gewannen und in derselben durch Reduktion mit Kohle ein neues Metall entdeckten. Dieses Metall nannten sie zuerst Tungstein, trugen aber nachher den Namen des Minerals Wolfram, worin es gefunden wurde, auf das Metall selbst über. Die Gebrüder d'Elhuyar führten

²⁾ Physikal. chemische Schriften, S. 275.

³⁾ Grundriß der Mineralogie, 1782.

auch die erste annähernd genaue Analyse des Wolframs aus und nannten die Wolframsäure, die sie im Laufe ihrer Analysen abgeschlossen haben, den „gelben Stoff“. Wie aber dieser „gelbe Stoff“, der eine neue Metallsäure enthielt, konstituiert war und in welcher Form derselbe im Mineral präexistiert, hatten sie noch nicht entscheiden können. Die ersten genauen chemischen Analysen der in der Natur vorkommenden Wolframate hat 1815 Berzelius ausgeführt. Er bestimmte im Mineral Wolframsäure, Eisen- und Manganoxydul und Kieselsäure. Berzelius schloß aus seinen Analysen und Versuchen, daß im Wolframmineral das Wolfram als Wolframsäure vorliegt, gebunden an Eisenoxydul und Manganoxydul. Später kam aber Vauquelin⁴⁾ aus seinen neu ausgeführten Versuchen zum Schlusse, daß die Wolframsäure an Eisenoxyd und Manganoxyd gebunden sei und Schaffgotsch⁵⁾ wiederum nahm an, daß im Wolframit neben Eisen- und Manganoxydul nicht Wolframsäure (WO_3), sondern Wolframoxyd (WO_2) vorhanden sei. Wöhler meinte, daß das Mineral Wolframoxyd enthielte in Form von wolframsaurem Wolframoxyd (W_2O_5 , blaues Wolframoxyd), da er bei der Einwirkung von Chlor auf das Wolframit ein Sublimat von Wolframchlorid (das sich nicht bildet, wenn man Chlor auf Wolframsäure wirken läßt) erhielt. Ebenso hat auch Margueritte⁶⁾ schon nach der Veröffentlichung der Versuche Ebelmen's, die Berzelius' Annahme bestätigten, die Ansicht vertreten, daß im Wolframit das Wolfram als wolframsaures Wolframoxyd, das Eisen als Eisenoxyd präexistieren und daß aus ihnen Wolframsäure und Eisenoxydul erst im Laufe der Analyse durch gegenseitige Einwirkung von Wolframoxyd und Eisenoxyd aufeinander entstehen. Durch die Untersuchungen von Ebelmen,⁷⁾ Kerndt,⁸⁾ R. Schneider⁹⁾ und besonders J. Lehmann¹⁰⁾ wurde dann endgültig entschieden,

⁴⁾ Annales de chimie et de physique, [2] 30, 194 (1825).

⁵⁾ Poggendorfs Annalen, 52, 475 (1841). Ann. chim. phys. [3] 2, 532 (1841).

⁶⁾ J. pr. Chem. 30, 407 (1843).

⁷⁾ J. pr. Chem. 30, 405 (1843). Ann. chim. phys. [3] 8, 505 (1843).

⁸⁾ J. pr. Chem. 42, 105 (1847).

⁹⁾ J. pr. Chem. 49, 329 (1850).

¹⁰⁾ J. pr. Chem. 61, 160 (1854).

daß im Wolframmineral eine Verbindung der Wolframsäure mit den Oxydulen des Eisens und Mangans vorliegt. Versuche von F. J e a n¹¹⁾ lieferten ebenfalls einen Beweis dafür, daß das Wolfram in der Oxydationsstufe WO_3 , das Eisen und Mangan hingegen als Oxydule im Mineral vorhanden sind.

Heute finden wir in der Literatur zur Analyse des Wolframits eine große Anzahl von Arbeitsmethoden angegeben, von welchen jedoch die meisten entweder zur raschen, aber nur annähernden Bestimmung der Wolframsäure oder zur genauen Bestimmung von Wolfram allein oder schließlich zur Bestimmung nur der wichtigsten Begleitstoffe neben den Hauptbestandteilen: Wolframsäure, Eisen und Mangan dienen. Als solche Methoden sind zu nennen:

a) Methode von Setlik.¹²⁾ Setlik schmilzt das Mineral mit der 3—4fachen Menge Soda im Platintiegel, zieht die Schmelze mit Wasser aus, filtriert, scheidet aus dem Filtrate die Wolframsäure zusammen mit Zinn- und Kieselsäure durch Kochen mit Salzsäure ab, wägt dieses Gemisch nach dem Glühen, bestimmt daraus die Kieselsäure durch Abrauchen mit Flußsäure, schmilzt sodann das zurückbleibende Gemisch von Wolfram- und Zinnsäure mit Kaliumcyanid, wobei das Zindioxyd zu Metall reduziert wird. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, vom metallischen Zinn abfiltriert, letzteres in Ferrisulfatlösung gelöst und mit Permanganat titriert. Zur Bestimmung von Eisen und Mangan löst er den in Wasser unlöslichen Teil der Sodaschmelze in Salzsäure, teilt die Lösung in zwei Teile, den einen reduziert er mit Zink und titriert das Eisen mit Permanganat, in der andern Hälfte fällt er das Eisen und Mangan mit Sodalösung und oxydiert mit Chlorkalk. Nach dem Filtrieren und Waschen löst er den Niederschlag in überschüssiger Ferrosulfatlösung und titriert den Überschuß mit Permanganat zurück. Die Methode berücksichtigt also nur Wolframsäure, Kieselsäure, Zinn, Eisen und Mangan, ihre Zulässigkeit erscheint in verschiedenen Punkten fraglich.

¹¹⁾ Compt. rend. 81, 95 (1875).

¹²⁾ Chemiker-Ztg. 13, 1474 (1889).

b) Methode von Hutchin.¹³⁾ Hutchin löst das Mineral in Königswasser, filtriert vom Ungelösten ab, wäscht mit salzsäurehaltigem Wasser aus, löst den Rückstand, der hauptsächlich aus Wolframsäure besteht, in Ammoniak, wäscht nach dem Filtrieren mit verdünntem Ammoniak, dampft das Filtrat in einer Platinschale zur Trockne ein, glüht und wägt als WO_3 . Der in Ammoniak unlösliche Anteil der Erzprobe wird nochmals mit Königswasser behandelt, filtriert und der Filterinhalt, sowie auch die im Glas noch zurückgebliebenen Reste, ohne auszuwaschen, mit heißer, verdünnter Natronlauge behandelt, durchs Filter gegossen, ausgewaschen, das Filtrat mit Ammonnitrat versetzt, filtriert und nach dem Neutralisieren mit Salpetersäure die Reste der Wolframsäure mit Mercuronitrat gefällt, geglüht, als WO_3 gewogen und zum obigen Befund addiert. Die Methode berücksichtigt nur Wolframsäure und gibt jedenfalls zu hohe Werte, da eine Reinigung der in unreinem Zustande abgeschiedenen Wolframsäure nicht vorgesehen ist.

c) Methode von H. F. Watts.¹⁴⁾ Das Mineral wird in einem mit einem Uhrglas bedeckten Becherglas vier Stunden lang mit Königswasser nicht ganz bis zum Kochen erwärmt. Man verdünnt mit heißem Wasser, gießt nach einer halben Stunde die klare Lösung ab und wäscht den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser. Nun löst man die Wolframsäure aus dem Rückstand mit etwas Chlorammonium enthaltendem Ammoniak. Man filtriert, wäscht mit Ammoniak aus und wiederholt die Behandlung des Rückstandes mit Königswasser, falls darin noch unzersetztes Erz vorhanden ist. Die ammoniakalische Lösung wird in einem Porzellantiegel eingedampft, geglüht und als WO_3 gewogen. Es soll nach Angaben von Watts nur Spuren von Kieselsäure enthalten. Von dieser Methode ist dasselbe zu sagen wie von der vorhergehenden.

d) Schneller Aufschluß mit Natriumkaliumkarbonat oder Salpeter-Soda¹⁵⁾ (zur Bestimmung von

¹³⁾ H. Mennicke, Untersuchungsmethoden des Molybdäns, Vanadiums und Wolframs, S. 140.

¹⁴⁾ C. 1907, I, 760.

¹⁵⁾ Mennicke, S. 143.

Wolfram allein). Man schmilzt mit Natriumkaliumkarbonat oder Salpeter-Soda im Nickeltiegel während 10 Minuten. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt, mit Wasserstoffsperoxyd oxydiert, filtriert, im Filtrate der allergrößte Teil des Alkalis mit Salpetersäure neutralisiert, die Kohlensäure durch Kochen verjagt und die Wolframsäure mit Mercuronitrat gefällt. Bei der kurzen Schmelzdauer kann auch hier ein unvollkommener Aufschluß eintreten, die notwendige Reinigung der Wolframsäure wird nicht berücksichtigt.

e) Methode von E. Schleiff¹⁶⁾ dient zur raschen, aber nur annähernden Bestimmung der Wolframsäure allein. Man schließt das Erz im Becherglas mit Königswasser auf, dampft mehrere Male mit demselben ein, löst die ausgeschiedene und filtrierte Wolframsäure in salmiakhaltigem Wasser, filtriert durch das zuerst benutzte Filter in einen Porzellantiegel, schließt etwa unaufgeschlossen gebliebenes Mineral durch nochmaliges Behandeln mit Königswasser auf, verfährt weiter wie oben angegeben, dampft die vereinigten Filtrate im Porzellantiegel zur Trockne ein, glüht und wägt als WO_3 .

f) Methode von W. Hutchin und J. Tonks.¹⁷⁾ Diese besteht im Aufschließen des Minerals mit 25%iger Natronlauge. Man behandelt das Erz in einer Porzellanschale $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden lang mit der Lauge auf dem Wasserbade, verdünnt, oxydiert event. vorhandene Sulfide mit etwas Natriumperoxyd, filtriert, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an, macht ammoniakalisch, kocht, filtriert und wäscht aus. Im Filtrate wird nach dem schwachen Ansäuern mit Salpetersäure die Wolframsäure mittelst Mercuronitratlösung und einiger Tropfen verdünnten Ammoniaks gefällt, filtriert, mit verdünnter Mercuronitratlösung ausgewaschen, geglüht und als WO_3 gewogen. Diese Methode dient, wie die vorhergehende, zur alleinigen, schnellen, annähernden Bestimmung der Wolframsäure. Für eine genaue Analyse kommt keine der beiden in Betracht.

¹⁶⁾ Ebenda, S. 159. Stahl u. Eisen, 29, II, 1533 (1909).

¹⁷⁾ Stahl u. Eisen, 29, II, 1533 (1909). Mennicke, S. 159.

g) Methode der Arizona School of Mines.¹⁸⁾ Das Mineral wird durch Schmelzen mit der 20fachen Menge Natriumkaliumkarbonat im Platintiegel aufgeschlossen. Man löst die Schmelze in Salzsäure, erhitzt den nach mehrmaligem Eindampfen mit Salzsäure schließlich gebliebenen Trockenrückstand auf 120°, nimmt in heißer, verdünnter Salzsäure auf, filtriert und wäscht mit verdünnter Salzsäure aus. Der Niederschlag wird getrocknet, im Platintiegel verascht, geglüht und gewogen. Hernach wird die Kieselsäure mit Flußsäure abgeraucht und das zurückbleibende Wolframtrioxyd gewogen. Die Methode kann auf große Genauigkeit kaum Anspruch erheben.

h) Aufschlußmethode mit Salzsäure-Flußsäure.¹⁹⁾ Nach dieser von O. P. Fritschle angegebenen Methode verfährt man wie folgt: Das Erz wird in einem geräumigen Platintiegel oder Platinschale mit gleichen Teilen Salzsäure-Flußsäure eine Stunde lang nahezu zum Sieden erhitzt, wobei man das Plattingefäß mit einem Platinblech bedeckt hält. Man ergänzt von Zeit zu Zeit die Säure und setzt das Erhitzen solange fort, bis sich das Erz vollständig gelöst hat. Dann wird der Säureüberschuß zusammen mit der Kieselsäure abgeraucht und vom etwa vorhandenen, unangegriffen gebliebenen Zinndioxyd abfiltriert. Das Filtrat wird in einer Platinschale auf ca. 20 ccm eingedampft, noch warm mit ca. 10 ccm Wasser in eine Porzellanschale gespült und nach Zusatz von 20 ccm konzentrierter Salzsäure und 8 ccm konzentrierter Salpetersäure auf ca. 10 ccm eingedampft, um alles Fluor zu vertreiben, wobei das ursprünglich vorhandene Wolframfluorid²⁰⁾ in das Chlorid übergeht und zugleich als Wolframsäure gefällt wird. Nach dem Umspülen in ein Becherglas wird die Flüssigkeit samt Niederschlag eine halbe Stunde lang gekocht,

¹⁸⁾ Mennicke, S. 145.

¹⁹⁾ Chem. Ztg. Rep. 25, 208 (1901).

²⁰⁾ Michaelis meint, ein Wolframfluorid wäre nicht bekannt. Wolframsäure löse sich in starker Flußsäure und kristallisiere beim Verdampfen unverändert wieder aus. Lehrbuch der anorg. Chem. II, 1147. Berzelius beschreibt schon ein komplexes Kalisalz der „flußspatsauren Wolframsäure“, Pogg. Ann. 4, 148 (1825). Heute sind ein Wolframhexafluorid WF_6 , Wolframoxylfluoride und auch komplexe Wolframfluoride bekannt.

durch einen Goochtiiegel filtriert, gegläht und als Wolframtrioxyd gewogen. Die Methode gibt keine Reinigung der allenfalls in unreinem Zustande abgeschiedenen Wolframsäure an, übrigens ist dies nach dem Filtrieren im Goochtiiegel gar nicht mehr möglich. Außerdem ist das Filtrieren von flußsäurehaltigen Flüssigkeiten recht unangenehm und bedingt neue Fehler, es sei denn, man würde sämtliche Operationen in Platingeräten ausführen.

i) Aufschlußmethode mit Calciumkarbonat-Natriumchlorid von F. Jean.²¹⁾ Man schließt den Wolframit mit dem gleichen Gewichte Calciumkarbonat und der Hälfte seines Gewichtes an Natriumchlorid im Platintiegel auf, laugt die Schmelze mit Wasser aus, kocht mit verdünnter Salzsäure, filtriert von der ausgeschiedenen Wolfram- und Kieselsäure ab. Im Filtrat wird nach dem Oxydieren mit Kaliumchlorat das Eisen mit Ammoniak gefällt, in dessen Filtrat das Mangan mit Ammonsulfid abgeschieden. Das Filtrat des Mangansulfids dampft man ein, säuert mit Salzsäure an, dampft nochmals ein, nimmt den Trockenrückstand in Wasser auf, filtriert die ausgeschiedene Kieselsäure ab, glüht und wägt sie. Im Filtrate bestimmt man Calcium und Magnesium.

Die beim Behandeln der wässrigen Auflösung der Schmelze mit Salzsäure entstandene Fällung wird mit Ammoniak behandelt, die zurückbleibende Kieselsäure filtriert, gegläht und gewogen, das Gewicht zu der oben erhaltenen Kieselsäure addiert. Das ammoniakalische Filtrat wird in einer gewogenen Platinschale aufgefangen, zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit Salpetersäure befeuchtet, getrocknet, gegläht und als Wolframtrioxyd gewogen.

L. Desvergues²²⁾ hat die eben beschriebene Methode wie folgt abgeändert: Die Schmelze mit Calciumkarbonat-Natriumchlorid kocht er eine Stunde lang mit Wasser und verdampft mit überschüssiger Salzsäure und späterem Zusatz von Salpetersäure zur Trockene, nimmt den Rückstand in heißer, verdünnter Salzsäure auf und filtriert. Den Rückstand behandelt er mit siedendem

²¹⁾ Mennicke, S. 149.

