



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Wolfram

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

Reaktionen auf trockenem Wege.

Alkalimolybdate (mit oder ohne Soda) geben, auf der Kohle erhitzt, graues Metall und einen weißen Beschlag von MoO_3 .

Phosphorsalzperle: Alle Molybdänverbindungen geben, je nach der Konzentration, in der Oxydationsflamme in der Hitze eine braungelbe bis gelbe Perle, die beim Erkalten gelbgrün und schließlich farblos wird. In der Reduktionsflamme ist die Perle in der Hitze dunkelbraun, in der Kälte grasgrün. Die Boraxperle ist ähnlich, aber nicht so charakteristisch gefärbt.¹⁾

Trennung des Molybdäns von Arsen, Antimon und Zinn.

Diese Metalle fallen beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in saurer Lösung als Sulfide. Man trennt sie von den übrigen Gliedern dieser Gruppe durch Behandeln mit Schwefelammonium, worin sie löslich sind. Säuert man die Schwefelammoniumlösung nach der Filtration mit verd. HCl an, so fallen Molybdän-, Arsen-, Antimon- und Zinnsulfid wieder aus. Dieser Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und dann in kleinen Portionen nach und nach in eine, in einem Nickeltiegel befindliche Schmelze, bestehend aus 10 Teilen Na_2O_2 und 10 Teilen Na_2CO_3 (für je 1 Teil des Sulfidgemisches) eingetragen, 10 Minuten über dem Bunsenbrenner erhitzt und nach dem Erkalten mit kaltem Wasser ausgezogen. In Lösung gehen Natriumarseniat und Natriummolybdat; ungelöst bleiben Natriumantimonat und Zinndioxyd. Man filtriert und wäscht mit $\frac{1}{1}$ n. Natronlauge aus. Die Lösung prüft man auf Arsen, indem man sie mit Salzsäure ansäuert, dann stark ammoniakalisch macht und Magnesiumchlorid zusetzt. Ein weißer kristallinischer Niederschlag zeigt Arsen an. Bei kleinen Mengen Arsen entsteht der Niederschlag erst nach längerem Stehen. Das Filtrat vom Magnesiumammoniumarseniat dampft man auf ein kleines Volum ein, säuert mit Schwefelsäure an, fällt mit Schwefelwasserstoff, filtriert, oxydiert den braunen Niederschlag mit konz. Salpetersäure in einer Porzellanschale, verdampft zur Trockene und prüft den Rückstand mit konz. Schwefelsäure nach S. 531 auf Molybdän.

Prüfung auf Antimon und Zinn. Den in verd. Natronlauge unlöslichen Rückstand behandelt man mit Salzsäure (1:1), bringt die Lösung auf Platinblech und prüft nach S. 466, Tabelle IX, auf Antimon und Zinn.

Wolfram W. At.-Gew. = 184.0.

Ordnungszahl 74; Dichte 19.1; Atomvolumen 9.6; Schmelzpunkt ca. 3300° ; Siedepunkt 4830° (berechnet); Wertigkeit 2, 3, 4, 5 und 6.

Vorkommen: Das Wolfram findet sich nicht sehr häufig in der Natur, doch sind eine Menge gut kristallisierender Wolfram-

¹⁾ O. Lutz, Ztschr. f. analyt. Chem. 47, 1 (1908).

mineralien bekannt, die meistens auf Zinnerzgängen und in den daraus hervorgegangenen aluvialen Seifen vorkommen. In die terragonale Scheelitgruppe gehören der Scheelit, CaWO_4 , Stolzit (Scheelbleispat), PbWO_4 , Reinit, FeWO_4 und Cuproscheelit $(\text{CaCu})\text{WO}_4$, welche mit den Molybdänmineralien Powellit und Wulfenit isomorph sind. Der monokline Wolframit $(\text{MnFe})\text{WO}_4$, das wichtigste Wolframmineral, der meist kleine Mengen Kiesel-, Zinn-, Tantal- und Niobsäure enthält, bildet mit dem Hübnerit, MnWO_4 , und Ferberit, FeWO_4 , ebenfalls eine isomorphe Gruppe.

Das Wolfram zeigt vor allem mit dem Molybdän, seinem Vorgänger in der sechsten Kolonne des periodischen Systems große Ähnlichkeit. So in der leichten Reduzierbarkeit zu tiefgefärbten niedrigeren Oxydationsstufen und in der Neigung zu Bildung von komplexen Säuren.

