Salzsäure von 1,16 spezifischem Gewicht destilliert. Das Arsen ging bereits bei der ersten Destillation quantitativ über und wurde durch Titration mit einer etwa $\frac{1}{20}$ -Normaljodlösung bestimmt. Die Methode gibt auch bei sehr stark wechselnden Mengenverhältnissen zwischen Arsen und Wolfram gute Resultate.

Bei der Arsenbestimmung in Wolframerzen verfährt man in folgender Weise: Das fein gepulverte Erz wird mit der sechsfachen Menge Soda unter Zusatz von 1 g Natriumsuperoxyd im Platintiegel geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt und filtriert. Das Filtrat wird eingeeengt, neutralisiert und unter Zugabe von 10 ccm Phosphorsäure von 1,7 und etwa 150 ccm Salzsäure von 1,16 spezifischem Gewicht destilliert.

Die Verfasser haben weiter festgestellt, dass die Trennung des Arsens von Vanadin und Molybdän auch bei Abwesenheit von Phosphorsäure nur bei einmaliger Destillation gelingt, wenn als Reduktionsmittel Kupferchlorür bei Gegenwart von Bromkalium benutzt wird.

Studien über die analytische Untersuchung des Wolframs hat H. Arnold¹⁾ gemacht und die im folgenden beschriebenen Methoden ausgearbeitet, nach welchen sich die im Wolframmetall des Handels vorhandenen Verunreinigungen genau bestimmen lassen.

Man erhält das Metall als grobes oder feines Pulver oder in grösseren Stücken oder Stangen. Je nach der Beschaffenheit ist auch die Auflösung verschieden. Ganz feines Wolframpulver löst sich schon in einem Gemisch von Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd, beziehungsweise leicht Sauerstoff abgebenden Salzen, wie Ammoniumpersulfat. Gröberes kristallinisches Pulver muss durch Glühen unter zeitweiliger Befeuchtung mit Salpetersäure oxydiert werden. Das Oxydationsprodukt wird mit Natronlauge, der man zweckmäßig etwas Wasserstoffsuperoxyd zusetzt, ausgezogen und der Rückstand eventuell nochmals geglüht. Grössere Stücke löst man am besten elektrolytisch auf. Man hängt hierbei ein Stück Wolfram von etwa 5 g Gewicht als Anode in 200 ccm konzentriertes Ammoniak, das sich in einer als Kathode dienenden Platinschale befindet. Zweckmäßig setzt man der Lösung 1 bis 2 g Ammoniumpersulfat zu und elektrolysiert mit einer Stromstärke von 1 bis 2 Ampère und 2,5 bis 3,5 Volt Spannung. Wählt man die Stromstärke niedriger, so bröckelt das Stück, wenn es dünn geworden

¹⁾ Zeitschrift für anorgan. Chemie 88, 74 und 333.

ist, leicht ab. Der Zusatz eines Oxydationsmittels ist durchaus wesentlich, denn die Lösung erfolgt dann etwa viermal so schnell, und das Wolfram wird in seiner ganzen Länge gleichmäßig angegriffen. Da sich die Lösung während der Elektrolyse stark erwärmt, muss man das verdampfende Ammoniak von Zeit zu Zeit ergänzen. Nach Beendigung der Elektrolyse giesst man den Elektrolyten ab, dekantiert von den am Boden zurückbleibenden Metallteilchen mehrmals und wägt dieselben entweder nach dem Trocknen mit Alkohol und Äther zurück oder schliesst sie mit Soda und Salpeter oder am besten mit Kalium- oder Natriumnitrit auf.

Grössere Metallstücke lassen sich auch durch Schmelzen mit Alkalinitriten in das entsprechende Alkaliwolframat überführen. Die Nitrite bilden überhaupt das beste und schnellste Lösungsmittel für Wolfram jeglicher Beschaffenheit. Man erhitzt das Nitrit in einem geräumigen, bedeckten Platintiegel oder einer Platinschale fast zum Schmelzen und gibt das gepulverte oder zerstückelte Metall in möglichst kleinen Portionen zu, wobei das Gemisch unter Feuererscheinung völlig zum Schmelzen kommt. Zu erwähnen ist, dass hochgeglühte Wolframsäure, die sonst aufgeschlossen werden muss, durch Erhitzen mit konzentriertem Ammoniak auf dem Wasserbade in einer Druckflasche in Lösung geht, und dass bei 100° C. getrocknete, ungeglühte Wolframsäure bei allmählichem Eintragen in bereits erhitztes Ammoniak glatt gelöst wird.