²²⁾ Ann. chim. analyt. appliq. 9, 321 (1904); C. 1904 II, 1255; Stahl u. Eisen, 25, 221 (1905).

salpetersäurehaltigem Wasser, um alles Eisen zu entfernen, filtriert, versetzt den Rückstand mit Ammoniak, filtriert die Lösung durch die zuerst benutzten Filter und wäscht mit verdünntem Ammoniak aus. Das Filtrat verdünnt er auf 100 ccm, neutralisiert davon 25 ccm mit Salpetersäure, fällt die Wolframsäure in der Hitze mit Mercuronitratlösung und Quecksilberoxyd, filtriert das Mercurwolframat, glüht und wägt als WO_3 . Die Methode besitzt alle Fehler der vorangehenden, eine Trennung des Eisens vom Mangan durch Fällen des ersteren mit Ammoniak verläuft nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln quantitativ. Das einzig Neue ist, daß hier zwei neutrale Schmelzagentien verwendet werden.

k) Methode von Bullheimer.²³⁾ Nach dieser Methode schließt man das Erz mit Natriumperoxyd und festem Ätznatron im Nickeltiegel auf, löst die Schmelze in Wasser, reduziert das gebildete Manganat mit Wasserstoffperoxyd und filtriert nach dem Erkalten. Das Filtrat bringt man auf ein bekanntes Volumen, fällt in der Hälfte die Kieselsäure eventuell zusammen mit Zinnsäure und Aluminiumhydroxyd mittelst Ammonnitrat und nach dem Absetzen des Niederschlages etwa vorhandene Phosphor- und Arsensäure mittelst Magnesiumnitratlösung. Nach 6—12stündigem Stehen wird abfiltriert, mit Ammoniak und schließlich mit Wasser gewaschen, das Filtrat mit Salpetersäure neutralisiert, die Wolframsäure mit Mercuronitratlösung gefällt und nach dem Glühen als WO_3 gewogen.

l) Methode von Nicolardot.²⁴⁾ Diese besteht in der Aufschließung des Erzes mit Ätzkali oder Ätznatron im Silbertiegel. Die Schmelze wird mit warmem Wasser behandelt, filtriert, das Filtrat mit Bromwasser oxydiert und mit Salpetersäure neutralisiert. Nach Zusatz von Weinsäure fällt man Schwefel, der sich als Schwefelsäure in der Lösung befindet, mit Baryumnitrat, entfernt den Ba-Überschuß durch Schwefelsäure und überzeugt sich davon, daß der $BaSO_4$ -Niederschlag in beiden Fällen keine SiO_2 , Wolframsäure, Tantalsäure oder Bleisäure enthält. Das saure

²³⁾ Chem. Ztg. 24, 870 (1900). Vgl. auch Hempel, Z. f. anorg. Ch. 3, 193 (1893).

²⁴⁾ C. 1907, II, 91.

Filtrat dampft man zur Trockene ein, um den größten Teil der SiO_2 abzuscheiden und filtriert. Die SiO_2 wird event. mit KHSO_4 geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, filtriert und das Filtrat zur Hauptlösung gefügt. In den vereinigten Lösungen fällt man Arsen, Zinn, Molybdän, Blei, Kupfer und Wismut mit Schwefelwasserstoff als Sulfide und trennt und bestimmt diese Elemente auf übliche Weise, die Wolframsäure bleibt gelöst. Nach dem Filtrieren und Auswaschen macht man die Lösung mit Ammoniak alkalisch, leitet Schwefelwasserstoff ein und säuert mit Salzsäure an, wobei Wolfram als braunes Sulfid ausfällt, das durch Glühen in WO_3 übergeführt und gewogen wird. Das dunkelgrün gefärbte Filtrat des Wolframsulfids enthält etwas Eisen als ein lösliches Eisensulfid und event. die geringen Mengen Phosphor. Nach dem Verjagen des H_2S trennt und bestimmt man diese Elemente.

Die Methode wird auch in folgender Modifikation vorgeschlagen²⁵⁾: Das Erz wird mit dem 8fachen seines Gewichtes an Soda und dem 2fachen Gewicht Salpeter im Platintiegel geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, mit Brom oxydiert, filtriert und ausgewaschen. Das Filtrat wird mit Salzsäure fast vollständig neutralisiert, wieder filtriert und ausgewaschen. Das Filtrat säuert man mit Salzsäure an, fällt etwa vorhandenen Schwefel, der sich als Schwefelsäure in der Lösung befindetet, als Baryumsulfat, filtriert und fällt im Filtrat Arsen, Zinn und Molybdän mit Schwefelwasserstoff wie oben angegeben. Nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs und Abfiltrieren etwa ausgeschiedenen Schwefels wird das Filtrat mit konzentrierter Salpetersäure zur Trockene verdampft, der Trockenrückstand zwei Stunden lang auf 120° erhitzt, nach dem Aufnehmen in Wasser und Salpetersäure abfiltriert, mit säurehaltigem Wasser gewaschen, getrocknet, geglüht und als $\text{WO}_3 + \text{SiO}_2$ gewogen. Hernach wird dieses Gemisch bei 500° mittelst mit Luft gemischter Chloroformdämpfe behandelt, wobei sich die Wolframsäure quantitativ verflüchtigt, und die zurückbleibende Kieselsäure gewogen. Die Differenz gibt das Gewicht des Wolframtrioxyds.

²⁵⁾ Vgl. Mennicke, S. 150.

Diese Methode ist wegen der neuartigen Trennung der Wolframsäure von der Kieselsäure mittelst Chloroformdämpfen beachtenswert, von anderer Seite scheint indessen dieses Trennungsverfahren nicht aufgenommen worden zu sein.

m) Methode von Borträger,²⁶⁾ modifiziert von H. Angenot.²⁷⁾ Man schmilzt das Erz in einem Eisentiegel mit der 8fachen Menge Natriumperoxyd (Borträger schließt durch einstündiges Schmelzen mit Soda auf) und löst die Schmelze in Wasser. Bei Gegenwart von Blei leitet man einige Minuten lang Kohlensäure durch, wobei das Blei ausfällt, bringt die Lösung auf 250 ccm und filtriert zweimal 100 ccm ab. In der einen Flüssigkeitsmenge bestimmt man die Wolframsäure nach Borträger, in der andern das Zinn nach Angenot.

Zur Bestimmung der Wolframsäure läßt man nach Borträger die einen 100 ccm des Filtrates in Königswasser fließen, dampft zur Trockene ein, nimmt mit einer Lösung von 100 g Ammonchlorid, 100 g konzentrierter Salzsäure, 1000 g Wasser auf, filtriert, löst den Rückstand in warmem Ammoniak und wäscht mit Ammoniak aus. Die ammoniakalische Lösung, die noch geringe Mengen Kieselsäure und Zinnsäure enthalten kann, läßt man wiederum in Königswasser einfließen, verdampft zur Trockene, nimmt in chlorammoniumhaltiger verdünnter Salzsäure auf, filtriert, glüht und wägt das nun reine Wolframtrioxyd.

Zur Bestimmung des Zinns säuert man die andern 100 ccm des alkalischen Filtrats nach Angenot mit konzentrierter Salzsäure an, wobei Wolfram- und Zinnsäure ausfallen. Man reduziert mit Zink, wobei die Wolframsäure zu blauem Wolframoxyd, Zinnsäure zu metallischem Zinn reduziert werden. Man läßt eine Stunde lang bei 50—60° stehen; nach dieser Zeit geht das Zinn in der salzsauren Flüssigkeit als Zinnchlorür in Lösung, während der größte Teil des Wolframoxyds ungelöst zurückbleibt. Man filtriert, wäscht und löst den Rückstand in Ammoniak; falls hierbei ungelöste Reste von Zinn zurückbleiben sollten, löst man sie in Salzsäure und fügt diese Lösung zum salzsauren Filtrat. In diese Lösung

²⁶⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 39, 362 (1900). C. 1900, II, 691.

²⁷⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 140 (1906). C. 1906, I, 1053.

leitet man nun Schwefelwasserstoff ein, filtriert, führt das Stannosulfid durch Glühen in Zinndioxyd über und wägt es. Dieses Verfahren ist speziell für zinnreiche Wolframerze berechnet.

Außer diesen hier kurz skizzierten Methoden sind noch andere vorgeschlagen worden, die mit unwesentlichen Abänderungen in der Ausführung immer wieder auf demselben Prinzipie beruhen oder auch in einfachen Kombinationen der besprochenen Methoden bestehen. Wenn man übrigens die oben beschriebenen Methoden näher betrachtet, so sieht man, daß sie alle auf zwei Prinzipien zurückgeführt werden können: Entweder schließen sie das Erz sauer auf, wobei sich die Wolframsäure als solche abscheidet, oder aber sie wenden einen alkalischen Aufschluß an (alkalische Schmelze oder Aufschließung mit Alkalilauge). Die Methode von Jean gibt zwei neutrale Schmelzagentien an, beim Lösen der Schmelze in Wasser entsteht jedoch eine alkalische Lösung und scheiden die Wolframsäure aus der Lösung des Alkaliwolframats durch Ansäuern ab. Man kann schon aus dem Umstande, daß zur Analyse des Wolframits so viele Verfahren und Modifikationen derselben vorgeschlagen worden sind, erkennen, daß es an einer wirklich exakten, genauen Methode fehlt. Eine Wolframitanalyse gehört eben zu den schwierigen Aufgaben der analytischen Chemie. Eine der Schwierigkeiten besteht darin, daß man die Wolframsäure bei ihrer Abscheidung gewöhnlich in einer nicht ganz unlöslichen Form erhält. Der in Lösung befindliche Teil muß durch wiederholtes Eindampfen mit Säure zur Abscheidung gebracht werden. Schwieriger ist der Umstand, daß man die Wolframsäure besonders bei den alkalischen Aufschlußmethoden nie rein erhält, sondern immer gemischt mit kleinen Mengen Zinndioxyd, Kieselsäure, Molybdänsäure, Arsen- und Phosphorsäure.²⁸⁾ Aber auch bei den sauren Aufschlußmethoden erhält man immer unreine Wolframsäure. Kieselsäure ist darin stets vorhanden. Die Verunreinigung der abgeschiedenen Wolframsäure mit den genannten Stoffen wird auch durch den Umstand begünstigt, daß dieselbe namentlich mit Kieselsäure, Phosphorsäure, auch mit Borsäure, Arsensäure leicht

²⁸⁾ Die Trennung des Arsens von Wolfram gelingt nach W. D. Treadwell auf elektrolytischem Wege durch quantitative Verflüchtigung des Arsens als Arsenwasserstoff.

komplexe Polysäuren bildet. Ein weiterer Grund der Verunreinigung besteht im „Mitreißen“ der Fremdstoffe durch die Wolframsäure bei deren Abscheidung. Infolgedessen muß die Wolframsäure nachträglich noch gereinigt werden, was Schwierigkeiten bereitet und oft gar nicht vollständig gelingt. Bei den sauren Aufschlußmethoden geht die Aufschließung sehr langsam von statten und bleibt sehr häufig unvollständig. Sobald man aber bei der Ausarbeitung einer Methode zur Wolframitanalyse direkt mit dem Aufschluß mit Alkali oder Säure beginnt, stößt man unfehlbar auf die genannten Schwierigkeiten. Die Vermeidung der erwähnten prinzipiellen Mängel konnte also nur von einem prinzipiell neuen Aufschlußverfahren erhofft werden.

Um aber eine Grundlage zur Ausarbeitung einer neuen Aufschlußmethode zu gewinnen, war es zunächst erforderlich, die Leistungsfähigkeit der Aufschließung mit Soda einerseits, mit Säure andererseits in denjenigen ihrer Ausführungsformen nachzuprüfen, wie sie in der neuesten Zeit für die wissenschaftliche Gesamtanalyse des Wolframits ausgearbeitet worden sind.

Ich unternahm es daher, auf Veranlassung von Prof. F. P. Treadwell, die Aufschlußmethode mit Soda, die Treadwell auf Seite 248f. der 5. Auflage seiner „Quantitativen Analyse“ bespricht, einerseits, und die von Treadwell in Band II, 7. Auflage seines Lehrbuches auf Seite 253ff. beschriebene Königswasseraufschlußmethode andererseits auf ihre Leistungsfähigkeit zu prüfen. Um bei den Analysen die entsprechendsten Verfahren anwenden zu können, studierte ich zuvor die Bestimmungsmethoden von Wolfram und Molybdän an Lösungen von bekanntem Gehalt. Auf Grund der gewonnenen Erfahrungen wurde endlich eine neue Aufschlußmethode für den Wolframit ausgearbeitet.

Experimenteller Teil.

I. Nachprüfung der quantitativen Bestimmungsmethoden von Wolfram und Molybdän.

A. Wolframbestimmungen.

Für die quantitative Bestimmung des Wolframs kommen drei Methoden in Betracht:

1. Fällung der Wolframsäure mit Mineralsäure.¹⁾
2. Die Mercuronitratmethode von Berzelius.²⁾
3. Die Benzidinmethode nach G. v. Knorre.³⁾

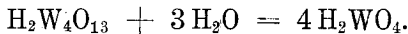
1. Die Säuremethode, die zuerst von Scheele verwendet wurde, besteht in der Abscheidung der Wolframsäure aus der Alkaliwolframatlösung mit konzentrierter Salz- oder Salpetersäure. In der Hitze fällt die in verdünnter Säure unlösliche, in konzentrierter Salzsäure dagegen beträchtlich lösliche, gelbe, wasserfreie Wolframsäure H_2WO_4 aus. Man dampft zur Trockene ein, erhitzt den Trockenrückstand eine Stunde lang auf 120° im Trockenschrank, nimmt dann in Salzsäure auf, verdünnt, kocht und filtriert die ausgeschiedene Wolframsäure ab. Zum Auswaschen muß säure- oder salzhaltiges Wasser verwendet werden, da man sonst durch Hydrosolbildung immer ein trübes Filtrat bekäme. Da aber durch das Eindampfen mit der Säure immer lösliche Metawolframsäure $H_2W_4O_{13}$ bzw. Alkalimetawolframat entsteht, das durch Säure sehr schwer zersetzt wird, so befinden sich nach dem erstmaligen Eindampfen und Filtrieren immer noch kleine Mengen Wolframsäure im Filtrat, die nur durch zwei- bis dreimaliges Eindampfen mit Salzsäure oder Salpetersäure vollständig zur Ab-

¹⁾ F. P. Treadwell, Quantitative Analyse, 1917, S. 246. J. pr. Chem. 83, 279 (1861).

²⁾ Berzelius, Jahresber. 21, 143 (1842). Treadwell, Quantitative Analyse, 1917, S. 247. J. pr. Chem. 83, 279 (1861). Ann. 222, 152 (1883).

³⁾ B. 38, 783 (1905). C. 1905, I, 901.

scheidung gebracht werden können. Durch das anhaltende Erhitzen mit überschüssiger Säure geht die lösliche Metawolframsäure unter Wasseraufnahme in die unlösliche normale Wolframsäure über:



Die gesammelten Niederschläge werden im Platintiegel naß verbrannt und entweder im elektrischen Ofen bei 800—900° oder über der Flamme eines Bunsenbrenners geglüht und als WO_3 gewogen. Bei höherer Temperatur beginnt das Wolframtrioxyd sich zu verflüchtigen.

