Mitteilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Heidelberg.

**151. Die quantitative Analyse der Wolframverbindungen
im Tetrachlorkohlenstoffstrom;**

von

Paul Jannasch und Robert Leiste.

(Eingegangen am 25. März 1918.)

Die in Nachfolgendem beschriebenen Trennungen des Wolframs von den Basen durch Destillation der Wolframate im Tetrachlorkohlenstoffstrom beruhen auf der Bildung eines flüchtigen Gemisches verschiedener Chlorierungsstufen des Wolframs und auf der leichten Zersetzbarkeit dieser Chloride durch angesäuertes Wasser, wobei sich sämtliches Wolfram in Form der direkt wägbaren Wolframsäure als gelber, in Säuren unlöslicher Niederschlag abscheidet. Das in vielen Fällen unumgängliche Aufschließen der Substanz durch Schmelzen derselben mit Dinatriumcarbonat kommt hierbei in Wegfall. Im Gegensatz zu der Fällung des Wolframs aus alkalischen Lösungen erfolgt sie nun direkt in stark verdünnten Mineralsäuren, wodurch eine nebensächliche Bildung von nicht fällbarer Metawolframsäure verhindert wird.

Die zur Abdestillation des Wolframs in einem mit Tetrachlorkohlenstoff beladenen Kohlensäurestrom erforderliche Arbeitsart, sowie die Apparatur dazu, ist schon früher von uns¹⁾ ausführlich beschrieben worden, weshalb an dieser Stelle der Hinweis darauf genügen mag.

¹⁾ Dies Journ. [2] 88, 136 u. 273 (1913).

1. Einwirkung von Kohlenstofftetrachlorid auf Wolframsäureanhydrid.

0,2792 g chemisch reine, fein zerriebene, bei 100° getrocknete Wolframsäure wurden ohne jeglichen Zuschlag im Quarzschiffchen gleichmäßig verteilt und etwa in die Mitte des Quarzrohres geschoben. Wir erhitzen zunächst nur mit klein gestellten Flammen. Sogleich nach Einleiten der Tetrachlorkohlenstoffdämpfe färbte sich die Substanz dunkelgrün und im Rohre trat auf seiner ganzen vorderen Länge ein gelber Beschlag auf. Gleichzeitig begann lebhaft unter heftigem Verlauf die Sublimation gelblichbrauner Flocken, welche sich größtenteils im Kugelschliff der Hauptvorlage absetzten. Nach ca. $\frac{1}{2}$ —1ständiger Destillation war auch der gelbe Beschlag im Rohr vollständig verflüchtigt. Die nunmehr im vorderen Ende des Kugelrohres abgesetzten braunen Flocken ließen sich innerhalb einiger Minuten mittels Fächelflamme unter gleichzeitiger Durchlichtung von Tetrachlorkohlenstoffdämpfen in die Vorlage treiben. Das Schiffchen erwies sich schon nach 20 Minuten Einwirkungsdauer absolut frei von Substanz. Der zur Verflüchtigung des gesamten Rohrinhalts erforderliche Hitzegrad lag weit unter Dunkelrotglut. Vorlage und Kugeltreppe hatten wir mit schwach salpetersaurem Wasser beschickt. Die einzelnen in der Vorlage übergehenden Tropfen bewirkten in der Flüssigkeit eine milchweiße Trübung unter gleichzeitiger Abscheidung eines gelben Niederschlages. Eine Bildung von Wolframhexachlorid (schwarzviolette Krystalle) konnte direkt nicht beobachtet werden. Nach Beendigung des Versuches wurde die Vorlageflüssigkeit samt Niederschlag quantitativ in eine Porzellanschale übergeführt und zur Trockne gedampft. Die im Kugeleinschliff und Ableitungsrohr hinterbliebenen Zersetzungsprodukte lösten wir gesondert mittels warmem Ammoniak heraus, dampften die Lösung ein, nahmen mit wenig Ammoniak auf und führten sie in einen gewogenen Porzellantiegel über, worin wir zur Verjagung der Ammonsalze dreimal mit konzentrierter Salpetersäure abrauchten und schließlich schwach glühten. Der Tiegelrückstand besaß nach Eindampfen und Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure eine gelbe Farbe, welche bei schwachem Glühen zuerst in