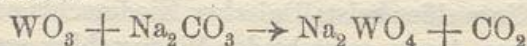
Das Wolfram bildet zwei beständige Oxyde

Wolframtrioxyd und Wolframdioxyd



Das Wolframtrioxyd ist ein Säureanhydrid. Es wird erhalten durch Glühen der hydratischen Wolframsäure und des Ammonium- und Merkurowolframat, ferner durch Oxydation des Dioxyds beim Glühen an der Luft und beim Glühen des Metalls im Sauerstoffstrom.

Das so gewonnene Trioxyd ist ein kanariengelbes Pulver, das sich unter Bildung von Wolframaten in Alkalihydroxyden und auch in Ammoniak löst. Leichter gelingt die Auflösung durch Schmelzen mit Natriumkarbonat:

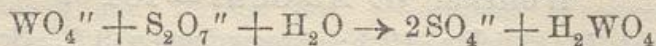


Dabei bildet das normale Wolframtrioxyd durch Verbindung mit dem Trioxyd hochkomplexe Parawolframate.

Auch durch Schmelzen mit Pyrosulfat wird das Trioxyd in Wolframtrioxyd verwandelt:



Behandelt man die Schmelze mit Wasser, so geht in der Regel gar kein Wolfram in Lösung, weil die Schmelze neben dem Kaliumwolframat stets überschüssiges Kaliumpyrosulfat enthält, welches beim Behandeln mit Wasser das Wolframtrioxyd, unter Abscheidung von in Wasser und Säuren unlöslicher Wolframsäure zersetzt



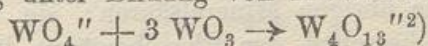
In den Fällen, in denen die Schmelze nicht genügend überschüssiges Kaliumpyrosulfat enthält, um obige Zersetzung herbeizuführen, wird beim Behandeln der Schmelze mit Wasser Wolfram gelöst, aber nie quantitativ. Fügt man dem Wasser etwas Schwefelsäure bei, so wird kein Wolfram gelöst. (Trennung von

Titan.) Setzt man aber dem Wasser Ammonkarbonat zu, so geht alle Wolframsäure in Lösung. (Trennung von Kieselsäure.)

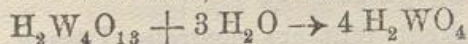
Durch Schmelzen mit Pyrosulfat werden auch die Wolframbronzen, Verbindungen, die aus den Alkaliwolframatn durch teilweise Reduktion in der Hitze erhalten werden.

Durch teilweise Reduktion der Alkaliwolframate in der Hitze erhält man die Wolframbronzen, die alle möglichen Farben zwischen blau und gelb aufweisen und in Säuren vollkommen unlöslich sind. Dieselben lassen sich ohne Verlust an Alkali durch Abrauchen mit Ammoniumbisulfat in lösliches Wolframat überführen.¹⁾

Kocht man Wolframsäure mit Alkaliwolframat, so geht sie allmählich in Lösung unter Bildung von Metawolframat:



Mineralsäuren erzeugen in Lösungen der Metawolframate keine Fällung. Kocht man aber die Lösung anhaltend mit überschüssiger Säure, so geht die lösliche Metawolframsäure nach und nach in die gewöhnliche Wolframsäure über, die dann ausfällt:



Das Wolframdioxyd stellt ein braunes Pulver dar, das leicht durch Reduktion von WO_3 im Wasserstoffstrom bei dunkler Rotglut erhalten werden kann. Es ist pyrophorisch und muß im Wasserstoffstrome abgekühlt werden, ehe es der Luft ausgesetzt werden darf. Durch starkes Glühen im Wasserstoffstrome wird das WO_3 zu grauem, pulverigem, luftbeständigem Metall reduziert. Dieses Verhalten ist wichtig für die quantitative Bestimmung des Wolframs.

Aus dem Metallpulver gepreßte und gesinterte Stäbe gehen beim Erhitzen auf ca. 2500° unter Beibehaltung der ursprünglichen Stab- oder Drahtform in langgestreckte Einkristalle über, die sich infolgedessen bei einer ersten Deformation sehr weich und biegsam erweisen.

Das kompakte Metall ist gegen Königswasser und konzentrierter Salpetersäure sehr beständig. Um es in Lösung zu bringen, oxydiert man zunächst im Sauerstoffstrom zu WO_3 und löst dieses, wie weiter oben angegeben.