2. Die Mercuronitratmethode von Berzelius. Dieses Bestimmungsverfahren beruht auf der Bildung von schwerlöslichem Mercurwolframat, das beim Glühen glatt in Wolframtrioxyd übergeht. Man fällt die Wolframsäure aus der möglichst konzentrierten Alkaliwolframatlösung, die neutral oder schwach salpetersauer sein soll, in der Hitze mit einer schwach salpetersauren, kalt gesättigten Lösung von Mercuronitrat, läßt den gelblichweißen Niederschlag von Mercurwolframat sich absetzen und 3—4 Stunden lang stehen, filtriert hernach, wäscht mit mercuronitrat-haltigem Wasser, trocknet, glüht wie oben angegeben und wägt das Wolframtrioxyd.

Nach neueren Abänderungen dieser Methode stumpft man die freie Säure nach dem Fällen des Mercurwolframats mit Quecksilberoxyd oder Ammoniak ab, kocht, läßt absitzen und filtriert den Niederschlag, oder man neutralisiert die ursprüngliche alkalische Wolframatlösung genau mit Salpetersäure, verdünnt, kocht, fällt die Wolframsäure durch Zusatz von festem Mercuronitrat, filtriert und verfährt weiter wie oben angegeben. Alle drei Arbeitsweisen wurden nachgeprüft.

3. Die Benzidinmethode von G. v. Knorre beruht auf der Bildung von in der Kälte unlöslichem Benzidinwolframat beim Versetzen einer Alkaliwolframatlösung mit Benzidinchlorhydrat. Die Lösung muß einen Überschuß an Benzidin enthalten, denn nur in benzidinchlorhydrathaltigem Wasser ist die Fällung eine quantitative und das Auswaschen muß ebenfalls mit benzidinhaltigem Wasser geschehen, da der Niederschlag beim Waschen mit reinem Wasser sehr leicht kolloidal durch das Filter geht. Der in neutraler

Lösung in der Kälte entstandene Niederschlag ist sehr fein verteilt, schwer zu filtrieren, daher muß das Fällen in der Hitze vorgenommen werden, wodurch man einen gut filtrierbaren Niederschlag erhält; vor dem Filtrieren muß aber die Lösung vollständig erkalten, da das Benzidinwolframat in heißem Wasser merklich löslich ist. Nach Angaben von v. Knorre kann man auch in der Kälte einen gut filtrierbaren Niederschlag erhalten, sofern man die Lösung vor dem Fällen mit etwas Schwefelsäure oder Alkalisulfat versetzt: Hierbei scheidet sich ein Gemisch von Benzidinwolframat und Benzidinsulfat aus, das nach dem Absetzen sofort gut filtriert werden kann. Den auf die eine oder andere Weise erhaltenen Niederschlag verbrennt man naß im Platintiegel, glüht im elektrischen Ofen bei 800—900° oder über dem Bunsenbrenner und wägt das zurückbleibende WO_3 . Fällt man nach Zusatz von Schwefelsäure oder Alkalisulfat, so muß man natürlich so viel Benzidin zusetzen, daß es zur Fällung der Wolfram- und Schwefelsäure mehr als ausreicht und die Lösung noch überschüssiges Benzidinchlorhydrat enthält. Knorre empfiehlt, mit einem Überschuß von 20—40% zu fällen.

Beide Formen der Fällung mit Benzidin wurden nachgeprüft. Die Prüfung der einzelnen Bestimmungsmethoden wurde mit einer Lösung von reinem Natriumwolframat $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (Kahlbaum) ausgeführt, die im Liter 3,2108 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ enthielt. Zu je einer Bestimmung wurden davon 50 ccm entsprechend ca. 0,1 g WO_3 angewandt.

Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Fällung mit	Angew. Subst. in g	WO_3 theor. in g	WO_3 theor. in %	1. Bestimmung		2. Bestimmung		Mittel	
				Gew. d. WO_3 in g	WO_3 in %	Gew. d. WO_3 in g	WO_3 in %	Gew. d. WO_3 in g	WO_3 in %
Säure . . .	0,1605	0,1128	70,28	0,1123	69,97	0,1124	70,03	0,11235	70,00
HgNO ₃ Lösg.	0,1605	0,1128	70,28	0,1130	70,40	0,1130	70,40	0,1130	70,40
HgNO ₃ + NH ₃	0,1605	0,1128	70,28	0,1130	70,40	0,1131	70,47	0,11305	70,44
HgNO ₃ fest .	0,1605	0,1128	70,28	0,1129	70,34	0,1131	70,47	0,1130	70,40
Benzidin . .	0,1605	0,1128	70,28	0,1129	70,34	0,1128	70,28	0,11285	70,31
Benz. + H ₂ SO ₄	0,1605	0,1128	70,28	0,1128	70,28	0,1130	70,40	0,1129	70,34

Bei der Fällung mit Säure wurde dreimal eingedampft und das letzte Filtrat, das beim erneuten Eindampfen keine gelbe Wolframsäure mehr abschied, mit Zink auf Wolfram geprüft: eine Blaufärbung konnte ich bei keiner der beiden Bestimmungen konstatieren. Trotzdem scheinen die Resultate darauf hinzuweisen, daß die letzten geringen Spuren des Wolframs bei dieser Methode der Bestimmung leicht entgehen. Die übrigen Methoden gaben theoretische Werte. Ich konnte zwischen den erwähnten drei Modifikationen der Mercuronitratmethode keinen Unterschied finden; ebenso erwiesen sich die beiden Arten der Benzidinmethode als vollkommen gleichwertig. Der Vorteil der letzteren Methoden gegenüber der Fällung mit Säure besteht darin, daß bei jenen das Wolfram stets bei einmaliger Fällung quantitativ gefällt wird, während durch Säure eine quantitative Abscheidung des Wolframs erst nach mehrmaligem Eindampfen und Filtrieren erreicht werden kann.

B. Molybdänbestimmungen.

Zur quantitativen Abscheidung des Molybdäns sind zwei Methoden üblich:

1. Abscheidung des Molybdäns als Mercuromolybdat.⁴⁾
2. Abscheidung des Molybdäns als Sulfid.⁵⁾

1. Abscheidung des Molybdäns als Mercuromolybdat. Die Methode beruht auf der Bildung von schwerlöslichem Mercuromolybdat und Überführung desselben zum Zwecke der Wägung in Molybdäntrioxyd. Die Bestimmung wird wie folgt ausgeführt: Man macht die Molybdänlösung durch Sodazusatz schwach alkalisch oder, falls die Lösung von vorneherein stark alkalisch ist (Lösung einer Sodaschmelze), neutralisiert man den größten Teil des Alkalis mit Salpetersäure und versetzt die schwach alkalische Lösung in der Kälte mit einer schwach sauren Lösung von Mercuronitrat, bis keine weitere Fällung entsteht, erhitzt zum Sieden, filtriert den aus einem Gemenge von Mercuromolybdat und Mercurokarbonat bestehenden Niederschlag, wäscht mit mercuronitrathaltigem Wasser, trocknet, bringt

⁴⁾ F. P. Treadwell, Quantitative Analyse, 1917, S. 243.

⁵⁾ Ebenda, S. 244.

den größten Teil des trockenen Niederschlages auf ein Uhr-
glas, löst den am Filter noch haftenden Rest in verdünnter Sal-
petersäure, fängt die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel
auf, verdampft zur Trockene, fügt die Hauptmasse des Nieder-
schlages hinzu, glüht und wägt als MoO_3 . Beim Glühen des Mercuro-
molybdats ist zu beachten, daß man zuerst sehr gelinde erhitzen
muß, bis bei möglichst niedriger Temperatur alles Quecksilber
vertrieben ist, ferner daß das Molybdäntrioxyd nicht über 400—
450° erhitzt werden darf, weil es über dieser Temperatur schon
merklich flüchtig ist.⁶⁾ Die Verflüchtigung des Molybdäntrioxyds
bei höherer Temperatur ist sehr leicht erkennbar am Auftreten
von feinen, weißen, rhombischen Blättchen an den kälteren Partien
des Tiegels, namentlich am Deckel; ist dies aufgetreten, so ist
sicher etwas Molybdäntrioxyd durch Verflüchtigung verloren ge-
gangen.

2. Abscheidung des Molybdäns als Molybdän-
sulfid. Hierbei kann man auf zweierlei Art verfahren: Man fällt
das Molybdänsulfid entweder aus saurer Lösung mit Schwefel-
wasserstoff, oder man macht die Lösung ammoniakalisch, leitet
Schwefelwasserstoff ein und scheidet aus der so entstandenen
Lösung des Ammoniumsulfomolybdats das Molybdänsulfid durch
Ansäuern ab.

Zur Fällung des Molybdänsulfids aus saurer Lösung
bringt man die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung in eine
Druckflasche, leitet in der Kälte Schwefelwasserstoff bis zur Sät-
tigung ein, verschließt die Flasche und erhitzt auf dem Wasserbade
bis zum vollständigen Absitzen des Niederschlages; filtriert nach
dem Erkalten durch einen bei 400—500° getrockneten Goochtiegel
oder Neubauertiegel,⁷⁾ wäscht mit schwefelsäurehaltigem Wasser,
dann mit Alkohol bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion,

⁶⁾ Vgl. W. D. Treadwell, Zeitschr. f. Elektrochem. 19, 219 (1913).

⁷⁾ Nach W. D. Treadwell wird das Molybdäntrioxyd beim Erhitzen im
Platintiegel durch das Platin immer etwas reduziert, was an der bläulichen
Farbe des MoO_3 zu erkennen ist. Dieselbe kann aber auch, wie F. P. Treadwell
bemerkt, von einem geringen Gehalte an Schwefelsäure herrühren und ist auch
bei dem im Porzellantiegel geglühten Molybdäntrioxyd zu beobachten. Einen
bläulichen Stich des MoO_3 konnte ich auch bei den nach 1. abgeschiedenen
und im Porzellantiegel geglühten Proben tatsächlich stets konstatieren.

trocknet zuerst bei 100° und erhitzt den mit einem Uhrglase bedeckten Tiegel über ganz kleinem Flämmchen, wobei das Trisulfid unter schwacher Glüherscheinung größtenteils zu Trioxyd verbrennt. Ist der Geruch von Schwefeldioxyd verschwunden, entfernt man das Uhrglas und erhitzt den Tiegel im elektrischen Ofen auf 400—450° bis zum konstanten Gewicht.

Zur Abscheidung des Molybdänsulfids aus alkalischer Lösung, ein Verfahren, das etwa zur Trennung des Molybdäns von den Sulfobasen der Schwefelwasserstoffgruppe in Frage kommt, versetzt man die Molybdänlösung mit Ammoniak, leitet Schwefelwasserstoff ein, bis die Lösung eine lebhaft rote Farbe zeigt, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, wobei das Ammoniumsulfomolybdat unter Abscheidung von braunem Molybdäntrisulfid zersetzt wird und verfährt mit dem Niederschlage weiter wie oben angegeben.

Die Prüfung der Methoden führte ich mit einer Ammonmolybdatlösung von genau bekanntem Gehalt aus, die im Liter 2,7019 g reines Ammonmolybdat von der Formel $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ enthielt. Zu je einer Bestimmung wurden davon 50 ccm entsprechend ca. 0,1 g MoO_3 angewandt.

Die von mir nach den oben beschriebenen Methoden erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Fällung mit	Angew. Subst. in g	MoO_3 theor. in g	MoO_3 theor. in %	1. Bestimmung		2. Bestimmung		Mittel	
				Gew. d. MoO_3 in g	MoO_3 in %	Gew. d. MoO_3 in g	MoO_3 in %	Gew. d. MoO_3 in g	MoO_3 in %
HgNO_3 . . .	0,1351	0,11015	81,53	0,1100	81,42	0,1103	81,64	0,11015	81,53
H_2S sauer . .	0,1351	0,11015	81,53	0,1100	81,42	0,1101	81,49	0,11005	81,46
H_2S alkal. . .	0,1351	0,11015	81,53	0,1090	80,68	0,1094	80,98	0,1092	80,83

Beim Abscheiden des Molybdäns als Mercurmolybdat oder als Sulfid aus saurer Lösung erhielt ich also gleichwertige theoretische Werte, dagegen bekam ich beim Abscheiden als Molybdänsulfid aus ammoniakalischer Lösung immer etwas zu niedrige Zahlen. Bei meinen Molybdänbestimmungen im Wolframit verwandte ich die Abscheidungsmethode als Molybdäntrisulfid aus schwefelsaurer Lösung.

II. Aufschluß des Wolframits mit Soda.¹⁾

Meine Untersuchungen führte ich mit einem Wolframit von unbekannter Herkunft aus, der in grob gepulvertem Zustande vorlag.

a) Glühversuch.

Bevor ich zur Analyse des Wolframits schritt, führte ich mit demselben einen Glühversuch aus. Ich brachte eine abgewogene Probe des bei 100° getrockneten Minerals in einen Porzellantiegel, glühte an der Luft stark mit der vollen Flamme eines Teclubrenners und wog die Probe nach dem Erkalten wieder. Angewandt: 1,0204 g Wolframit; nach dem Glühen und Erkalten wog die Probe 1,0204 g, sie blieb also vollständig unverändert.

b) Der Aufschluß.

Um den Wolframit mit Soda aufzuschließen, schmolz ich die äußerst fein pulverisierte, gebeutelte, bei 100° getrocknete Substanz mit der 6—7fachen Menge Soda im Platintiegel. Zur Vorbereitung der Schmelze verfuhr ich in folgender Weise: Ich brachte auf den Boden des Tiegels eine Schicht reiner Soda, wog das Mineral in eine Achatschale hinein, mischte es darin mit dem Reste der Soda gehörig durch, brachte das Gemisch in den Tiegel und spülte mit etwas Soda quantitativ nach. Hierdurch erreichte ich ein leichtes, rasches Aufschließen und konnte beobachten, daß der Tiegel gar nicht angegriffen wurde. Nun erhitzte ich über dem Teclubrenner $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden lang zum Schmelzen. Nach dem Erkalten löste ich die Schmelze in heißem Wasser. Verwendet man zum Schmelzen einen großen Sodaüberschuß, so gibt die durch

¹⁾ Vgl. F. P. Treadwell, Quantitative Analyse, 1911, S. 248.

das gebildete Manganat grün gefärbte Schmelze eine stark violettrot gefärbte Lösung, da das Natriummanganat beim Kochen durch korrelative Oxydation in Permanganat und Mangandioxyd übergeht. Im Tiegel blieb nach dem Kochen mit Wasser immer ein braunroter, festhaftender Rand von Eisenhydroxyd zurück; ich führte überall an den braunen Stellen einen Tropfen Salzsäure herum, bis alles gelöst war und spülte in den wässerigen Auszug. Nun setzte ich nach dem Vorschlag von F. P. Treadwell²⁾ einige Tropfen Alkohols zur wässerigen Lösung, um das Permanganat zu Mangandioxyd zu reduzieren, ließ über Nacht stehen, wobei sich der Niederschlag gut absetzte und die überstehende Lösung vollkommen klar und farblos erschien. Ich filtrierte den Niederschlag ab und wusch mit Wasser aus. Beim Auswaschen geht besonders bei Anwendung eines großen Sodaüberschusses sehr leicht etwas Eisen und Mangan kolloidal durchs Filter, was an der grünlichen Farbe des Filtrates sofort zu erkennen ist. Ich fing daher nach dem Durchgießen der klaren Flüssigkeit durchs Filter das Waschwasser gesondert auf, setzte dann Bromwasser und Chlorammonium hinzu, um das kolloidal gelöste Mangan wieder als Mangandioxyd zur Abscheidung zu bringen und die Alkalinität der Lösung herabzudrücken. Ich dampfte das so behandelte Waschwasser auf dem Wasserbade etwas ein, ließ bis zum völligen Absetzen des Eisen-Manganniederschlages stehen, filtrierte und vereinigte das Filtrat mit der alkalischen Hauptlösung.