Graugrün umschlug, am Ende aber die wieder normale, charakteristisch orangegelbe, beim Erkalten hellgelbe Farbe annahm. Nachdem wir nunmehr die Hauptmenge des in der Porzellanschale eingedampften Niederschlages mit wenig verdünnter Salpetersäure aufgenommen, filtriert und mit schwach salpetersaurem Wasser gewaschen hatten, gaben wir das zuvor getrocknete Filter in denselben Tigel, veraschten vorsichtig und glühten bis zum konstanten Gewicht. Die Gesamtwägung ergab: $0,2788 \text{ WO}_3$. Der Verlauf unserer Destillation war somit ein quantitativer, denn die Differenz von $0,0004$ liegt innerhalb der Grenzen der Arbeitsfehler.

Alles Filtrat nebst Waschwasser von den Wolframsäureausscheidungen wurde zur Trockne gedampft, die Salpetersäure verjagt, der Rest mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und mit metallischem Zink auf etwaige Spuren von Wolframsäure geprüft, aber mit negativem Ergebnis.

2. Verflüchtigung des Wolframs aus Ammonwolframat.

Zur Anwendung gelangte ein Präparat von Kahlbaum mit einem Gehalt von $81,69\%$ Wolframsäure, von welchem wir $0,3532 \text{ g}$ ohne jegliche Zuschläge im Quarzschiffchen verteilten. Der Verlauf der Erscheinungen im Rohre während der Destillation gestaltete sich ähnlich denjenigen bei der freien Wolframsäure. Schon eine halbe Stunde nach ganzlichem Aufhören der Sublimatbildung konnte der Inhalt des Kugelrohres mittels Fächelflamme leicht und vollständig in die Vorlage hinübergeführt werden. Im Hauptrohr hinterblieb nur eine kleine Menge ausgeschiedenen Kohlenstoffs. Das Schiffchen enthielt noch etwas weiße krystallinische Substanz, welche sich leicht in Wasser löste und als Chlorammonium identifizierte. Wolfram war darin nicht nachweisbar. Das diesmal in salzsaurer Lösung aufgenommene Destillat wurde eingetrocknet, der Rückstand mit verdünnter heißer Salzsäure aufgenommen und die Gesamtwolframsäure wie im vorhergegangenen Versuch zu $0,2880 \text{ WO}_3$ bestimmt

$$= 81,55\% \text{ (Theorie: } 81,69\% \text{)}.$$

Eine Prüfung des salzsauren Filtrates mit Tolidinchlorhydrat auf Wolframgehalt ergab ein negatives Resultat, denn

es entstand in der Lösung nach 24stündigem Stehen nicht die geringste Trübung. Hinsichtlich der Wahl der Säuren für die Vorlageflüssigkeit ist noch zu bemerken, daß die Salpetersäure hierfür geeigneter erscheint, als Salzsäure. Der in salpetersaurer Lösung abgeschiedene Niederschlag läßt sich leichter mittels Federbürste¹⁾ aus dem Eindampfgefaß aufs Filter bringen, während die Fällung in salzsaurer Lösung fester am Boden der Schale haftet und nur mit einiger Mühe quantitativ abgelöst werden kann. Für die nachfolgende Prüfung des Filtrates mit Tolidin ist die Wahl der Säure belanglos, da das Filtrat doch zuvor immer eingetrocknet werden muß. Praktisch erscheint es am besten, einer nur Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit beim Eindampfen Salpetersäure hinzuzufügen.