Nach den bisherigen Befunden sind bei der Analyse des Wolframs zu berücksichtigen von Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe: Cu, Pb, Bi, As, Sn, Sb, Mo; von Metallen der Schwefelammoniumgruppe: Al, Fe, Ni, Co, Mn, Zn; von Erdmetallen: Ca, Mg und von Metalloiden: Si, P, S, C.

Bei der Bestimmung der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe muss zunächst die Wolframsäure in eine lösliche Komplexverbindung übergeführt werden. Man gibt zu diesem Zweck zu der alkalischen, beziehungsweise ammoniakalischen Lösung der Wolframsäure, bei Anwendung von 25 g WO_3 35 ccm einer 50-prozentigen Weinsäurelösung, nämlich etwa ein Molekül Weinsäure auf ein Molekül Wolframsäure, so dass sich der Komplex $(\text{Alk})_2 \cdot \text{WO}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ bildet. Dann verdünnt man auf etwa 700 ccm und fügt vorsichtig so viel Salzsäure hinzu, dass die Lösung etwa 4% freie Säure enthält. Nun leitet man in der Wärme mehrere Stunden Schwefelwasserstoff ein, lässt im Schwefelwasserstoffstrom erkalten und bewahrt die Fällung

etwa 12 Stunden unter einer Glocke auf. Im Falle die Lösung hierbei gelatiniert, kann man sie durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade leicht wieder dünnflüssig machen. Das Gelatinieren lässt sich auch dadurch vermeiden, dass man an Stelle von Salzsäure mit starken organischen Säuren, Oxalsäure oder Ameisensäure, ansäuert, nur müssen dann noch grössere Mengen organischer Substanz später zerstört werden. Den abfiltrierten Niederschlag wäscht man mit ausgekochtem Wasser aus, löst ihn in Bromsalzsäure und schreitet zur Trennung der Metalle, wobei zu beachten ist, dass sich dem Niederschlage leicht ein Teil der Kieselsäure beimengt, und dass daher jeder Niederschlag vor der Wägung auf Kieselsäure geprüft werden muss. Man benutzt das Finkener'sche Verfahren und trennt in ammoniakalischer weinsaurer Lösung durch tropfenweisen Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser Cu Pb und Bi von As, Sn, Sb und Mo. Die Sulfide löst man in Salpetersäure, scheidet das Pb als Sulfat ab, fällt im Filtrat das Bi mit Ammoniak und endlich das Cu mit Schwefelwasserstoffwasser.

Im Filtrat des Finkener'schen Niederschlages fällt man As, Sb und Mo aus siedender Oxalsäurelösung mit Schwefelwasserstoff und bestimmt im Filtrat das Sn durch Fällung mit Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Lösung. Das As-, Sb- und Mo-sulfid löst man in warmem Schwefelammonium, dem man zweckmässig etwas Ätznatron zusetzt, und zerstört dann die Sulfosalze durch vorsichtigen Zusatz von Wasserstoff-superoxyd in der Wärme. Darauf übersättigt man mit starker Salzsäure und fällt das As mit Schwefelwasserstoff. Zur Trennung von Sb und Mo muss man die Sulfide nochmals ausfällen und dieselben dann in Natriumsulfid lösen. Nun schlägt man das Sb elektrolytisch auf mattierter Platinschale nieder und fällt im Bade das Mo durch vorsichtiges Ansäuern als Sulfid, das in Molybdänsäure übergeführt und als solche zur Wägung gebracht wird. Innerhalb der Schwefelwasserstoffgruppe macht die Bestimmung des Arsens und Molybdäns erhebliche Schwierigkeiten. Man überzeugt sich daher am besten durch einen qualitativen Vorversuch von deren Anwesenheit und bestimmt sie eventuell in gesonderter Einwage. Das Arsen findet man leicht mit Hilfe der Gutzeit'schen Reaktion; seine quantitative Bestimmung wird später beim Phosphor behandelt werden. Zur Auffindung geringer Mengen von Molybdän eignet sich die braune Färbung durch Schwefelammonium in ammoniakalischer Lösung und ferner die karminrote Lösung, die durch Rhodanide bei Gegenwart von Reduktionsmitteln

entsteht und von Äther aufgenommen wird. Hat man sich von der Anwesenheit des Molybdäns überzeugt, so muss man stets die Filtrate der verschiedenen Schwefelwasserstoffniederschläge durch erneutes Einleiten von Schwefelwasserstoff prüfen und eventuell die gesättigte Flüssigkeit in einer Druckflasche erhitzen. Bei Gegenwart von gleichzeitig ausfallenden Sulfiden ist übrigens die Gefahr eines Verlustes nicht besonders gross.