Die beiden Rückstände wurden vorläufig beiseite gestellt (Rückstände R).

Nun enthielt die sodaalkalische Lösung: das Wolfram als Natriumwolframat, die Kieselsäure als Natriumsilikat, das Molybdän als Molybdat, allenfalls einen geringen Teil des Zinns und Aluminiums in kolloidal gelöster Form.

Der Rückstand konnte enthalten: Kupfer, Wismut, Blei, Eisen, Aluminium, Mangan, Calcium, Magnesium, Zinn, ferner Niob- und Tantalsäure. Möglicherweise sind im Rückstande noch ganz geringe Mengen Wolfram- und Kieselsäure und eventuell ungeschlossenes Mineral enthalten.

²⁾ F. P. Treadwell, a. a. O.

Von oben genannten Stoffen muß Niob- und Tantalsäure in einer besonderen größeren Probe (ca. 5 g des Minerals) bestimmt werden, indem man den Wolframit mit Königswasser aufschließt, die ausgeschiedene Wolframsäure in Ammoniak löst, im Rückstande das Zinndioxyd durch Glühen im Wasserstoffströme zu Metall reduziert, letzteres mit Salzsäure extrahiert und den Rückstand als Niob- und Tantalsäure wägt. Schwefel, Phosphor und Arsen sind entweder abwesend oder nur in ganz geringen Mengen zu erwarten und müßten ebenfalls in einer besonderen Probe bestimmt werden.

c) Behandlung der sodaalkalischen Lösung.

In den vereinigten alkalischen Lösungen, die ich als Lösung L bezeichnen will, waren zu erwarten: Wolfram- und Kieselsäure, Molybdänsäure und eventuell Zinn und Aluminium. Ich fällte die Wolframsäure aus dieser Lösung durch Eindampfen mit Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure, erhitzte den Trockenrückstand im Trockenschrank auf 120° , nahm den Rückstand in Salzsäure auf, verdünnte, kochte und filtrierte die überstehende Flüssigkeit ab. Das Auswaschen der Wolframsäure geschah auf dieselbe Weise, wie Seite 20 unter 1. beschrieben. Das Filtrat wurde abermals mit Säure zur Trockene verdampft, auf 120° erhitzt, in Salzsäure aufgenommen, filtrierte und das Filtrat so oft in der beschriebenen Weise mit Säure eingedampft, bis sich dabei keine gelbe Wolframsäure mehr abschied. Ich erreichte diesen Punkt nach 4—5maligem Eindampfen. Das schließlich erhaltene Filtrat wurde vorläufig beiseite gestellt.

Die gesammelten Niederschläge der Wolframsäure verbrannte ich naß im Platintiegel, glühte bei $800\text{--}900^{\circ}$ im elektrischen Ofen und wog den Rückstand als „unreines Wolframtrioxyd“. Dasselbe wurde nachträglich gereinigt, d. h. der Gehalt an Kieselsäure event. Zinndioxyd bestimmt und vom unreinen Wolframtrioxyd in Abzug gebracht, um das Gewicht des reinen WO_3 zu erfahren. Zur Bestimmung der Kieselsäure versetzte ich das unreine Wolframtrioxyd mit Flußsäure und Schwefelsäure, nahm hierbei nicht zu wenig Schwefelsäure, um einen Verlust an Wolfram (wahrscheinlich durch Verflüchtigung von einem gebildeten Wolframfluorid)

zu verhindern,³⁾ rauchte die Flußsäure auf dem Wasserbade ab, wiederholte den Zusatz von Flußsäure und das Abrauchen noch einige Male, verjagte schließlich die Schwefelsäure über kleiner freier Flamme im Luftbade, glühte und wog den Rückstand. Das Abrauchen wiederholte ich in gleicher Weise, bis ich konstantes Gewicht erhielt. Die Abnahme ergab das Gewicht der vorhandenen Kieselsäure. Um die Zinnsäure zu entfernen, glühte ich den durch Behandeln mit Flußsäure von Kieselsäure befreiten Rückstand nach R a m m e l s b e r g wiederholt mit trockenem reinem Salmiak, wobei sich das Zinn als Zinntetrachlorid verflüchtigt, während das Wolframtrioxyd zurückbleibt. Ich stellte hierbei den Platintiegel in einen größeren Porzellantiegel, um das Ansetzen von Zinnsäure an den Rand des Tiegels zu verhüten, die sich bildet, wenn das sich verflüchtigende Zinnchlorid mit feuchter Luft zusammenkommt. Der bleibende Rückstand wurde als reines WO_3 gewogen.

d) Behandlung der Rückstände R.

Dieselben können enthalten: Eisen, Mangan, Kupfer, Wismut, Blei, Molybdän, Aluminium, Calcium, Magnesium, möglicherweise noch geringe Mengen Wolfram- und Kieselsäure, Zinnsäure, event. unaufgeschlossenes Mineral, ferner Niob- und Tantalsäure.

Ich löste den Hauptniederschlag, sowie den nachträglich erhaltenen kleinen Eisen-Manganniederschlag in Salzsäure und vereinigte die Lösungen. Ein geringer Teil blieb beim Behandeln mit Salzsäure ungelöst. Ich dampfte die Lösung zur Trockene ein, befeuchtete den Trockenrückstand mit konzentrierter Salzsäure, ließ einige Minuten stehen, um die gebildeten basischen Salze wieder in normale lösliche Chloride zu verwandeln und verdünnte mit heißem Wasser. Es blieb ein kleiner dunkler Rückstand zurück, der vermutlich Kieselsäure, Niob- und Tantalsäure, Zinnsäure, vielleicht auch etwas Wolframsäure und unaufgeschlossenes Mineral enthalten konnte. Der Niederschlag wurde zunächst abfiltriert, naß im Platintiegel verbrannt und gewogen, dann mit Flußsäure-Schwefelsäure abgeraucht, um die Kieselsäure zu be-

³⁾ Vgl. Bauer u. Deiß, Probenahme u. Analyse von Eisen u. Stahl, S. 234.

stimmen, der gebliebene Rückstand nochmals mit Soda geschmolzen, mit Wasser ausgezogen, von einem geringen Rückstande abfiltriert und im Filtrat nach dem Neutralisieren die Wolframsäure mit Benzidin gefällt, geglüht und als WO_3 gewogen. Es handelt sich hier nur um Spuren von Wolfram. Mit der aus Lösung L abgeschiedenen Hauptmenge zusammen stellen sie die Gesamtmenge des Wolframs dar. Durch die mit Zink und Salzsäure auftretende Blaufärbung überzeugte ich mich, daß der kleine Niederschlag aus Wolframsäure bestand. Den geringen wasserunlöslichen Rückstand der zweiten Sodaschmelze behandelte ich mit Salzsäure, filtrierte und fügte das Filtrat zur Hauptlösung. Der ungelöste Rest konnte Niob- und Tantalsäure sein.

In die salzsaure Lösung, die den Hauptteil des Schmelzrückstandes: nämlich das Eisen, Aluminium, Mangan, Calcium, Magnesium, allenfalls Kupfer, Blei, Molybdän und Wismut enthielt und zu der ich noch das letzte Filtrat der Wolframsäure hinzufügte, leitete ich in der Hitze Schwefelwasserstoff ein, filtrierte den kleinen entstandenen Niederschlag ab, löste ihn in Salpetersäure, filtrierte und versetzte das Filtrat mit Ammoniak im Überschuß, wobei etwa vorhandenes Wismut ausfällt, während Kupfer und event. Molybdän in Lösung bleiben. Ich filtrierte vom entstandenen weißen Niederschlag ab, löste denselben in verdünnter Salpetersäure, fing die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel auf, verdampfte zur Trockene, glühte und wog den Rückstand. In das Filtrat des Wismuts leitete ich nach dem Ansäuern Schwefelwasserstoff ein, filtrierte, trocknete, glühte und wog den Niederschlag, den ich anfänglich für Kupfer hielt. Nach dem Wägen löste ich den Niederschlag in Salzsäure und prüfte mit Kaliumferrocyanidlösung: ich erhielt einen rotbraunen Niederschlag, der beim Kochen mit Kalilauge nicht schwarz wurde (Kupfer), sondern sich mit gelber Farbe auflöste, was auf Molybdän schließen ließ. Bei späteren Analysen habe ich den entsprechenden Niederschlag durch die beim Eindampfen mit konzentrierter Schwefelsäure auftretende Blaufärbung sicher als einen solchen von Molybdänsulfid erkannt. Kupfer konnte ich in meiner Substanz nicht nachweisen.

Im Filtrat des Schwefelwasserstoffniederschlags trennte ich das Eisen und Aluminium von den übrigen Metallen durch doppeltes Fällen nach der Acetatmethode,⁴⁾ löste den Acetatniederschlag in Salzsäure und trennte Eisen von Aluminium durch Fällen mit überschüssiger Natronlauge, löste den Eisenhydroxydniederschlag in Salzsäure, fällte mit Ammoniak und wog das Eisen nach dem Glühen als Fe_2O_3 . Aus dem Filtrat des Eisenhydroxyds fällte ich nach dem Ansäuern das Aluminium mit Ammoniak als $\text{Al}(\text{OH})_3$ und wog es nach dem Glühen als Al_2O_3 . Aus den vereinigten und mit Salzsäure eingedampften Filtraten der Acetatniederschläge fällte ich das Mangan mit Brom und Ammoniak als Mangano-manganit, löste den Niederschlag in Salzsäure, wiederholte die Fällung mit Brom und Ammoniak und wog das Mangan nach starkem Glühen als Mn_3O_4 . Aus den vereinigten Filtraten des Mangans fällte ich das Calcium als Oxalat und wog es als CaO , aus dessen Filtrat schied ich das Magnesium als Magnesium-ammoniumphosphat ab und wog es als Magnesiumpyrophosphat.

Einige Verunreinigungen und Begleitstoffe des zu meinen Untersuchungen verwendeten Wolframits konnte ich erst im Laufe der späteren Analysen, namentlich bei der Ausarbeitung eines neuen Aufschlußverfahrens, erkennen bezw. sicher nachweisen, so Blei, Zinn. Infolgedessen fielen z. B. die Resultate des Wismuts in den Analysen nach der Sodamethode zu hoch aus, da aus dem eingeäscherten Schwefelwasserstoffniederschlag beim Behandeln mit Salpetersäure auch ein Teil des Bleis in Lösung ging (der Rest desselben blieb als Bleisulfat, das sich beim Einäschern bildete, ungelöst), und durch Ammoniak mit dem Wismut zusammen gefällt wurde. Ich führe darum die entsprechenden Resultate hier gar nicht an, sondern erst bei den folgenden Analysen, die ich später besonders ausführte, um diese Stoffe zu bestimmen.⁵⁾

In Folgendem führe ich die von mir nach oben beschriebener Methode erhaltenen Resultate an:

⁴⁾ Eine doppelte Fällung mit Ammoniak würde vielleicht einfacher zum Ziele führen. Vgl. Hillebrand, Analyse der Silikat- und Carbonatgesteine, 1910, S. 95.

⁵⁾ Vgl. S. 38 f.

	1. Analyse	2. Analyse
Angewandte Substanz in g	0,4866	0,5030
Gewicht des unreinen WO_3	0,3402	0,3619
Abnahme nach Abrauchen mit Flußsäure	0,0083	0,0120
Abnahme nach Sublimation mit NH_4Cl	0,0036	0,0039
Gewicht des in Salzsäure unlöslichen Teiles der Rückstände R	0,0224	0,0230
Abnahme nach Abrauchen mit Flußsäure	0,0068	0,0102
$WO_3 + SiO_2$ aus der 2. Sodaaufschließung	0,0120	0,0077
Abnahme nach Abrauchen mit Flußsäure	0,0007	0,0005
Gesamt- WO_3 in g	0,3396	0,3532
Gesamt- SiO_2 in g	0,0158	0,0227
Gewicht des MoO_3	0,0009	0,0007
Gewicht des Fe_2O_3	0,0488	0,0493
Gewicht des Al_2O_3	0,0042	0,0049
Gewicht des Mn_2O_4	0,0639	0,0672
Gewicht des CaO	0,0112	0,0125
Gewicht des $Mg_2P_2O_7$	0,0021	0,0024

Aus diesen Zahlen ergibt sich folgende Zusammensetzung des Minerals:

	1. Analyse	2. Analyse	Mittel
	%	%	%
WO_3	69,79	70,22	70,00
SiO_2	3,25	4,51	3,88
MoO_3	0,19	0,14	0,16
FeO	9,02	8,82	8,92
Al_2O_3	0,86	0,97	0,92
MnO	12,21	12,43	12,32
CaO	2,30	2,49	2,39
MgO	0,16	0,17	0,16

III. Aufschluß des Wolframits mit Königswasser.¹⁾

Die Analyse des Wolframits führte ich nach dieser Methode wie folgt aus: Ich behandelte das auf das feinste gepulverte Mineral auf dem Wasserbade in einer Berliner Porzellanschale mit Königswasser. Sehr wichtig ist es auch bei dieser Methode, daß die Substanz äußerst fein pulverisiert sei, sonst greift das Königswasser unvollständig an; die gröberen Teile werden sehr leicht von der sich ausscheidenden Wolframsäure umhüllt und der weiteren Einwirkung der Säure entzogen. Ich setzte nicht die ganze Menge des Königswassers auf einmal zu, sondern zuerst die Salzsäure und nach und nach in kleinen Portionen die entsprechende Menge Salpetersäure, erwärmte in der bedeckten Schale gelinde und hielt bei Wasserbadtemperatur bis zur völligen Zersetzung, d. h. bis in der ausgeschiedenen gelben Wolframsäure keine dunklen Teilchen unzersetzten Minerals mehr sichtbar waren. Nun wird man in vielen Fällen auch bei Anwendung feinsten Pulvers und Einhaltung obiger Arbeitsweise diesen Punkt nicht aufs erste Mal erreichen; auch ist die Erkennung dunkler Teilchen in der gelben Wolframsäure gegen Ende der Zersetzung oft schwierig. In diesem Falle dampft man zur Trockene ein, befeuchtet den Trockenrückstand mit konz. Salzsäure, verdünnt mit Wasser und filtriert die Wolframsäure samt Kieselsäure und unzersetztem Mineral ab. Aus dem Rückstand extrahiert man die Wolframsäure mit Ammoniak, filtriert vom ungelösten Reste ab, trocknet letzteren, äschert ein, zerreibt ihn eventuell nochmals und behandelt abermals mit Königswasser. Nun kann die Säure auf den kleinen Rückstand gut einwirken und zersetzt das noch unangegriffen gebliebene Mineral.

¹⁾ Vgl. F. P. Treadwell, Quantitative Analyse, 1917, S. 253.

Ist die vollständige Zersetzung des Wolframits schon beim ersten Behandeln mit Königswasser gelungen, so verdampft man zur Trockene, befeuchtet den Trockenrückstand mit konzentrierter Salzsäure, läßt 10 Minuten stehen, verdünnt mit heißem Wasser, kocht, filtriert und wäscht die Wolframsäure zuerst mit heißer verdünnter Salpetersäure (1 : 5) und schließlich mit einer 5%igen Ammonitratlösung oder noch besser von Anfang an mit verdünnter Salzsäure aus.²⁾

In jedem Falle muß das Filtrat der Wolframsäure, das noch geringe Mengen Wolframsäure gelöst enthält, wiederum mit Salzsäure zur Trockene verdampft, der Eindampfrückstand mit konzentrierter Salzsäure befeuchtet, nach 10 Minuten Stehen mit heißem Wasser verdünnt, gekocht und der ausgeschiedene Rest der Wolframsäure durch ein kleines Filter filtriert und wie oben angegeben ausgewaschen werden.