3. Trennung des Wolframs von Natrium.

Als Ausgangsmaterial diente $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit einem wirklichen Gehalt von 70,30% Wolframsäure.

Eingewogen wurden 0,7406 der im Exsiccator längere Zeit vorgetrockneten Substanz. Der Gehalt an Konstitutionswasser bedingte ein vorangehendes Trocknen derselben bei dunkler Rotglut im Kohlensäurestrome. Die Zersetzung begann sofort nach Einleiten des Dampfes. Mit dem gelben Beschlage an den Rohrwandungen trat gleichzeitig ein braunes flockiges Sublimat auf, ebenso nahm der Inhalt des Schiffchens eine braune Farbe an, welche allmählich über Gelb in Weiß überging. Letzterer Farbumschlag erfolgte bereits nach 40 Minuten mäßigen Erhitzens und deutete zugleich darauf hin, daß die Substanz keine Wolframsäure mehr enthalte. Zur Sicherheit wurde die Einwirkungsdauer noch um weitere 20 Minuten verlängert, worauf das Übertreiben der braunen Flocken im Kohlensäurestrome mittels Fächelflamme in die Vorlage erfolgte. Nach Erkalten des Apparates wurde der weiße krystallinische Rückstand des Schiffchens in heißem Wasser gelöst und ergab nach Ansäuern mit Salzsäure auf

¹⁾ Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse von P. Jannasch, II. Aufl., S. 4 und M. Dittrich, Chemisches Praktikum. Quantitative Analyse S. 10.

Zugabe von metallischem Zink keine Reaktion auf Wolframsäure mehr. Die Verarbeitung des Destillates geschah in der bereits beschriebenen Weise.

Sie lieferte

$$= 0,5222 \text{ WO}_3 = 70,51\%, \text{ anstatt } 70,30\%.$$

4. Trennung des Wolframs von Calcium.

Zur Verwendung hierfür kam ein Präparat von Kahlbaum mit einem Gehalt von $80,55\%$ Wolframsäure. $0,9466 \text{ g}$ feinstes Pulver wurden zunächst ohne Zuschlag von Quarzpulver der Einwirkung des Tetrachlorkohlenstoffdampfes ausgesetzt und zwar im Laufe zweier Stunden bei mäßiger Hitze und darauf weitere zwei Stunden lang bei dunkler Rotglut. Der Reaktionsverlauf machte sich an dem Auftreten des gelben Beschlages bemerkbar, den wir periodisch im Kohlensäurestrom mittels freier Flamme in die Vorlage überdestillierten. Erst nachdem das Auftreten desselben aussetzte, konnte mit Sicherheit das Ende der Einwirkung angenommen werden. Der Inhalt des Schiffchens war vollständig zusammengeschmolzen und löste sich unter Zischen bis auf einen geringen Rückstand in warmem Wasser. Nach Zugabe von Salzsäure ging jedoch alles in Lösung. Die Annahme, daß die Verflüchtigung der Wolframsäure infolge der Bildung von Chlorcalciumschmelze eine unvollständige gewesen, fand bei der nachträglichen Analyse des Rückstandes ihre Bestätigung, denn sie ergab einen nicht verflüchtigten Anteil von $0,0446 \text{ WO}_3 = 4,50\%$.

Das geschmolzene Calciumchlorid hatte demnach hier in analoger Weise, wie früher bei der Verflüchtigung der Phosphorsäure aus ihren Calciumsalzen¹⁾ einen geringen Teil der Wolframsäure durch mechanisches Einschließen zurückgehalten, woraus ohne weiteres hervorgeht, daß ein quantitativer Verlauf ohne Zuschläge zu dem Calciumwolframat nicht zu erzielen ist.