Bei der Bestimmung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe hat es sich als zweckmäßig erwiesen, zunächst die Wolframsäure herauszuschaffen und dann die Weinsäure zu zerstören. Unter den verschiedenen Methoden zur Entfernung der Wolframsäure kann nur die Ausfällung durch Säuren in Betracht kommen. Es liegt zwar auch hier die Gefahr vor, dass die Wolframsäure einen Teil der Verunreinigungen mitreisst, doch kann man eine schleimige Abscheidung der Wolframsäure verhindern und sie als körnige Masse ausfällen, indem man die heisse alkalische oder ammoniakalische Lösung in dünnem Strahl langsam in stark kochende Salzsäure einfliessen lässt. Man dekantiert mehrmals mit heissem salzsäurehaltigem Wasser und kann endlich die abgeschiedene Wolframsäure dadurch prüfen, dass man sie wieder in Ammoniak löst und die Fällung wiederholt. Der durch Eindampfen der vereinigten Filtrate erhaltene Trockenrückstand enthält jetzt die Metalle der Schwefelammoniumgruppe und die Erdalkalien neben etwa noch 1 g Wolframsäure (bei 25 g Einwage) und grossen Mengen von Alkali-, beziehungsweise Ammonsalzen, die zum grössten Teil als weinsaure Salze vorliegen. Zur Zerstörung der Hauptmenge der organischen Substanz glüht man den ganzen Rückstand eventuell portionsweise in einer bedeckten Platinschale, wobei die weinsauren Alkalisalze in Karbonate übergehen. Die Metalle der Schwefelammoniumgruppe und die Erdalkalimetalle gehen in Oxyde, beziehungsweise Karbonate über, unter ihnen auch das Mangan, das durch den entstehenden Kohlenstoff an einer Oxydation zu Manganat verhindert wird. Löst man die Schmelze in Wasser, so geht die Wolframsäure als Natriumwolframat quantitativ in Lösung, und man kann die zurückbleibenden Oxyde und Karbonate in bekannter Weise trennen. Da vorhandenes Aluminium durch die Sodaschmelze in Aluminat verwandelt wird, empfiehlt es sich, das Auslaugen der Wolframsäure in der Wärme unter Einleiten von Kohlensäure vorzunehmen. Der Verfasser hat die Zuverlässigkeit der Methode dadurch bewiesen, dass er zu reiner

Wolframsäure abgewogene Mengen der verschiedenen angeführten Verunreinigungen zusetzte und sie innerhalb der Fehlergrenze zurück bestimmte.

Die Alkalien fehlen in den reineren Handelssorten des Wolframs völlig. Zur Prüfung muss man entweder das Wolfram im Chlorstrom verflüchtigen, oder aber man löst die Wolframsäure unter Druck in Ammoniak, fällt und dekantiert wie oben und dampft die Filtrate in der Platinschale ein.

Ausser dem Wolframmetall kommen noch die Wolframsäure und das Ammoniumwolframat zur Analyse. Bei dem letzteren wurde das Ammoniak durch Destillation bestimmt, die Wolframsäure entweder durch direktes Verglühen oder durch vorheriges Eindampfen mit Salpetersäure. Die erhaltene Wolframsäure wurde jedesmal fein gepulvert und zur Kontrolle nochmals verglüht. Das Wasser muss aus der Differenz berechnet werden.

Das Silizium ist im Wolframmetall sehr häufig als SiO_2 vorhanden. Seine Bestimmung gestaltet sich äusserst einfach: Man führt das Wolfram in Wolframsäure über und kann direkt mit Flusssäure abrauchen. Es empfiehlt sich, hierbei einen möglichst hohen Platintiegel anzuwenden und beim Austreiben der letzten Säurereste den Tiegel sorgfältig bedeckt zu halten, damit kein Verstäuben der Wolframsäure eintreten kann.

Nach der sehr genauen, von Berzelius angegebenen Methode schliesst man die Wolframsäure mit Kaliumbisulfat auf, behandelt nach dem Erkalten mit Wasser und bringt die abgeschiedene Wolframsäure durch Ammoniumkarbonat in Lösung. Die ungelöst bleibende Kieselsäure wird gewogen und mit Flusssäure abgeraucht.