Die beiden Niederschläge konnten die gesamte Wolframsäure, Kieselsäure, Niob- und Tantalsäure, Zinndioxyd und etwa durch Königswasser nicht zersetzbare Substanz enthalten (Rückstände R). Das Filtrat enthält die Metalle Wismut, Blei, Kupfer, Molybdän, Eisen, Aluminium, Mangan, Calcium und Magnesium (Lösung L).

a) Behandlung der Rückstände R.

Die beiden feuchten Niederschläge wurden möglichst vollständig in eine Porzellanschale abgespritzt, 10 ccm konz. Ammoniak hinzugefügt und in der bedeckten Schale etwa eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die gesamte Wolframsäure und etwas Kieselsäure (letztere in kolloidaler Form) in Lösung gingen, während der größte Teil der Kieselsäure, etwa vorhandene Niob- und Tantalsäure, Zinnsäure, sowie unzersetztes Mineral ungelöst zurückblieben. Bei dem von mir untersuchten Wolframit blieb hierbei ein dunkel gefärbter Rückstand zurück als Zeichen dessen, daß entweder noch unzersetzter Wolframit oder aber durch Königswasser nicht angreifbare Beimischungen desselben darin vorhanden waren. Ich filtrierte die noch heiße ammoniakalische Lösung durch die zuerst benutzten Filter, auf

²⁾ Nach Angaben von C. Scheibler wäscht man die Wolframsäure mit chlorammonium- oder salzsäurehaltigem Wasser. J. pr. Chem. 83, 281 (1861).

welchen nach dem Abspritzen noch Reste der Wolframsäure haften geblieben waren, fing das Filtrat in einer gewogenen Platinschale auf und wusch die Filter gehörig mit verdünntem heißem Ammoniak aus. Den Rückstand trocknete ich, äscherte in der Platinspirale ein und wiederholte die Behandlung mit Königswasser, um zu sehen, ob der Rückstand noch Wolfram enthält, was sich durch Ausscheidung gelber Wolframsäure zu erkennen gibt. Dies war in der Tat der Fall. Ich dampfte nach beendeter Zersetzung zur Trockene ein, befeuchtete den Trockenrückstand mit konzentrierter Salzsäure, nahm in heißem Wasser auf, filtrierte, wusch mit verdünnter Salzsäure und fügte das Filtrat zur Lösung L. Aus dem Rückstand extrahierte ich die Wolframsäure mit Ammoniak wie oben beschrieben, filtrierte und fing das Filtrat in derselben Platinschale auf, die bereits die Hauptmenge des Ammonwolframats enthielt. Den Rückstand wusch ich mit heißem, verdünntem Ammoniak aus, trocknete ihn, äscherte ein und behandelte nochmals mit Königswasser: Nun bekam ich keine Ausscheidung von gelber Wolframsäure mehr, der Rückstand war also frei von Wolfram. Er wurde nach dem Verdünnen abfiltriert, getrocknet, wieder eingeäschert, im Platintiegel geglüht, gewogen und durch Abrauchen mit Flußsäure von der Kieselsäure befreit. Die Abnahme ergab die Menge der vorhandenen SiO_2 . Den nach dem Abrauchen mit Flußsäure gebliebenen kleinen Rest, der Niob- und Tantalsäure, Zinndioxyd, ferner die durch Königswasser nicht zersetzbaren Beimischungen des Wolframits enthalten konnte, schloß ich mit Soda im Platintiegel auf. Die Sodaschmelze zog ich mit Wasser aus, filtrierte vom Rückstande ab, dampfte das Filtrat mit Salzsäure ein und filtrierte das ausgeschiedene Produkt ab. Den wasserunlöslichen Rückstand der Sodaschmelze behandelte ich mit Salzsäure, filtrierte und bestimmte im Filtrate die geringen Mengen Eisen und Mangan, den Rückstand vereinigte ich mit dem kleinen Rückstand, der sich beim Eindampfen der Lösung der Sodaschmelze mit Salzsäure ausschied, und wog sie zusammen als $\text{SnO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5 (\text{Ta}_2\text{O}_5)$.

Die in der gewogenen Platinschale vereinigten Filtrate verdampfte ich zur Trockene, glühte über einer Bunsenflamme, wobei das Ammonwolframats in gelbes Wolframtrioxyd überging, und

wog letzteres zusammen mit den daneben stets vorhandenen kleinen Mengen Kieselsäure als „unreines Wolframtrioxyd“. Hernach rauchte ich die Kieselsäure mit Flußsäure-Schwefelsäure ab (vgl. Seite 28 f.) und ermittelte nach Abzug der aus der Differenz sich ergebenden Kieselsäure das Gewicht des reinen Wolframtrioxyds.

b) Behandlung der Lösung L.

Das Filtrat der Wolframsäure muß zunächst von Salpetersäure befreit werden. Zu diesem Zwecke verdampfte ich es zur Trockene, fügte 20 ccm konz. Salzsäure hinzu, verdampfte wieder zur Trockene und wiederholte diese Operation noch zweimal. Den zuletzt gebliebenen salpetersäurefreien Trockenrückstand befeuchtete ich mit 2 ccm konz. Salzsäure, setzte 50 ccm heißes Wasser zu und filtrierte von der ausgeschiedenen geringen Menge Kiesel- und Wolframsäure ab. Diesen geringen Niederschlag wog ich bei den ersten Analysen nach dieser Methode zusammen mit dem unreinen Wolframtrioxyd, bei den späteren Analysen dagegen nach dem Einäschern und Glühen für sich, bestimmte dann die Kieselsäure durch Abrauchen mit Flußsäure und prüfte den Rückstand mit Zink und Salzsäure auf Wolfram. Durch die entstehende Blaufärbung bestätigte ich, daß der Rückstand aus WO_3 bestand.

In das mit heißem Wasser auf ca. 200 ccm verdünnte Filtrat leitete ich in der Hitze Schwefelwasserstoff ein bis zum völligen Erkalten der Lösung und filtrierte am folgenden Tage den kleinen braunen Niederschlag ab. Die weitere Behandlung dieses Niederschlages ist Seite 30 beschrieben.

Das Filtrat der Sulfide kochte ich, um den Schwefelwasserstoff herauszutreiben, oxydierte mit etwas Kaliumchlorat, verdampfte vollständig zur Trockene, erhitze auf dem Wasserbade, bis alles Chlor verjagt war, befeuchtete den Rückstand mit 2 ccm konz. Salzsäure, verdünnte mit Wasser und trennte und bestimmte in dieser Lösung Eisen, Aluminium, Mangan, Calcium und Magnesium, wie auf Seite 31 angegeben.

Die Resultate, die ich nach diesem Verfahren erhielt, sind im Folgenden zusammengestellt:

	1. Analyse	2. Analyse
Angewandte Substanz	0,9217	0,9590
Gewicht des unreinen WO_3	0,6548	0,6768
Abnahme nach dem Abrauchen mit Flußsäure	0,0052	0,0037
Gewicht des aus Rückstand R nach dem Lösen des WO_3 in NH_3 gebliebenen Rückstandes	0,0506	0,0545
Abnahme nach Abrauchen mit Flußsäure	0,0173	0,0192
Gewicht des Fe_2O_3 aus dem kleinen mit Soda aufgeschlossenen Rückstande	0,0038	0,0038
Gewicht des Mn_3O_4 aus demselben Rückstande	0,0027	0,0025
Gewicht des $SnO_2 + Nb_2O_5$ aus demselben Rückstande	0,0201	0,0209
Gewicht der SiO_2 aus demselben Rückstande	0,0173	0,0192
Gewicht der gesamten SiO_2	0,0225	0,0229
Gewicht des MoO_3	0,0020	0,0025
Gewicht des Fe_2O_3 aus der Lösung L	0,0843	0,0917
Gewicht des Al_2O_3	0,0093	0,0077
Gewicht des Mn_3O_4 aus der Lösung L	0,1172	0,1259
Gewicht des CaO	0,0248	0,0235
Gewicht des $Mg_3P_2O_7$	0,0025	0,0032

Aus diesen Zahlen ergibt sich folgende prozentuale Zusammensetzung des Erzes:

	1. Analyse	2. Analyse	Mittel
	%	%	%
WO_3	70,48	70,19	70,34
SiO_2	2,44	2,39	2,42
$SnO_2 + Nb_2O_5$	2,18	2,18	2,18
MoO_3	0,22	0,26	0,24
FeO	8,60	8,96	8,78
Al_2O_3	1,01	0,80	0,91
MnO	12,10	12,45	12,27
CaO	2,69	2,45	2,57
MgO	0,10	0,12	0,11

Wie ich schon bei Besprechung des Aufschlußverfahrens mit Soda erwähnte, habe ich einige Metalle in dem von mir unter-

suchten Wolframit erst bei der Ausarbeitung der neuen Aufschlußmethode sicher erkannt bzw. einwandfrei nachgewiesen (vgl. Seite 44). Um den Gehalt des Wolframits an Zinnstein und Blei zu bestimmen und mit den Resultaten des neuen Aufschlußverfahrens vergleichen zu können, führte ich noch zwei Analysen nach der Königswasseraufschlußmethode aus unter besonderer Berücksichtigung der beiden genannten Stoffe.

Die Aufschließung bewerkstelligte ich ebenso, wie oben S. 33 beschrieben, filtrierte nach der ersten Zersetzung von der ausgeschiedenen Wolframsäure ab, digerierte den Rückstand mit Ammoniak, filtrierte, behandelte den Rest ein zweites Mal mit Königswasser, dampfte zur Trockene ein, nahm in Salzsäure auf und filtrierte. Den Rückstand behandelte ich wiederum mit Ammoniak, um die kleinen Mengen Wolframsäure in Lösung zu bringen, trocknete den wolframfreien Rückstand nach dem Filtrieren und Waschen, äscherte denselben ein und wog. Nach dem Wägen schmolz ich diesen Rückstand, um den darin enthaltenen, vom Königswasser unangegriffen gebliebenen Zinnstein zu bestimmen, im Porzellantiegel mit Kaliumcyanid, wobei der Zinnstein nach der Gleichung: $\text{SnO}_2 + 2\text{KCN} = 2\text{KCNO} + \text{Sn}$ zu metallischem Zinn reduziert wird, die Kieselsäure als Kaliumsilikat in die Schlacke übergeht und schließlich Niob- und Tantalsäure allenfalls unverändert bleiben, bzw. beim Behandeln der Schmelze mit Wasser ausfallen. Die Schmelze wurde mit Wasser gekocht und filtriert, der Rückstand mit starker Salzsäure behandelt, wobei das metallische Zinn — zusammen mit etwas Eisen und Mangan, welche Stoffe, wie wir sahen, in dem in Königswasser und Ammoniak unlöslichen Rückstände in kleinen Mengen vorhanden waren, hier aber weiter nicht störten — in Lösung ging, während die Niob- und Tantalsäure und event. etwas Kieselsäure ungelöst zurückblieben. Nach dem Filtrieren leitete ich in die verdünnte salzsaure Lösung Schwefelwasserstoff ein bis zur Sättigung, wobei ein gelbbrauner Niederschlag ausfiel, der nach dem Filtrieren braun erschien. Ich wusch die Fällung mit ammonitrrathaltigem Wasser aus, trocknete, glühte scharf an der Luft im offenen Porzellantiegel über einem Teclubrenner und wog das gebildete SnO_2 . Nach dem Wägen prüfte ich den Niederschlag auf dem Kohlensoda-

stäbchen qualitativ auf Zinn und überzeugte mich, daß der Rückstand aus SnO_2 bestand.

Den in Salzsäure unlöslichen, Niob- und Tantal säure, event. noch Kieselsäure enthaltenden Rückstand wog ich nach dem Einäschern und Glühen, rauchte ihn mit Flußsäure-Schwefelsäure ab und bestimmte aus dem Gewicht des zurückgebliebenen Restes den Gehalt des Wolframits an Niob- und Tantal säure.

Um das Blei zu bestimmen, leitete ich in das Filtrat der Wolframsäure, zu welchem ich noch das Filtrat von der zweiten Zersetzung mit Königswasser hinzufügte, nachdem es durch mehrmaliges Eindampfen mit Salzsäure von Salpetersäure befreit wurde, in der Hitze Schwefelwasserstoff bis zum vollständigen Erkalten der Flüssigkeit ein. Den filtrierten, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gewaschenen Niederschlag trocknete ich, äscherte ein und behandelte mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,2 (ein Teil konz. HNO_3 + ein Teil H_2O), verdampfte soweit als möglich im Wasserbade und weiter über kleiner freier Flamme, bis dicke Nebel von Schwefelsäure zu entweichen begannen, verdünnte nach dem Erkalten mit wenig Wasser und ließ über Nacht stehen. Hernach filtrierte ich vom Bleisulfat ab, wusch zuerst mit 4%iger Schwefelsäure aus, dann mit Alkohol, um die Schwefelsäure zu entfernen, brachte den Niederschlag nach dem Trocknen und Einäschern in einen gewogenen Porzellantiegel, befeuchtete mit verdünnter Salpetersäure, verdampfte zur Trockene, rauchte dann mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure ab, um das beim Einäschern teilweise zu Metall reduzierte Bleisulfat wieder in Sulfat zu verwandeln, glühte schwach und wog.

Aus dem Filtrate des Bleisulfats fällte ich mit Ammoniak das Wismut, löste den filtrierten und gewaschenen Niederschlag in heißer verdünnter Salpetersäure, fing die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel auf, verdampfte zur Trockene, glühte den Rückstand und wog ihn als Bi_2O_3 . Hernach überzeugte ich mich durch eine qualitative Prüfung mit Kaliumstannitlösung, daß der Niederschlag tatsächlich aus Wismut bestand.

Aus dem Filtrate des Wismuts fällte ich nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure das Molybdän als Sulfid und wog es nach dem schwachen Glühen als MoO_3 . Hernach überzeugte ich mich durch

die beim Eindampfen des Rückstandes mit H_2SO_4 konz. auftretende Blaufärbung, daß er tatsächlich aus Molybdäntrioxyd bestand. Ebenso ergab auch die Prüfung mit Kaliumferrocyanidlösung die Anwesenheit von Molybdän.

Die erhaltenen Resultate sind in Folgendem zusammengestellt:

	1. Analyse	2. Analyse
Angewandte Substanz in g	1,3043	1,0440
Gewicht des unreinen WO_3	0,9118	0,7302
Abnahme nach dem Abrauchen mit Flußsäure	0,0015	0,0014
Gewicht des durch Königswasser und NH_3 nicht gelösten Rückstandes	0,0871	0,0676
Gewicht des SnO_2	0,0150	0,0091
Gewicht des $Nb_2O_5 + SiO_2$	0,0338	0,0223
Abnahme nach dem Abrauchen mit Flußsäure	0,0229	0,0132
Gewicht des $Nb_2O_5 (Ta_2O_5)$	0,0109	0,0091
Gewicht des Rückstandes, der sich aus Lösung L beim Eindampfen mit HCl ausschied	0,0022	0,0017
Abnahme nach dem Abrauchen mit Flußsäure	0,0004	0,0001
Gewicht des gesamten WO_3	0,9121	0,7304
Gewicht des $PbSO_4$	0,0103	0,0089
Gewicht des Bi_2O_3	0,0014	0,0008
Gewicht des MoO_3	0,0030	0,0027
Gewicht des Fe_2O_3 aus der Lösung L	0,1327	0,1036
Gewicht des Al_2O_3	0,0100	0,0110

Hieraus ergibt sich folgende Zusammensetzung des Wolframits:

	1. Analyse	2. Analyse	Mittel
	%	%	%
WO_3	69,93	69,96	69,95
SnO_2	1,15	0,87	1,01
$Nb_2O_5 + Ta_2O_5$	0,83	0,87	0,85
PbO	0,58	0,63	0,60
Bi_2O_3	0,11	0,08	0,10
MoO_3	0,23	0,26	0,24
FeO	9,42	9,26	9,34
Al_2O_3	0,77	1,05	0,91

Zusammenfassend fand ich also nach der KönigswasseraufschlieBungsmethode in Mittelwerten folgende prozentuale Zusammensetzung des untersuchten Wolframits:

	%
WO ₃	70,15
SiO ₂	2,42
SnO ₂	1,01
Nb ₂ O ₅ (Ta ₂ O ₅)	0,85
PbO	0,60
Bi ₂ O ₃	0,10
MoO ₃	0,24
FeO	9,06
Al ₂ O ₃	0,91
MnO	12,27
CaO	2,57
MgO	0,11
	<hr/>
	100,29

IV. Neue Methode zur Analyse des Wolframits.

Aufschluß des Wolframits nach vorangegangener Reduktion im Wasserstoffstrom.