Nunmehr wurden $0,3766 \text{ g}$ Substanz innigst mit ca. $2,0 \text{ g}$ Kaliumchlorid verrieben und dieses Gemisch zunächst bei mäßiger Hitze im Laufe zweier Stunden der Destillation im Tetrachlorkohlenstoffstrom unterworfen. Da hierbei nach

¹⁾ Dies. Journ. [2] 78, 22 (1903).

jedesmaligem Abtreiben des Sublimates mittels Fächelflamme in die Vorlage stets ein neuer Beschlag im kälteren Rohrteile auftrat und die bräunliche Färbung der Substanz im Schiffchen nicht in rein weiß umgeschlagen war, erschien es zweckmäßig, die Temperatur des Rohres zu steigern. Nach weiterer einstündiger Einwirkung bei dunkler Rotglut hörte das Auftreten des Sublimates gänzlich auf. Um das Aussehen der Substanz im Schiffchen zu prüfen, wurde nun die Hitze stark erniedrigt, wonach uns die citronengelbe Farbe des Schiffcheninhaltes sagte, daß die Reaktion noch nicht beendet sei. Nuncmehr wurde die Hitze bis zur hellen Rotglut gesteigert, bei welcher das Auftreten des Sublimates im Rohr von neuem einsetzte. Nach weiteren 20 Minuten Einwirkungsdauer blieb das Rohr vollständig rein und die erkaltete Substanz im Schiffchen von weißer Farbe. Der nur schwach zusammengeinterte Inhalt des Schiffchens löste sich jetzt vollständig in heißem Wasser auf und zeigte auf Zusatz von Salzsäure und Zink nicht die geringste Farbenreaktion auf Wolfram. Die Destillation war somit eine quantitative. Eine Bestimmung der Wolframsäure im Destillat ergab

$$= 0,3032 \text{ WO}_3 = 80,51\% \text{ WO}_3, \text{ anstatt } 80,55\%.$$

5. Trennung des Wolframs von Blei.

Zur Ausführung der Versuche diente bei 110° getrocknetes künstlich dargestelltes PbWO_4 (Präparat von Kahlbaum) mit einem Gehalt von $50,98\%$ Wolframsäure. Zunächst konnte durch Vorversuche festgestellt werden, daß das bei der Zersetzung des Sublimates auftretende Bleichlorid von ungemein hoher Flüchtigkeit ist und sich durch alleinige Anwendung niedriger Reaktionstemperatur ohne Zuhilfenahme eines Glaswollefilters nicht im Rohr zurückhalten läßt. Dem zufolge wurde nun ein neuer Trennungsversuch unter Einschaltung eines 6 cm langen Glaswollebausches angestellt. Nach Vertreibung des hygroskopischen Wassergehaltes im Kohlensäurestrom begann die Sublimation des Wolframs im Tetrachlorkohlenstoffdampf bereits bei mäßiger Hitze unter gleichzeitiger Abscheidung des flüchtigen Bleichlorids im Rohr. Die angewandte Hitze lag unter Dunkelrotglut, wobei wir nur den

das Schiffchen enthaltenden Rohrteil mit Kacheln zulegten; der vordere, das Glaswollfilter enthaltende Teil des Rohres blieb kalt, und nur von Zeit zu Zeit unternahmen wir die Entfernung des Kondensats mittels kleiner Fächelflamme aus demselben in die Vorlage. Diese Operation mußte stets mit großer Vorsicht geschehen, da das Bleichloridsublimat allmählich fast vollständig den Glaswollebausch durchdrang. Als der Inhalt des Schiffchens eine rein weiße Farbe angenommen hatte, was sich in ca. einer Stunde vollzog, wurde die Destillation unterbrochen und der Rest des Kondensats zusammen mit dem von der Glaswolle zurückgehaltenen braunen Wolframsublimat im Kohlensäurestrom in die Vorlage geleitet. Die im Schiffchen hinterbliebene, körnigkrystallinische Masse ließ sich nach Erkalten vollständig aus demselben ausschütten und löste sich leicht in heißem, schwach salzsaurem Wasser, aus welchem das Bleichlorid nach längerem Stehenlassen sich in Gestalt krystallinischer Nadeln abschied. Im Rückstand des Schiffchens konnte keine Spur von Wolfram mehr nachgewiesen werden, die Umsetzung war also quantitativ gewesen. Die Auskochung des Glaswollfilters hingegen ergab eine größere Menge gelber Wolframsäure, was uns lehrte, daß der Hitzegrad der für die Vertreibung des Wolframsublimates aus der Glaswolle angewandten Fächelflamme ein zu niedriger war. Leider gestattete die zu große Flüchtigkeit des Bleichlorids nicht die Anwendung höherer Temperaturen und so mußte der obige Weg zur Trennung von Wolfram und Bleichlorid vorläufig von uns aufgegeben werden.