Eine einfache und sehr brauchbare Methode ist die folgende: Eine alkalische Lösung von 5 g Wolframsäure, die man bei hochgeglühter Säure durch Aufschliessen mit Soda herstellt, wird mit 7 ccm der obigen Weinsäurelösung versetzt und mit Ameisensäure oder Oxalsäure angesäuert. Die Lösung wird in einer Platinschale zur Trockne gebracht, einige Stunden bei 120°C . getrocknet und dann mit heissem Wasser wieder aufgenommen. Nach kurzem Digerieren auf dem Wasserbade geht die Wolframsäure in Lösung, während die Kieselsäure zurückbleibt und in üblicher Weise bestimmt wird.

Die Bestimmungsmethoden der Kieselsäure, welche auf der Verflüchtigung des Wolframs, beziehungsweise der Wolframsäure, mit Chlor,

Brom, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform oder Chlorwasserstoff beruhen¹⁾, erfordern eine komplizierte Apparatur und sind auch nur dann zulässig, wenn man sicher ist, dass Kieselsäure und nicht metallisches Silizium vorhanden ist.

Bei der Bestimmung des Phosphors im reinen Wolfram kann man die von F. W. Hinrichsen²⁾ für Wolframstahl angegebene Methode benutzen und in folgender Weise verfahren: Man fällt die alkalische Wolframsäurelösung in der Hitze mit Magnesiamischung nach Jörgensen³⁾, löst das Magnesiumammoniumphosphat in Salpetersäure, gibt etwas Weinsäure hinzu und fällt mit Molybdänsäurelösung nach Finkener.

Wie schon erwähnt, wird das Arsen zweckmäßig in gesonderter Einwage bestimmt. Die geringen im Wolfram sich findenden Arsenmengen werden im obigen Analysengang zu leicht übersehen, weil die Arsensäure mit der Wolframsäure äusserst beständige komplexe Verbindungen bildet. Man kann nun aber Arsen und Phosphor nebeneinander sehr genau bestimmen, wenn man die Methode von Th. Dieckmann und S. Hilpert⁴⁾ hinzunimmt. Nachdem man sich von der Anwesenheit des Arsens durch die Gutzeit'sche Reaktion überzeugt hat, löst man etwa 10 g Wolframsäure in 100 ccm 20-prozentiger Natronlauge und kocht zur Zerstörung des Komplexes eine halbe Stunde. Alsdann fällt man nach Jörgensen mit Magnesiamixtur und lässt die Fällung mindestens 12 Stunden stehen. In dem Niederschlage, dem noch geringe Mengen Wolframsäure anhaften, bestimmt man nunmehr das Arsen nach dem von Dieckmann und Hilpert beschriebenen Destillationsverfahren. Handelt es sich um ganz genaue Ermittlung des Arsengehalts, so kann man das Arsen als Silberarsenat nach dem von E. Schürmann und W. Böttcher⁵⁾ verbesserten Verfahren bestimmen. Die Phosphorbestimmung gestaltet sich bei Gegenwart von Arsen folgendermaßen: Der mit Magnesiamixtur ausgefällte Niederschlag wird mit Bromwasserstoffsäure auf dem Dampfbade abgedampft, wobei sich das gesamte Arsen ohne Anwendung besonderer Reduktionsmittel als Arsentribromid verflüchtigt, während die zurück-

1) Vergl. diese Zeitschrift 48, 189 (1909).

2) Vergl. diese Zeitschrift 50, 296 (1911).

3) Vergl. diese Zeitschrift 45, 273 (1906) und 50, 337, (1911).

4) Vergl. diese Zeitschrift 54, 356 (1915).

5) Vergl. diese Zeitschrift 52, 487 (1913).

bleibende Phosphorsäure aus salpetersaurer Lösung nach Finkener gefällt werden kann.

Den Schwefel im metallischen Wolfram wird man, wenn dieses in feiner Verteilung vorliegt, zweckmäßig auf trockenem Wege bestimmen. Man verbrennt das Metall im Sauerstoffstrom und bedient sich dabei des von E. Müller und B. Diethelm¹⁾ ausgearbeiteten Verfahrens. Das gebildete Schwefeldioxyd, beziehungsweise -trioxyd, bindet man entweder durch Bleisuperoxyd oder, was bei kleineren Mengen den Vorzug verdient, man fängt die übergehenden schwefelhaltigen Gase in Natronlauge und Brom auf. Bei groben, hochgesinterten oder geschmolzenen Stücken ist die Methode nicht anwendbar, und muss man dann das Wolfram nach einem der obigen Verfahren in Lösung bringen. Um geringe Mengen Schwefelsäure in einer Wolframsäurelösung zu bestimmen, fällt P. Nicolardot²⁾ in weinsaurer, mit etwas Salpetersäure versetzter Lösung mit Baryumchlorid. Hierbei wird jedoch bei grösseren Schwefelsäuremengen Baryumwolframat mitgerissen, während kleinere Mengen überhaupt nicht ausfallen. Man kann sich bei kleineren Mengen dadurch helfen, dass man in konzentrierter Lösung arbeitet und ein paar Tropfen Oxalsäurelösung oder Ammoniak zusetzt, die Salpetersäure aber weglässt. Der entstehende Niederschlag von Baryumoxalat, beziehungsweise Baryumwolframat, reisst dann das Baryumsulfat mit nieder. Nach dem Verglühen muss man jedoch das Baryumsulfat mit verdünnter Salzsäure und dann mit Ammoniak oder Natronlauge ausziehen.