Wie bereits erwähnt wurde, haften beiden besprochenen Aufschlußmethoden des Wolframits gewisse Nachteile an. Die Quelle der Schwierigkeiten liegt bei beiden Verfahren darin, daß das Wolfram und Molybdän¹⁾ im Mineral in den höheren Valenzstufen vorliegen, also sauren Charakter besitzen, während die übrigen Metalle, an diese Säuren gebunden, die elektropositiven Bestandteile des Wolframits bilden. Scheidet man also die Wolframsäure, wie es beim Aufschluß mit Soda geschieht, nach dem Umsetzen in Alkaliwolframat durch Eindampfen mit Säure oder, wie es bei dem Aufschluß mit Königswasser geschieht, durch direkte Behandlung des Minerals mit Königswasser ab, so muß sie auch beträchtliche Mengen Schwermetallkationen mit niederreißen. Die abgeschiedene Wolframsäure ist also mit anderen Metallen verunreinigt, was eine umständliche und schwierige Reinigung derselben notwendig macht. Diese prinzipielle Schwierigkeit mußte bei der Ausarbeitung einer neuen Analysenmethode umgangen werden. Von den beiden hierzu sich bietenden Möglichkeiten eines oxydierenden oder reduzierenden Aufschlusses kommt ersterer hier nicht in Betracht. Es bleibt also die Möglichkeit, den Aufschluß durch eine vorangehende Reduktion zu erleichtern. Dabei ist zu erwarten, daß die unedleren Metalle: Eisen, Blei, Wismut, Zinn bis zu Metallen reduziert werden und dann schon von verdünnten Säuren gelöst werden können. Aber

¹⁾ Das Molybdän kann im Wolframit entweder als Molybdat, z. B. PbMoO_4 Wulfenit, CaMoO_4 Powellit (tetragonal), oder als Molybdänglanz MoS_2 (hexagonal) vorliegen.

auch vom Mangan ist zu erwarten, daß es nach dem reduzierenden Erhitzen noch leicht in Lösung gebracht werden kann und schließlich ist auch beim Wolfram und Molybdän nach der Reduktion ein leichter Angriff durch Säuren zu erhoffen.

Nach dem allgemeinen chemischen Charakter der im Wolframit vorliegenden Stoffe wird bei der Reduktion die Wolframsäure über Wolframoxyd (WO_2) zu metallischem Wolfram, das an die Wolframsäure gebundene Eisenoxydul ebenfalls zu Metall reduziert, das Manganoxydul hingegen bleibt unverändert. Außer den Hauptreduktionsprodukten: Wolfram und Eisen, werden noch einige Metallverbindungen von den Beimengungen des Wolframits zu Metallen reduziert, so Zinn, Wismut, Blei, Arsen.

Ich versuchte also auf Veranlassung von Prof. F. P. Treadwell, auf dem Wege der Reduktion zu einer allgemein anwendbaren, rationellen Aufschlußmethode des Wolframits zu gelangen. Außer der Ausschaltung des oben erwähnten prinzipiellen Nachteils der bekannten Aufschlußmethoden bestand Aussicht darauf, daß der Aufschluß des reduzierten Wolframits mit Säure viel rascher von statten gehe wie der direkte Aufschluß des Erzes mit Königswasser und daß gewisse, bei der Reduktionstemperatur flüchtige Metalle, schon beim reduzierenden Erhitzen von den übrigen getrennt werden könnten.

Die hauptsächlichsten Fehler und Mängel des direkten Aufschlusses mit Soda und mit Königswasser habe ich schon in der Einleitung erwähnt. Aus persönlicher Erfahrung kann ich noch folgendes hinzufügen: Die qualitative Orientierung im Laufe der quantitativen Analyse ist — was die geringen, zufälligen Beimischungen des Wolframits anbetrifft — beim Aufschluß mit Soda schwierig. Der Grund liegt darin, daß durch die Soda alle vorhandenen Stoffe in gleicher Weise angegriffen werden, während bei der neuen Methode, wie zu erwarten war, einerseits gewisse nicht reduzierte und durch Königswasser nicht zersetzbare Substanzen, wie der Chromeisenstein, unangegriffen zurückbleiben, andererseits, wie erwähnt, einige bei der Reduktionstemperatur flüchtige Metalle von den übrigen abgesondert werden können. Wenn auch diese flüchtigen Metalle nicht quantitativ von der Hauptmasse getrennt werden können, bedeutet doch ihre teil-

weise Absonderung eine sehr große Erleichterung der Analyse. Sie verliert durch diese Vorbereitung geradezu den Charakter einer langwierigen und schweren Analyse. Die Untersuchung der flüchtigen Bestandteile machte mich auf die Anwesenheit von geringen Mengen Blei im Wolframit aufmerksam und gestattete den leichten und sicheren Nachweis von Zinn im Mineral, ebenfalls ein Zeichen, wie wichtig dieses vorangehende Sublimieren ist.

Bei dem direkten Aufschluß mit Königswasser habe ich außer dem erwähnten prinzipiellen Mangel als unangenehm empfunden, daß das Aufschließen sehr lange dauert; bei einer Probe von 0,5—1 g dauert es mindestens 2—3 Tage und daß zur vollständigen Zersetzung ein zwei- event. dreimaliges Behandeln mit Königswasser erforderlich ist und ein ebenso oft es Filtrieren und Extrahieren der Wolframsäure mit Ammoniak. Durch die lange Behandlung mit Königswasser können die geringen Mengen Chromeisenstein, die im Wolframit eventuell vorhanden sind, teilweise oder ganz in Lösung gehen, wodurch dann das Chrom im allgemeinen Analysengang nur noch schwer auffindbar wird. Nach der Reduktion im Wasserstoffstrom erfolgt dagegen der Angriff der Hauptmasse des Wolframits durch Königswasser so rasch und leicht, daß die kleinen Mengen Chromeisenstein unangegriffen zurückbleiben.²⁾

Berzelius hat bereits reine Wolframsäure durch Erhitzen im Wasserstoffstrom zu Wolframmetall reduziert.³⁾ F. Wöhler⁴⁾ führte ebenfalls Versuche aus, um Wolframsäure im Wasserstoffstrom zu reduzieren und fand, daß ein geringer Gehalt der Wolframsäure an Alkali auf unbekannte Art dazu beiträgt, daß die Wolframsäure im Wasserstoffstrom sich sehr leicht, schon unter der Schmelzhitze des Glases, zu metallischem Wolfram reduzieren läßt, während bei Anwendung ganz reiner, alkalifreier Wolframsäure die Reduktion nur bis zu Wolframoxyd geht. Berzelius⁵⁾ dagegen fand, daß bei genügend starkem und lange

²⁾ Chromoxyd wird bei Glühitze durch Wasserstoff nicht zersetzt (Berzelius). Vgl. Gmelin-Kraut, III, 1. S. 346.

³⁾ Berz. Jahresber. 5, 121 (1826). Pogg. Ann. 4, 151 (1825).

⁴⁾ Poggend. Ann. 2, 349 (1824).

⁵⁾ Berz. Jahresber. 5, 124 (1826).

anhaltendem Glühen im Wasserstoffstrom schließlich auch das aus reiner Wolframsäure gebildete Wolframoxyd in metallisches Wolfram übergehe. Auch in einer viel später erschienenen Abhandlung bestritt Wöhler Berzelius' diesbezügliche Angabe.⁶⁾ Ungefähr zur selben Zeit führte R. Schneider⁷⁾ genaue Untersuchungen über die Reduktion von Wolframsäure aus und bestätigte Berzelius' Angabe, daß auch reine Wolframsäure durch genügend langes Erhitzen auf hohe Temperatur im Wasserstoffstrom vollständig zu Metall reduziert wird.⁸⁾ Berzelius sowie auch Schneider verwendeten die Reduktion der Wolframsäure (wie auch umgekehrt die Oxydation des Metalls zur Säure) zur Bestimmung des Äquivalentgewichtes von Wolfram.⁹⁾ Berzelius arbeitete noch bei verhältnismäßig niedriger Temperatur, indem er die Reduktionsröhre über einem Weingeistbrenner erhitze, er reduzierte aber jedenfalls nur ganz geringe Mengen Wolframsäure. Schneider reduzierte größere Mengen derselben über einem Kohlenfeuer bei heller Rotglühhitze und erhielt das Wolframmetall in Form eines „schwarzgrauen glanzlosen Pulvers“. Die Reduktion der Wolframsäure ist heute auch technisch wichtig geworden, man stellt Wolframmetall aus derselben durch Reduktion mit Kohle oder aluminothermisch her. H. Moissan¹⁰⁾ reduzierte Wolframsäure mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen und gewann auf diese Weise bei Anwendung eines Überschusses an Wolframsäure ein reines Metall, das nach Moissans Analysen 99,76—99,82 % Wolfram, gar keinen Kohlenstoff und 0,18—0,09 % Schlacke ent-

⁶⁾ Ann. 73, 198 (1850).

⁷⁾ J. pr. Chem. 50, 158 (1850).

⁸⁾ Auch Wöhler berichtete seine Ansicht hierüber dahin, daß es von der höheren bzw. niedrigeren Reduktionstemperatur abhängt, ob bei derselben aus der Wolframsäure Wolframmetall, oder Wolframoxyd entsteht. Ann. 77, 262 (1851) Fußnote.

⁹⁾ Spätere Untersuchungen hierüber s. J. pr. Chem. 54, 255 (1851), J. pr. Chem. 69, 10 (1856), Ann. 105, 85 (1858), 113, 23 (1860). Pogg. Ann. 111, 599 (1860), Jahresber. 1872, 263, Ann. 162, 366 (1872), Amer. Chem. J. 8, 280 (1886) und Chem. News. 55, 112 (1887), Z. f. phys. Chem. 3, 491 (1889), Z. f. anorg. Chem. 8, 198, und 205 (1895), J. pr. Chem. 161, 288 (1896) etc.

¹⁰⁾ Compt. rend. 116, 1225 (1893) und 123, 13 (1896).

hielt. Von Moissans Versuchen ausgehend, hat Ed. Defacqz¹¹⁾ den Wolframit selbst mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen zu Metall reduziert und erhielt einen Regulus, der neben 92,53—92,65 % Wolfram etwas Si, Fe und C enthielt. Der Vorschlag hingegen, das Wolframitmineral zum Zwecke der Analyse durch ein reduzierendes Erhitzen leichter aufschließbar zu machen, scheint meines Wissens noch nicht gemacht worden zu sein.

a) Reduktion des Wolframits im Wasserstoffstrom.

Um den Wolframit zu reduzieren, arbeitete ich in folgender Weise: ich wog ca. 0,5 g feinst gepulverten und gebeutelten Wolframit in ein Porzellanschiffchen ab, brachte dasselbe in eine ca. 70 cm lange Röhre aus Quarzglas, verdrängte die Luft mit trockenem, reinem Wasserstoff und erhitze das Schiffchen im langsamen Wasserstoffstrom (3—4 Blasen pro Sekunde) zum Glühen. Den Wasserstoff entwickelte ich in einem Kipp'schen Apparate, leitete ihn zuerst durch eine Waschflasche mit Kalilauge, dann durch eine solche mit Silbernitratlösung, durch eine dritte mit Kaliumpermanganatlösung, eine vierte mit konz. Schwefelsäure und endlich durch einen mit Bimssteinstücken gefüllten Turm, in welchem aus einem Tropftrichter konz. Schwefelsäure herabrieselte. Aus dem Turm trat der Wasserstoff in die Reduktionsröhre ein. Das Austrittsende der Quarzröhre verschloß ich mit einem senkrecht abgelenkten Vorstoß und verwendete als Vorlage einen Erlenmeyerkolben mit einer ganz verdünnten, schwach ammoniakalischen Silbernitratlösung, um allfällig entweichenden Schwefelwasserstoff zurückzuhalten. Da der Wolframit schwerer reduzierbar ist als reine Wolframsäure, so mußte er im Wasserstoffstrom zur lebhaften Rotglut erhitzt werden. Um eine möglichst hohe Temperatur zu erreichen, erhitze ich die Röhre mittelst eines großen Mekerbrenners mit Preßluftzuleitung, wodurch eine Temperatur von 1000—1100° erreicht wurde. Ich glühte die Stelle der Röhre, wo das Schiffchen sich befand, stark mit der vollen Flamme des Mekerbrenners unter beständigem, langsamem Durchleiten von Wasserstoff zuerst ca. eine halbe

¹¹⁾ Compt. rend. 123, 1288 (1896).

Stunde lang, trieb von Zeit zu Zeit das sich an den kälteren Teilen der Röhre kondensierende Wasser durch Erhitzen mit kleiner Flamme heraus, löschte dann die Flamme, verstärkte gleichzeitig den Wasserstoffstrom, ließ im Wasserstoffstrome vollständig erkalten, brachte das Schiffchen in einen Exsikkator und wog es nach ca. $\frac{1}{4}$ stündigem Stehen samt Substanz wieder. Das Gewicht hat abgenommen. Nun wiederholte ich das Glühen im Wasserstoffstrome, wog die Probe nach dem Erkalten wieder und reduzierte weiter im Wasserstoffstrome bis zu konstantem Gewicht. Gleichzeitig berechnete ich zur Kontrolle die theoretische Abnahme des abgewogenen Wolframits, vorausgesetzt, daß darin WO_3 und FeO zu Metallen reduziert werden. Es werden zwar auch noch andere, jedoch in ganz geringer Menge vorhandenen Bestandteile reduziert, doch genügt für die Kontrollberechnung der Gehalt an WO_3 und FeO , da der weitaus größte Teil des Sauerstoffverlustes auf diese beiden Stoffe entfällt. Der Berechnung legte ich den aus den vorhergehenden Analysen bekannten Gehalt des untersuchten Wolframits an WO_3 und FeO zu Grunde.

Ich wog 0,6842 g Wolframit ab.

Nach dem ersten Glühen im H_2 -Strome wog die Substanz	0,6494 g
„ „ zweiten „ „ „ „ „ „	0,5684
„ „ dritten „ „ „ „ „ „	0,5663
„ „ vierten „ „ „ „ „ „	0,5664

Nach dem dritten Glühen habe ich also konstantes Gewicht erreicht und die Gesamtabnahme des Wolframits betrug: 0,1179 g auf 0,6842 g Substanz.