Nunmehr versuchten wir, das Bleiwolframat unter Anwendung niedrigster, mit dem Ofen erzielbarer Temperatur durch Tetrachlorkohlenstoffdampf zu zersetzen und die Zersetzungsprodukte möglichst im Rohre zurückzuhalten, aber erst nach vollständiger Entfernung der Wolframsäure aus dem Schiffchen diese im Kohlensäurestrom in die Vorlage hinüberzutreiben. Das Verfahren führte zum erwünschten Ziele. Erhitzt wurde das Rohr (nach Entfernung sämtlicher Kacheln) nur unmittelbar unter dem Schiffchen, wobei wir die Tetrachlorkohlenstoffatmosphäre derart mit Kohlensäure verdünnten, daß auf ca. 120—150 Blasen Kohlensäure pro Minute ca. 10 Tropfen Tetrachlorkohlenstoff in den Vergaser gelangten.

Diese starke Verdünnung erwies sich als vollkommen ausreichend zur Zersetzung der Substanz. Von der Verwendung eines Glaswollefilters konnte man absehen. Die gelbe Sublimatbildung, welche sich sogleich nach Heiwerden des Rohres einstellte, hrte nach ca. $1\frac{1}{2}$ stündiger Einwirkungsdauer auf. Von diesem Punkte an muß nun die Destillation so lange fortgesetzt werden, bis die Substanz im Schiffchen ein rein weißes Aussehen angenommen hat. Nunmehr wurde unter lebhaftem Durchleiten von Kohlensäure das im Rohre angesammelte gelbe Sublimat mittels freier Flamme in die Vorlage gejagt, was sich sehr leicht und rasch vollzog. Nach Kaltwerden des Apparates sah das Rohr quantitativ rein aus und in der Auskochung desselben mit verdünnter Salzsäure ließ sich weder die Gegenwart von Blei, noch von Wolfram nachweisen. Der Rückstand im Schiffchen löste sich leicht in verdünnter heißer Salzsäure nach Zusatz von etwas Chlorwasser und enthielt keine Spur von Wolfram mehr. Das Blei wurde aus dieser Lösung mit Schwefelsäure und Alkohol gefllt usw.

Die Wägung lieferte

$$0,2705 \text{ PbSO}_4 = 0,1990 \text{ PbO} = 48,99\% \text{ (Theorie: } 49,02\text{)}.$$

Es war uns mithin nach diesem Verfahren gelungen, das Blei quantitativ im Schiffchen zurückzuhalten.

Hierauf dampften wir das salpetersaure Destillat auf dem Wasserbade zur Trockne, verrührten die abgeschiedene Wolframsäure mit verdünnter Salpetersäure, filtrierten, wuschen mit salpetersaurem Wasser, weil mit reinem, unangesuertem Wasser behandelt die Wolframsäure durch das Filter läuft, und versuchten den gesamten Niederschlag wie sonst.

Wir erhielten hierbei

$$0,2063 \text{ WO}_3 = 50,79\% \text{ (Theorie: } 50,98\text{)}.$$

Das eingetrocknete Filtrat der Wolframsäurefällung mit wenig verdünnter Salzsäure aufgenommen, ergab nach 12stndigem Stehen mit Tolidinchlorhydrat nicht die geringste Reaktion auf Wolfram.