Das oben erwähnte Verfahren zur Schwefelbestimmung von Müller und Diethelm ist von diesen in Kombination mit der Bestimmung des Kohlenstoffs angewandt worden. Nach dem Chromschwefelsäureverfahren und dem Wöhler'schen Chlorverfahren fallen die Werte an Kohlenstoff erheblich zu niedrig aus, bei dem letzteren Verfahren hauptsächlich deswegen, weil das Handelsmetall durchgängig noch 1 bis 2 $\frac{0}{10}$ Sauerstoff enthält.

Auch für die Bestimmung des Kohlenstoffs ist das Verfahren von Müller und Diethelm bei kompakten Metallstücken nicht anwendbar. In diesem Falle bedient man sich mit Vorteil der elektrolytischen Methode, wie sie bereits beim Auflösen des Wolframs beschrieben wurde.

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift **52**, 693 (1913).

²⁾ Comptes rendus **144**, 859.

Um Verluste an Kohlenoxyd und Kohlendioxyd zu vermeiden, arbeitet man mit niedriger Stromstärke, so dass sich die Wolframanode ohne Gasentwicklung löst. Auch lässt man hier natürlich das Oxydationsmittel fort, während man als Elektrolyt Ammoniak verwenden kann. Man filtriert nach beendeter Lösung durch Asbest und verbrennt mit Chromschwefelsäure. Die Auflösung des Wolframs dauert nach dieser Methode ziemlich lange, 6 bis 8 Stunden für 5 g. Das Verfahren hat Ähnlichkeit mit dem von W. Weyl¹⁾ zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen. Eine Bestimmung von Wolframkarbid neben freiem Kohlenstoff ist bisher nicht möglich.

Eine Verbesserung der Bestimmung von Schwefel als Baryumsulfat in löslichen Sulfaten bei Gegenwart von Natriumsulfat hat W. A. Turner²⁾ vorgeschlagen. Wenn Baryumsulfat durch Baryumchlorid aus einem Alkalisulfat oder bei Gegenwart von Alkalisalzen gefällt wird, so erhält man bekanntlich einen erheblich verunreinigten Niederschlag. In dem geglühten Baryumsulfat ist sowohl Alkalisulfat als auch Baryumchlorid vorhanden, während Salzsäure und Schwefelsäure sich beim Glühen verflüchtigen. Handelt es sich um die Bestimmung des Baryums, so kann man den geglühten Niederschlag in heisser konzentrierter Schwefelsäure lösen und durch Verdampfen der Schwefelsäure in kristallisierter Form wieder erhalten, worauf sich die Verunreinigungen durch Auswaschen entfernen lassen. Bei der Bestimmung des Sulfations kann das Baryumsulfat natürlich nicht in dieser Weise gereinigt werden; es ist auch kein Verfahren bekannt, nach welchem sich die verschiedenen Fehlerquellen ausschalten lassen. Nach E. T. Allen und J. Johnston³⁾ und nach J. Johnston und L. H. Adams⁴⁾ gelingt es nur durch eine Anzahl von Korrekturen Zahlen zu erhalten, welche genau oder annähernd genau sind.

Turner sucht nun den Fehler zu beseitigen, der durch die vorhandenen Alkalisalze bedingt wird, indem er die letzteren durch eine Vorbehandlung mit Chlorwasserstoffsäure entfernt. Wie aus den mitgeteilten Versuchen hervorgeht, lassen sich auf diesem Wege bei Gegenwart von Natriumsalzen sehr zufriedenstellende Ergebnisse erzielen; sie sind jedoch wahrscheinlich zurückzuführen auf einen Ausgleich zwischen

1) Vergl. diese Zeitschrift 1, 112 und 250 (1862).

2) Zeitschrift f. anorgan. Chemie 88, 424.

3) Vergl. diese Zeitschrift 50, 182 (1911).

4) Vergl. diese Zeitschrift 51, 493 (1912).