Der untersuchte Wolframit enthält im Mittel der sechs erhaltenen Werte 70,10 % WO_3 und 9,01 % FeO . In 0,6842 g Wolframit sind 0,4796 g WO_3 und 0,06165 g FeO enthalten. Der theoretische Verlust an Sauerstoff beträgt also entsprechend dem WO_3 -Gehalt 0,0992 g, entsprechend dem FeO -Gehalt 0,01373 g, insgesamt 0,1129 g. Durch den Versuch gefunden 0,1179 g Abnahme. Beide Zahlen stimmen ungefähr überein, da praktisch von vorneherein eine etwas höhere Abnahme zu erwarten war, als theoretisch berechnet, da außer Eisen und Wolfram noch

geringe Mengen anderer Metalloxyde Sauerstoff verlieren konnten und außerdem ein geringer Teil der reduzierten Substanz aus dem Schiffchen wegsublimierte und sich in Form eines dunkeln Anfluges an den kälteren Röhrenwandungen ansetzte. Dieser Anflug bestand zum größten Teil aus Zinn, denn der größte Teil desselben löste sich leicht in konz. Salzsäure und die Prüfung dieser Lösung ergab die Anwesenheit von Zinn. Nach dem Behandeln mit konzentrierter Salzsäure blieb ein geringer Teil des Anfluges in der Röhre ungelöst zurück. Ich behandelte ihn mit Salpetersäure und Königswasser, wobei sich anscheinend wieder etwas löste; in der Röhre blieb jedoch immer noch ein dunkler Hauch zurück, was aber auch daher kommen konnte, daß die Röhre beim heftigen Glühen von den Metallen etwas angegriffen wurde. Zur genauen Identifizierung und Bestimmung des Anfluges mußte ich von einer größeren Probe der Substanz ausgehen. Vergleiche weiter unten, S. 58.

Ich führte in gleicher Weise, wie oben beschrieben, eine zweite Reduktion aus. Hierbei wandte ich 0,6478 g Wolframit an.

Nach dem ersten Glühen im H_2 -Strome wog die Substanz	0,5700 g
„ „ zweiten „ „ „ „ „ „	0,5439
„ „ dritten „ „ „ „ „ „	0,5389
„ „ vierten „ „ „ „ „ „	0,5352
„ „ fünften „ „ „ „ „ „	0,5355

Gesamtabnahme bei der Reduktion 0,1126 g.

Der theoretische Verlust an Sauerstoff beträgt entsprechend dem WO_3 -Gehalt 0,09395 g, entsprechend dem FeO -Gehalt 0,0130 g, zusammen 0,1069 g.

Die ursprünglich braune Wolframitmasse wurde im Laufe der Reduktion immer dunkler und sah nach dem Reduzieren dunkelgrau bis schwarz aus; die reduzierte erkaltete Substanz war beim Entfernen aus der Quarzröhre nicht pyrophorisch.

Die Reduktion des Wolframits erfolgte bei der eben beginnenden Sinterung desselben. Ein wägbarer Angriff des Schiffchens erfolgte, wie aus den weiter unten angeführten Zahlen ersichtlich, nicht. In der reinen Wasserstoffatmosphäre wurde auch

die Quarzröhre von der sublimierenden Substanz nicht merklich angegriffen. Es zeigte sich zwar ein dunkler Hauch von kolloidal gelöstem Metall, dessen Menge aber sicherlich innerhalb der Analysenfehler lag.

b) Untersuchung des reduzierten Wolframits.

Vom reduzierten Wolframit brachte ich so viel als möglich in eine bedeckte Porzellanschale, übergieß mit 10 ccm konz. Salzsäure, setzte nach dem Nachlassen der ersten heftigen Reaktion 3 ccm konz. Salpetersäure hinzu, bedeckte sofort wieder mit dem Uhrglase, erhitzte zuerst sehr schwach über freier Flamme und weiter immer bedeckt auf dem Wasserbade. Nachdem dem Wolfram sein Sauerstoff und damit sein Säurecharakter entzogen war, wurde die Hauptmenge der Substanz in Säure leicht löslich. Beim Übergießen mit konz. Salzsäure reagierte sie schon in der Kälte sehr lebhaft, das metallische Eisen löste sich unter Wasserstoffentwicklung. Ich habe also durch das Reduzieren eine Substanz erhalten, die durch Königswasser im Gegensatz zum ursprünglichen Wolframit sehr leicht zersetzt wurde. Nach ca. 1/2stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade war der Zersetzungsprozeß beendet. Die Erwartung, daß durch das Reduzieren der Angriff des Königswassers ungemein erleichtert und die Dauer des Aufschließens ganz erheblich abgekürzt wird, hatte sich erfüllt. Das Porzellanschiffchen, an welchem noch Teilchen der Substanz hafteten, behandelte ich für sich in einem Reagensglas mit Königswasser, fügte diese Lösung zur Hauptmenge in der Schale und spülte die anhaftende Wolframsäure mit ein wenig Ammoniak weg. Das Schiffchen zeigte nach dem Abspülen immer noch einen geringen dunklen Hauch; ich glühte und wog es. Es wog:

bei der 1. Analyse vor der Redukt. 4,0691 g, nach der Redukt. 0,0693 g
„ „ 2. „ „ „ „ 4,0694 g, „ „ „ 4,0695 g

Der Anflug konnte also in beiden Fällen als unwägbar betrachtet werden.

Sobald die Zersetzung beendet war, entfernte ich das Uhrglas, dampfte zur Trockene ein, nahm in Salzsäure auf, filtrierte die ausgeschiedene Wolframsäure ab und wusch mit verdünnter Salz-

säure aus. Das Filtrat wurde nochmals zur Trockene verdampft, filtriert und der geringe Rückstand zusammen mit der Hauptmenge der Wolframsäure auf Verunreinigungen geprüft (Rückstände R). Das Filtrat dieser Rückstände will ich hier ebenfalls als Lösung L bezeichnen.

Die Rückstände R konnten enthalten: die gesamte Wolframsäure und Kieselsäure, Niob- und Tantalsäure, eventuell noch geringe Spuren der Zinnsäure (der größte Teil des Zinndioxyds wurde bei der Reduktion zu Metall reduziert und dieses sublimierte an die kälteren Rohrwandungen) und die bei der Reduktion nicht veränderte und durch Königswasser nicht zersetzbare Substanz.

Die Lösung L enthielt die Metalle: Wismut, Blei, Molybdän, Eisen, Aluminium, Mangan, Calcium, Magnesium. Von diesen Metallen konnte vermutlich Blei als Metall ganz oder teilweise in den Anflug übergegangen sein; auch Wismut konnte sich bei der hohen Temperatur verflüchtigen. Doch wurde in der Lösung L auf sämtliche oben genannten Metalle geprüft.

Behandlung der Rückstände R. Aus den Rückständen R extrahierte ich zunächst die Wolframsäure mit Ammoniak, wie bei der Aufschlußmethode mit Königswasser unter a) S. 34 beschrieben, filtrierte die ammoniakalische Lösung, fing das Filtrat in einer gewogenen Platinschale auf und wusch mit verdünntem Ammoniak vollständig aus. Das ammoniakalische Filtrat, das die gesamte Wolframsäure als Ammoniumwolframat nebst ein wenig Kieselsäure enthielt, dampfte ich zur Trockene ein, glühte und wog das unreine WO_3 . Hernach befreite ich es von den geringen Mengen Kieselsäure durch Abrauchen mit Flußsäure-Schwefelsäure, wog das nun reine Wolframtrioxyd und bestimmte die Kieselsäure aus der Abnahme. Der in Ammoniak nicht lösliche, grau gefärbte Rückstand enthielt den Hauptteil der Kieselsäure, die Niob- und Tantalsäure und etwa unzersetztes Mineral, vielleicht konnte auch eine Spur Zinndioxyd darin enthalten sein. Eine geringe Spur unveränderter Zinnstein wurde an dieser Stelle tatsächlich gefunden. Diesen Rückstand habe ich zunächst getrocknet, eingäschert, geglüht und gewogen. Hernach brachte ich ihn quantitativ in eine Porzellanschale und behandelte erneut mit Königswasser auf dem Wasserbade, um zu sehen, ob noch

eine weitere Zersetzung erfolgt, ob der Rückstand noch Wolfram enthält. Ich dampfte mit Königswasser zur Trockene ein, befeuchtete den Trockenrückstand mit konzentrierter Salzsäure und verdünnte mit Wasser, habe aber nicht die geringste Abscheidung von Wolframsäure konstatieren können. Der Rückstand war also frei von Wolfram. Ich brachte ihn quantitativ in einen Platintiegel und schloß durch Schmelzen mit Soda auf. Die Schmelze wurde mit Wasser gekocht, vom ungelösten Rest abfiltriert und ausgewaschen. Das Filtrat dampfte ich mit Salzsäure ein, nahm den Trockenrückstand in Salzsäure auf und verdünnte mit Wasser. Der entstandene Niederschlag, der keine Wolframsäure enthielt, da gar keine gelblichen Teilchen darin sichtbar waren, wurde abfiltriert. Dieser Rückstand konnte aus Kieselsäure bestehen (Niederschlag a). Das Filtrat dieses Rückstandes versetzte ich mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und erwärmte auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden war. Es entstand ein geringer, schmutzig-grünlicher Niederschlag, sehr wahrscheinlich $\text{Cr}(\text{OH})_3$, herrührend vom Gehalt des Wolframits an Chromeisenstein, der bei der Reduktion nicht verändert, bei der verhältnismäßig kurzen Einwirkung des Königswassers auch nicht zersetzt wurde, aber durch das Schmelzen mit Soda in Chromat übergeführt und beim Eindampfen mit Salzsäure zu Chromisalz reduziert wurde. Dieser Niederschlag wurde abfiltriert, mit ammonitrathaltigem Wasser gewaschen, naß im Platintiegel verbrannt und gewogen. Hernach schmolz ich das vermutliche Cr_2O_3 mit Soda und Salpeter und habe in der Schmelze das Chromation qualitativ nachgewiesen. Hiermit war gleichzeitig der Gehalt des untersuchten Wolframits an Chromeisenstein erwiesen.

Den in Wasser unlöslichen Rückstand der Sodaschmelze löste ich in Salzsäure und filtrierte vom ungelösten weißen Rückstande ab. Dieser Rückstand konnte etwas Kieselsäure, ferner Niob- und Tantalsäure enthalten (Niederschlag b). Das Filtrat wurde gekocht, wobei sich ein weißer Niederschlag abschied, der abfiltriert wurde (Niederschlag c). Sehr wahrscheinlich besteht dieser letztgenannte Niederschlag aus Niob- und Tantalsäure, die in der kalten sauren Flüssigkeit teilweise in Lösung blieben und sich erst beim Kochen abschieden. Bemerken muß ich noch, daß ich

bei der zweiten Analyse diesen Niederschlag c nicht erhielt, die Lösung blieb auch nach langem Kochen vollständig klar. Das Filtrat von Niederschlag c bzw. bei der zweiten Analyse von Niederschlag b wurde mit Salzsäure eingedampft, die darin enthaltenen kleinen Mengen Eisen und Mangan nach der Acetatmethode getrennt, das Eisen nach Wiederauflösen des basischen Acetates mit Ammoniak gefällt und als Fe_2O_3 , das Mangan aus dem Filtrate nach der Oxydation mit Brom mittelst Ammoniak als Manganomanganit gefällt und als Mn_3O_4 gewogen.

Die drei kleinen Rückstände a, b und c, bzw. bei Analyse 2 a und b wurden getrocknet, eingeäschert, zusammen geglüht und gewogen. Hernach rauchte ich das Gemisch mit Flußsäure-Schwefelsäure ab und ermittelte aus der Abnahme die Kieselsäure. Der nun gebliebene Rest war hauptsächlich Niob- und Tantalpentoxyd, als einziger sonstiger Stoff konnten höchstens Spuren von Zinndioxyd in Betracht kommen, sofern bei der Reduktion der Zinnstein des Wolframits nicht quantitativ zu Metall reduziert wurde. Hierauf konnte aber hier wegen der zu geringen Mengen nicht geprüft werden, sondern erst in einer besonderen, größeren Probe des Minerals. Vergl. Seite 56 f.

Behandlung der Lösung L. Dieselbe enthielt die Metalle Wismut, Blei, Molybdän, Eisen, Mangan, Aluminium, Calcium und Magnesium als Chloride, bzw. Nitrate. Sie wurde zunächst durch mehrmaliges Eindampfen mit konz. Salzsäure von der Salpetersäure vollständig befreit und die salpetersäurefreie Lösung weiter genau so behandelt, wie bei der Aufschlußmethode mit Königswasser unter b) Seite 36 beschrieben, natürlich mit Berücksichtigung des Bleis. Vergl. Seite 39. Ich schied also das Blei als Bleisulfat, das Wismut als Hydroxyd, das Molybdän als Trisulfid, das Eisen als Hydroxyd, das Aluminium als Aluminiumhydroxyd, das Mangan als Manganomanganit, das Calcium als Oxalat, das Magnesium als Ammoniumphosphat und wog als PbSO_4 , Bi_2O_3 , MoO_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Mn_3O_4 , CaO und $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Die von mir nach der eben besprochenen Methode erhaltenen Resultate sind in Folgendem zusammengestellt. Zur Analyse verwendete ich denselben Wolframit, den ich bereits nach der Soda- und Königswasseraufschlußmethode untersucht hatte.

	1. Analyse	2. Analyse
Angewandte Substanz in g	0,6842	0,6478
Gewicht des unreinen WO_3	0,4824	0,4590
Abnahme nach dem Abrauchen mit Flußsäure	0,0007	0,0019
Gewicht des durch Königswasser und NH_3 nicht gelösten Rückstandes	0,0252	0,0232
Gewicht der kleinen Niederschläge a, b, c (1. Analyse), bezw. a und b (2. Analyse)	0,0169	0,0134
Abnahme nach dem Abrauchen mit Flußsäure	0,0121	0,0106
Gewicht des Nb_2O_5 (Ta_2O_5) (+ Spuren SnO_2)	0,0048	0,0028
Gewicht des $WO_3 + SiO_2$ aus der Lösung L	—	0,0024
Abnahme nach dem Abrauchen mit Flußsäure	—	0,0004
Gewicht des gesamten reinen WO_3	0,4817	0,4591
Gewicht der gesamten SiO_2	0,0128	0,0129
Gewicht des Fe_2O_3 aus dem ungelösten Rück- stand	0,0027	0,0018
Gewicht des Mn_3O_4 aus demselben Rückstand	0,0019	0,0021
Gewicht des Cr_2O_3 aus demselben Rückstand	0,0010	0,0012
Gewicht des $PbSO_4$	0,0030	0,0042
Gewicht des Bi_2O_3	0,0004	0,0005
Gewicht des MoO_3	0,0015	0,0010
Gewicht des Fe_2O_3 aus der Lösung L	0,0646	0,0631
Gewicht des Al_2O_3	0,0069	0,0072
Gewicht des Mn_3O_4 aus der Lösung L	0,0874	0,0829
Gewicht des CaO	0,0154	0,0152
Gewicht des $Mg_2P_2O_7$	0,0022	0,0019
Gewicht des gesamten Fe_2O_3	0,0673	0,0649
Gewicht des gesamten Mn_3O_4	0,0893	0,0850

Aus diesen Zahlen ergibt sich folgende Zusammensetzung des Wolframits:

	1. Analyse	2. Analyse	Mittel
	%	%	%
WO_3	70,41	70,87	70,64
SiO_2	1,87	1,99	1,93
Nb_2O_5 (Ta_2O_5)	0,70	0,43	0,56
PbO	0,32	0,48	0,40

	1. Analyse	2. Analyse	Mittel
	%	%	%
Bi_2O_3	0,06	0,08	0,07
MoO_3	0,22	0,15	0,19
FeO	8,85	9,02	8,93
Al_2O_3	1,01	1,11	1,06
MnO	12,14	12,20	12,17
CaO	2,25	2,35	2,30
MgO	0,12	0,11	0,12
Cr_2O_3	0,15	0,18	0,17

Das Zinn wurde in diesen Analysen noch nicht bestimmt, da es zum weitaus größten Teile zu Metall reduziert wurde und sich verflüchtigte, sich also im metallischen Anflug der Quarzröhre befand. Der Anflug war aber bei diesen Proben zu gering, um quantitativ untersucht werden zu können. Ganz geringe Spuren des Zinns konnten eventuell, wie erwähnt, als unveränderter Zinnstein im Rückstande sein, der die Niob- und Tantälsäure enthielt.