6. Verflüchtigung der Wolframsäure aus Scheelit.

Die Leichtigkeit, mit welcher sich die Trennung des Wolframs von Calcium im künstlichen Calciumwolframat voll-

zog, ließ eine solche auch bei Verwendung des natürlichen Calciumwolframat, des Scheelits, erwarten. Zum Versuch dienten gut ausgebildete Krystalle vom Fundorte Zinnwald. Das feinst gepulverte Mineral wurde nach Verteilung desselben im Quarzschiffchen ohne jeglichen Zuschlag der Destillation unterworfen. Die Einwirkung des Tetrachlorkohlenstoffs erfolgte viel rascher und intensiver als beim präparierten Calciumwolframat. Sofort nach Einleitung der Reaktion begann die Abscheidung des gelben Sublimates im Rohr und es konnte dieses leicht im Kohlensäureströme in die Vorlage übergeführt werden. Die Temperatur blieb zunächst unter Rotglut, bis die Sublimation im Rohr nach jedesmaligem Überführen der schon vorhandenen in die Vorlage gänzlich aufhörte, was nach ca. 2 Stunden der Fall war. Darauf erhöhten wir die Hitze auf Dunkelrotglut, und hierbei destillierte innerhalb einer weiteren Stunde auch der letzte Anteil an Wolframsäure aus dem Scheelit heraus. Das Sublimat im Rohr nahm jetzt eine rote Färbung an, welche nach beendeter Einwirkung beim Durchleiten von Kohlensäure durch den Apparat wieder in Gelb überging. Der pulverförmige, nicht gesinterte Inhalt des Schiffchens löste sich unter Zischen in heißem Wasser und ergab bei Behandlung mit Salzsäure und Zink nicht die geringste Wolframfärbung. Auch das Rohr erwies sich als quantitativ rein.

Die Bestimmung der Wolframsäure im Destillat erfolgte in der bereits früher beschriebenen Weise und ergab für 0,4576 g angewandten Scheelits

$$0,3674 \text{ WO}_3 = 80,29\% \text{ (Theorie: } 80,5).$$

Das Filtrat dieser Wolframsäurefällung war ebenfalls absolut frei von Wolfram.

7. Verflüchtigung der Wolframsäure aus Wolframit.

Für die Versuche lagen gut ausgebildete Krystalle dieses Minerals aus Zinnwald vor, welches seiner chemischen Zusammensetzung nach aus einer isomorphen Mischung von Eisen- und Manganwolframat besteht. Um Anhaltspunkte für den Grad der Flüchtigkeit des Eisens bei der Tetrachlorkohlenstoffeinwirkung zu erlangen, unterwarfen wir die feinst ge-

pulverte Substanz zunächst ohne jeglichen Zuschlag bei niedriger Temperatur der Destillation, wobei sich vorn im Rohr ein ca. 7 cm langer Glaswollepfropfen befand und der kalt gehaltene vordere Teil desselben nur periodisch mit der Fächelflamme behandelt wurde, um das Durchgehen von Eisenchlorid möglichst zu verhindern. Im Verlaufe einer 2stündigen Einwirkung verflüchtigte sich aus der Substanz ein karmoisinrotes Sublimat, welches sich in Berührung mit der salpetersauren Vorlageflüssigkeit allmählich zu gelber Wolframsäure umsetzte. Nach Beendigung des Versuches hatte der Inhalt des Schiffchens das Ansehen einer blaßrosa gefärbten, leicht gesinterten Masse. Diese wurde mit heißem Wasser herausgelöst unter Hinterlassung geringer Mengen eines braunen Rückstandes. Nach Zugabe von Salzsäure kochten wir das Ganze und filtrierten. Im Filtrat ließ sich keine Wolframsäure nachweisen. Der Rückstand auf dem Filter wurde nun mit heißem Ammoniak wiederholt extrahiert, die Lösung eingeeengt und mit Salzsäure angesäuert. Sie zeigte, mit Zink behandelt, deutlich die Anwesenheit von Wolfram. Temperatur, bzw. Zeitdauer der Einwirkung hatten mithin für einen quantitativen Verlauf der Umsetzung nicht genügt. Jetzt behandelten wir auch das Sublimat im Kugelschliff mit heißem Ammoniak, und konnten darin reichlich Eisen nachweisen. Das Glaswollefilter war also, trotz niedriger Reaktionstemperatur und vorsichtiger Behandlung desselben mit der freien Flamme nicht ausreichend zur vollkommenen Zurückhaltung des Eisenchlorids im Rohr gewesen. Bei der genauen Beobachtung des ganzen experimentellen Vorganges machte es den Eindruck, als ob das Eisenchlorid bei Gegenwart von Wolframsäure einen höheren Flüchtigkeitsgrad besäße.

Um festzustellen, ob eine quantitative Umsetzung (ohne Rücksicht auf die Flüchtigkeit des Eisenchlorids) der Substanz auf dem gleichen Wege durch Anwendung eines höheren Hitzegrades und längerer Einwirkungsdauer des Tetrachlorkohlenstoffdampfes zu erzielen sei, wiederholten wir den Versuch mit 0,6428 g Wolframit bei dunkler Rotglut. Nach $2\frac{1}{2}$ stündiger Reaktionsdauer trat hierbei keine weitere Sublimation mehr im Rohre auf, worauf wir das gesamte von dem Glaswollefilter aufgenommene Tetrachlorkohlenstoffkondensat

unter möglichst schwacher Erwärmung im Kohlensäurestrom in die Vorlage trieben. Hierbei gelangten nur geringe Mengen von Eisenchlorid in den Kugelschliff, jedoch nicht in die Vorlageflüssigkeit. Der braune, zusammengeschmolzene Rückstand im Schiffchen war leicht in verdünnter Salpetersäure löslich und ergab diesmal nicht die geringste Reaktion auf Wolfram. Im heißen ammoniakalischen Auszuge des Rohres und Gasfilters konnte gleichfalls kein Wolfram nachgewiesen werden. Das eisenchloridhaltige Sublimat im Kugeleinschliff wurde mit heißem Ammoniak herausgelöst, von dem abgeschiedenen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ durch Filtration getrennt, eingetrocknet, zur Ausfällung der Wolframsäure mit Salpetersäure abgedampft, zu der Hauptmenge des Destillates gegeben und schließlich der Gesamtgehalt an Wolframsäure wie gewöhnlich bestimmt. Wir erhielten

$$0,4872 \text{ WO}_3 = 75,79\% \text{ (Theorie: } 75,62\text{)}.$$

Im Filtrate der Wolframsäurefällung war mit Kaliumrhodanid kein Eisen nachweisbar.

Der günstige Einfluß des Kaliumchlorids als Zuschlag zu der zu zersetzenden Substanz, wie wir solchen schon bei der Analyse des Vivianits beobachteten¹⁾, sollte nunmehr auch beim Wolframit von uns erprobt werden.

Hierzu wurden 0,7034 g Wolframit mit ca. 3,0 g Kaliumchlorid feinst verrieben und dieses Gemisch im Laufe dreier Stunden der Destillation im Tetrachlorkohlenstoffstrom unterworfen unter Anwendung von nur beginnender Dunkelrotglut. Von der Verwendung eines Glaswollefilters sahen wir hierbei ab. Der Übergang der Wolframsäure erfolgte unter gleichen Erscheinungen, wie bei den vorhergegangenen Versuchen. Der Rückstand im Schiffchen erwies sich als vollständig wolframsäurefrei. Im Rohre fand sich diesmal nur eine geringe Menge von Eisenchlorid vor, in dem Kugeleinschliff jedoch keine Spur davon. Das tetrachlorkohlenstoffhaltige, einen hellgelben Niederschlag von Wolframsäure enthaltende Destillat wurde mit Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand

¹⁾ Dies. Journ. [2] 88, 281 (1913).

mit salpetersäurehaltigem Wasser aufgenommen und der Wolframsäuregehalt in demselben wie früher bestimmt. Er war

$$0,5324 \text{ WO}_3 = 75,68\% \text{ (Theorie: } 75,62\text{)}.$$

Die Resultate obiger Versuchsreihe haben somit ergeben, daß sich die Wolframsäure aus den technisch-wichtigen, für die Gewinnung des Wolframs hauptsächlich in Betracht kommenden Mineralien, dem Scheelit und Wolframit, mit Leichtigkeit durch direkte Erwärmung derselben im Tetrachlorkohlenstoffstrom unter Anwendung mäßiger Hitzegrade quantitativ isolieren läßt. Die Einfachheit dieses Verfahrens gegenüber den früher angewandten Gewinnungsmethoden der Wolframsäure ist aus nachstehender Angabe ersichtlich.

Nach einem Verfahren von Clotten¹⁾ werden zur Gewinnung von Wolfram aus den Erzen letztere durch Aufschließen mittels Natriumbisulfats unter Zuschlag von Kalk bzw. Calciumsalzen bei einer Temperatur von ca. 800° gewonnen. Die hierbei entstehende Schmelze, welche alles Wolfram als Natriumwolframat enthält, erfordert darauf eine besondere weitere Verarbeitung.

Nach dem Verfahren der Elektrochem. Fabrik Kempen a. Rh. werden die Erze gleichfalls durch Schmelze mittels Natriumbisulfat aufgeschlossen unter Zusatz einer für die Bildung neutraler Sulfate der Fremdmetalle hinreichenden Menge von Schwefelsäure, worauf man die Schmelze auslaugt, und zwar unmittelbar oder nach einem vorhergegangenen Reduktions- und darauffolgendem Oxydationsprozeß. Aus der so erhaltenen Lösung wird die Wolframsäure nach elektrolytischer Abscheidung der gelösten Fremdmetalle durch Säuren ausgefällt.

Die nach einem der üblichen Verfahren gewonnene Wolframsäure dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung des reinen, für die Wolframstahlindustrie, sowie auch Glühlampenfabrikation so wichtigen metallischen Wolframs: nach der Methode von Moissan²⁾ durch Erhitzen der Wolframsäure mit Zucker-

¹⁾ Chem. Centr. 1903, I, S. 1334.

²⁾ Compt. rend. 123, 13.

kohle im elektrischen Ofen, nach Delépine¹⁾ durch deren Reduktion mit Zink bei Rotglut und Behandlung des Produktes mit Salzsäure und Salpetersäure; ferner nach Stavenhagen²⁾ aus Wolframsäure und Aluminium unter Zuhilfenahme flüssiger Luft.

Von analytischen Verfahren möge noch die neuere von Nicolardot³⁾ ausgearbeitete Methode Erwähnung finden, nach welcher das Wolframmineral mit Kali zunächst geschmolzen und darauf in Lösung gebracht wird. Aus dieser Lösung werden dann sämtliche Basen bis auf Kieselsäure mittels recht umständlicher Teilfällungen entfernt und zum Schluß die Wolframsäure von der Kieselsäure durch ein Gemisch von Chloroformdampf und nicht völlig trockner Luft getrennt.

Die unmittelbare und sehr einfache Reinisolierung der Wolframsäure aus ihren natürlichen Erzen nach der Tetrachlorkohlenstoffmethode war für uns die Veranlassung, dieses Verfahren patentieren zu lassen (Deutsches Reichspatent Nr. 266973).

¹⁾ Compt. rend. 131, 184.

²⁾ Ber. 32, 3064 (1899).

³⁾ Chem. Centr. 1908, II, S. 2037.