Um einerseits den metallischen Anflug des Quarzrohres genauer untersuchen und die darin befindlichen Metalle quantitativ bestimmen zu können, andererseits aber auch von dem nach Behandeln des reduzierten Wolframits mit Königswasser und Lösen des Rückstandes in Ammoniak zurückbleibenden, unaufgeschlossenen Reste eine größere Menge zu erhalten und bei der Untersuchung desselben genauere Resultate zu erzielen, wie ich sie bei den oben angegebenen Analysen erhalten habe, untersuchte ich nun zwei größere Proben (ca. 5 g) des Wolframits nach dem neuen Aufschlußverfahren.

Die Reduktion führte ich in derselben Weise, wie oben S. 46f. beschrieben, bis zur Gewichtskonstanz aus. Natürlich dauerte hier die Reduktion entsprechend länger wie bei den kleineren Proben, ich erhielt erst nach 7—8maligem heftigem Glühen im Wasserstoffstrome Gewichtskonstanz.

	1. Analyse	2. Analyse
Angewandte Substanz in g	5,1730	5,5949
Gewicht der Substanz nach dem 1. Glühen	4,5294	4,8599
„ „ „ „ „ 2. „	4,3540	4,7535

					1. Analyse	2. Analyse
Gewicht der Substanz	nach dem	3.	Glühen		4,2845	4,6814
„	„	„	„	4. „	4,2669	4,6742
„	„	„	„	5. „	4,2576	4,6567
„	„	„	„	6. „	4,2541	4,6386
„	„	„	„	7. „	4,2539	4,6315
„	„	„	„	8. „	—	4,6314

Die Gesamtabnahme beträgt also nach vollständiger Reduktion bei der 1. Analyse: 0,9191 g. Der theoretisch berechnete Sauerstoffverlust ist bei einem Gehalt von 70,64 % WO_3 und 8,93 % FeO (vergl. Seite 53 f.): für WO_3 0,7560 g, für FeO 0,1029 g, zusammen 0,8589 g.

Gesamtabnahme bei der 2. Analyse: 0,9635 g. Theoretischer Sauerstoffverlust für WO_3 0,8177 g, für FeO 0,1113 g, zusammen 0,9290 g.

Nach beendeter Reduktion behandelte ich das Reduktionsprodukt in derselben Weise, wie vorangehend bei der Analyse der kleinen Proben Seite 49 ff. beschrieben, mit Königswasser, natürlich mit entsprechend mehr Säure. Die zersetzte Masse dampfte ich zur Trockene ein, nahm in konz. Salzsäure auf, verdünnte mit Wasser und filtrierte den Rückstand (Wolframsäure, Kieselsäure, Niob- und Tantalsäure, unangegriffenes Mineral und vielleicht geringe Spuren Zinnsäure) ab. Nach dem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure wurde dieser Rückstand mit Ammoniak behandelt, der Rest abfiltriert und mit Ammoniak ausgewaschen. (Das Filtrat dampfte ich zum Vergleich auch hier in einer Platinschale zur Trockene ein, glühte und wog, rauchte mit Flußsäure-Schwefelsäure ab und berechnete den Gehalt an Wolfram- und Kieselsäure.)

Der in Ammoniak ungelöst gebliebene Rückstand war es nun, den ich hier genau untersuchen wollte. Ich trocknete ihn, brachte so viel als möglich in einen Platintiegel, äscherte den Rest mit dem Filter in der Platinspirale ein, glühte und wog. Nach dem Wägen schmolz ich die Substanz mit der fünf- bis sechsfachen Menge reiner Soda, laugte die Schmelze mit Wasser aus und filtrierte. Das Filtrat, das noch Eisen und Mangan kolloidal gelöst

enthielt, dampfte ich ein und filtrierte die ausgeflockte Fällung nach dem Verdünnen. Das Filtrat dampfte ich mit Salzsäure ein, nahm den Trockenrückstand in Salzsäure auf, verdünnte und filtrierte die Fällung, die schwach gelblich aussah, also wahrscheinlich noch Wolframsäure enthält. Ich extrahierte daher den Rückstand mit Ammoniak, fing das Filtrat in einem geräumigen gewogenen Platintiegel auf, verdampfte es zur Trockene, glühte und wog. Hernach bestimmte ich den Gehalt an Kieselsäure durch Abrauchen mit Flußsäure, wog den Rest und überzeugte mich durch eine qualitative Prüfung mit Zink und Salzsäure, daß er in der Tat aus Wolframtrioxyd bestand. Der in Ammoniak nicht gelöste Teil des Rückstandes konnte den Rest der Kieselsäure enthalten (Niederschlag a).

Im ersten salzsauren Filtrat dieses Rückstandes fällte ich das Chrom mit Ammoniak und wog es nach dem Glühen im Platintiegel als Cr_2O_3 .

Der in Wasser unlösliche Rückstand der Sodaschmelze, der Eisen, Mangan, Niob- und Tantal säure, möglicherweise ganz geringe Mengen Kieselsäure, eventuell Spuren von Calcium und Magnesium enthielt, wurde in Salzsäure gelöst, zur Trockene verdampft, mit konz. Salzsäure befeuchtet, verdünnt, gekocht und vom Rückstande abfiltriert (Niederschlag b). Im Filtrat trennte und bestimmte ich das Eisen, Mangan, Calcium und Magnesium in der üblichen Weise. Es bleibt indessen dahingestellt, ob die hier gefundenen Spuren Calcium und Magnesium aus dem Wolframit selbst stammen, oder aus den verwendeten Porzellengefäßen aufgenommen worden waren.

Die Niederschläge a und b habe ich getrocknet, eingeäschert, in einem gewogenen Platintiegel vereinigt, geglüht, gewogen, hernach die Kieselsäure mit Flußsäure abgeraucht und das zurückbleibende Niob- und Tantalpentoxyd gewogen.

Um das bei der Reduktion eventuell unverändert gebliebene Zinndioxyd zu bestimmen, habe ich bei der zweiten Analyse den durch Königswasser und Ammoniak ungelöst gebliebenen Rückstand in ein Porzellanschiffchen gebracht, gewogen und im Wasserstoffstrom geglüht, wobei etwa vorhandenes Zinndioxyd zu Metall reduziert wurde, da nun der Wasserstoff im kleinen Rückstande

vollständig angreifen konnte. Nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome wog ich die Substanz wieder; sie hat etwas abgenommen. Ich behandelte den Rückstand mit starker Salzsäure, wobei das Zinn als Zinnchlorür in Lösung ging, filtrierte, verdünnte das Filtrat und leitete Schwefelwasserstoff ein. Nach dem Abfiltrieren des Zinnsulfids führte ich es durch Glühen in SnO_2 über und wog dasselbe. Den in Salzsäure ungelösten Rest wog ich nach dem Trocknen, Einäschern und Glühen, schloß im Platintiegel mit Soda auf und verfuhr mit der Schmelze, wie oben angegeben. Bei der ersten Analyse war der unveränderte Zinnstein im letzten Rückstande, der nach dem Abrauchen mit Flußsäure das Niob- und Tantalpentoxyd enthielt. In einem aliquoten Teile desselben wurde nach der Reduktion im Wasserstoffstrome und Extrahieren des Zinns mit Salzsäure die zurückbleibende Niob- und Tantalsäure bestimmt und auf den ganzen Rückstand umgerechnet.

In Folgendem sind die gewonnenen Resultate zusammengestellt:

	1. Analyse	2. Analyse
Angewandte Substanz in g	5,1730	5,5949
Gewicht des unreinen WO_3	3,6389	3,9717
Abnahme nach dem Abrauchen mit Flußsäure	0,0102	0,0160
Gewicht des durch Königswasser und NH_3 nicht gelösten Rückstandes	0,2143	0,1805
Gewicht desselben Rückstandes nach der Reduktion im Wasserstoffstrome	—	0,1755
Gewicht desselben Rückstandes nach der Extraktion des Zinns	—	0,1705
Gewicht des extrahierten Sn als SnO_2	—	0,0020
Gewicht des $\text{WO}_3 + \text{SiO}_2$ aus dem durch Königswasser und NH_3 nicht gelösten Rückstand	0,0175	0,0259
Abnahme nach dem Abrauchen mit Flußsäure	0,0017	0,0113
Gewicht des Fe_2O_3 aus dem durch Königswasser und Ammoniak nicht gelösten Rückstand	0,0177	—
Gewicht des Mn_3O_4 aus demselben Rückstand	0,0154	—
Gewicht des CaO aus demselben Rückstand	0,0027	—

	1. Analyse	2. Analyse
Gewicht des $Mg_2P_2O_7$ aus demselben Rückstand	0,0012	—
Gewicht des Cr_2O_3	0,0071	0,0088
Gewicht der Niederschläge a und b	0,1540	0,1232
Abnahme nach dem Abrauchen mit Flußsäure	0,1090	0,0884
Gewicht des Nb_2O_5 (Ta_2O_5) (+ SnO_2)	0,0450	—
Gewicht des Nb_2O_5 + Ta_2O_5	0,0418	0,0348
Gewicht des WO_3 + SiO_2 aus der Lösung L	0,0011	0,0013
Abnahme nach dem Abrauchen mit Flußsäure	0,0005	0,0005
Gewicht des SnO_2 in dem durch Königswasser und Ammoniak ungelösten Rückstand	0,0032	0,0020
Gewicht des gesamten reinen WO_3	3,6451	3,9711
Gewicht der gesamten SiO_2	0,1214	0,1162

Hieraus ergeben sich folgende Prozentzahlen:

	1. Analyse	2. Analyse	Mittel
	%	%	%
WO_3	70,47	70,98	70,72
SiO_2	2,35	2,07	2,21
SnO_2 im ungelösten Rückstd.	0,06	0,04	0,05
Nb_2O_5 (Ta_2O_5)	0,81	0,62	0,72
FeO im ungelösten Rückstd.	0,31		
MnO im ungelösten Rückstd.	0,28		
CaO im ungelösten Rückstd.	0,05		
MgO im ungelösten Rückstd.	0,008		
Cr_2O_3	0,14	0,16	0,15

c) Untersuchung des Anfluges.

Der Anflug, den ich aus der großen Probe 1 erhielt, wurde zu einer qualitativen Untersuchung verwendet. Ich fand darin: Zinn, Blei, Wismut.

Im Anflug einer neuen Probe des untersuchten Wolframits bestimmte ich diese drei Metalle quantitativ. Ich behandelte den Anflug im Quarzrohr mit konz. Salzsäure, worin sich alles Zinn löste, spülte die Lösung in eine Porzellanschale, dampfte die Flüssigkeit, da ihr Volumen ziemlich groß war, auf dem Wasserbade ein und achtete darauf, daß die Lösung nicht bis zur Trockene

eindampfe, da gebildetes Zinnchlorid besonders beim Überhitzen sich verflüchtigen kann. Vor dem Eindampfen setzte ich aber etwas Ammoniumchlorid zur Lösung, um einen Verlust an Zinn durch Verflüchtigung von Zinnchlorid zu vermeiden.¹²⁾ Durch Zusatz von Ammoniumchlorid bildet sich das Doppelsalz $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$, das viel weniger flüchtig ist als das freie Zinnchlorid. Nun leitete ich in die verdünnte, saure Lösung in der Hitze Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, ließ über Nacht stehen, filtrierte den Niederschlag, wusch mit ammonitriathaltigem Wasser aus, führte durch Glühen im offenen Porzellantiegel über der vollen Flamme eines Teclubrenners in SnO_2 über und wog es.

Den nach dem Lösen des Zinns in der Quarzröhre zurückbleibenden Rest des Anfluges behandelte ich mit konz. Salpetersäure, spülte in eine Porzellanschale, dampfte auf dem Wasserbade ein, setzte einige Tropfen konz. Schwefelsäure hinzu, verjagte die Salpetersäure über kleiner, freier Flamme, bis Schwefelsäuredämpfe zu entweichen begannen, verdünnte nach dem Erkalten mit Wasser, ließ einige Stunden stehen, filtrierte das Bleisulfat ab und bestimmte das Blei in der üblichen Weise als Bleisulfat.

Im Filtrate des Bleisulfats fällte ich das Wismut mit Ammoniak und wog es als Bi_2O_3 .

Hier folgen die von mir erhaltenen Resultate:

	1. Analyse	2. Analyse
Angewandte Substanz in g	5,5949	5,6507
Gewicht des SnO_2 aus dem Anflug	—	0,0360
Gewicht des PbSO_4 aus dem Anflug	0,0006	0,0010
Gewicht des Bi_2O_3 aus dem Anflug	0,0020	0,0014

¹²⁾ Stannochlorid wird auch in stark salzsaurer Lösung durch den Sauerstoff der Luft leicht in Stannichlorid oxydiert. Bei der Untersuchung des Anfluges der großen Probe 2. habe ich die salzsaure Lösung des Zinnchlorürs ohne Chlorammoniumzusatz eingedampft. Es ist dabei Zinn durch Verflüchtigung des gebildeten Zinnchlorids verloren gegangen, da ich im Vergleich mit den früher gefundenen Zinnwerten, die ich als die richtigen hielt, einen zu niedrigen Wert (0,3% SnO_2) für Zinn erhielt.

Und in Prozenten:

	1. Analyse	2. Analyse	Mittel
	%	%	%
SnO ₂	—	0,64	
PbO	0,008	0,013	0,011
Bi ₂ O ₃	0,036	0,025	0,031

Zusammenfassend ergibt sich also nach der neuen Aufschlußmethode in Mittelwerten folgende Zusammensetzung des von mir untersuchten Wolframits:

	%
WO ₃	70,68
SiO ₂	2,21
SnO ₂	0,69
Nb ₂ O ₅ (Ta ₂ O ₅)	0,72
PbO	0,41
Bi ₂ O ₃	0,10
MoO ₃	0,19
FeO	8,93
Al ₂ O ₃	1,06
MnO	12,17
CaO	2,35
MgO	0,13
Cr ₂ O ₃	0,16
	<hr/> 99,80

Resultat der Arbeit. Es wurde ein neues Aufschlußverfahren für den Wolframit aufgefunden: die Erhitzung im Wasserstoffstrome bei 1000—1100°. Die ausgeführten sorgfältigen Vergleichsanalysen haben gelehrt, daß diese Methode das beste Verfahren zum Aufschluß des Wolframits darstellt und den exakten Analysengang, wie gezeigt wurde, ungemein erleichtert und vereinfacht.

Curriculum vitae.

Ich, Leopold Weiß von Pápa (Ungarn), wurde am 11. August 1894 in Sopron (Ungarn) geboren. Teilweise daselbst, teilweise in Pápa besuchte ich während vier Jahren die Primarschule, hernach acht Jahre lang das reformierte Obergymnasium zu Pápa, woselbst ich mir im Juni 1912 das Reifezeugnis erwarb. Vom Herbst 1912 bis zum Frühjahr 1916 widmete ich mich dem Studium der technischen Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule und erwarb mir im Frühjahr 1916 das Diplom als technischer Chemiker. Vom April 1916 an war ich Assistent am chemisch-analytischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule bei Herrn Prof. Dr. F. P. Treadwell. Gleichzeitig arbeitete ich an meiner Promotionsarbeit.