Bei dunkler Rotglut reagiert das Metall mit Chlor unter Erglühen und bildet Wolframhexachlorid WCl_6 (Smp. 275° , Sdp. 347°), das ein schwarzviolett, kristallinisches Sublimat bildet. Durch Erhitzen mit Wasserstoff werden Chloride tieferer Wertigkeitsstufen des Wolframs gebildet.

Beim Erhitzen des Metalls mit Kohle oder CO entstehen Carbide des Wolframs von diamantähnlicher Härte.

¹⁾ Vgl. O. Brunner, Diss., Zürich 1903.

²⁾ Über die Zusammensetzung der Metawolframsäure vgl. H. Copaux, Ztschr. f. anorg. Chem. 74, 363 (1912).

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Natriumwolframat.

1. Mineralsäuren HNO_3 , HClO_4 , weniger gut HCl u. H_2SO_4 , erzeugen in der Kälte eine weiße, amorphe Fällung von wasserhaltiger Wolframsäure. Weinsäure verhindert die Fällung.

Das Auswaschen von gefällter Wolframsäure muß stets mit säure- oder salzhaltigem Wasser geschehen, weil die Säure sonst vom reinen Wasser peptisiert wird und dann kolloidal durchs Filter geht.

2. Phosphorsäure verhält sich den Alkaliwolframat gegenüber anders wie die übrigen Mineralsäuren; sie erzeugt eine weiße Fällung, die im Überschuß der Phosphorsäure löslich ist, weil sie mit dem Alkaliwolframat leicht lösliche Salze der komplexen Phosphorwolframsäure bildet, z. B. $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{WO}_3$, mit welcher die gleichen Fällungsreaktionen ausführbar sind wie mit der analogen Phosphormolybdänsäure (vgl. S. 531).

3. Merkuronitrat fällt aus neutraler Lösung weißes Merkurowolframat.

4. Bleiacetat fällt aus neutraler Lösung weißes Blei wolframat.

5. H_2S erzeugt in saurer Lösung keine Fällung.

6. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ erzeugt in Alkaliwolframat keine Fällung, es entstehen Sulfowolframate WS_4'' ; säuert man aber die Lösung an, so fällt hellbraunes Wolframtrisulfid WS_3 , mit Wasser kolloidale Lösungen liefernd, in Salzlösungen ganz unlöslich. In $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ löst sich das WS_3 leicht wieder auf, unter Bildung von WS_4'' .

7. SnCl_2 erzeugt zuerst eine gelbe Färbung, fügt man HCl hinzu und erwärmt, so wird die Fällung sehr schön blau. Dies ist eine der empfindlichsten Reaktionen auf Wolframsäure.

8. Zinn. Reduziert man Kaliumwolframat mit Salzsäure und Zinn bei ca. 50°C , bis die Färbung von Blau durch Violett, Rotbraun nach Dunkelgelbgrün übergegangen ist und sättigt dann mit Chlorwasserstoffgas, so kristallisiert ein gelbbraunes Salz, $(\text{W}_2\text{Cl}_9)\text{K}_3$, mit dreiwertigem Wolfram. Das analoge Rb-Salz ist grüngelb, das Cs-Salz gelb gefärbt.

9. Zink. Versetzt man die Lösung eines Alkaliwolframats mit HCl und Zink, so wird die durch die Salzsäure gefällte Wolframsäure bald prächtig blau gefärbt. Die blaue Farbe rührt von der Bildung des Zwischenoxyds, W_2O_5 , her.¹⁾

¹⁾ In starker Salzsäure löst sich der zuerst gebildete Niederschlag wieder auf. Die Reduktion mit Zink geht dann weiter, indem die Lösung erst blau, dann grün und schließlich braun wird.

Reaktionen auf trockenem Wege.

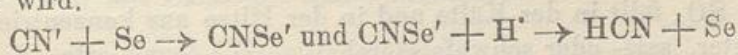
Die Phosphorsalzperle ist in der Oxydationsflamme farblos, in der Reduktionsflamme blau und wird auf Zusatz von wenig FeSO_4 blutrot.

Selen Se. At.-Gew. = 79.2.

Ordnungszahl 34; Siedepunkt 688° , Wertigkeit 2, 4 und 6.

Allotrope Modifikationen	metallisch grau, hexag.	rot	amorph glasig
Dichte	4.80	4.47	4.28
Atomvolumen	16.51	17.7	18.50
Schmelzpunkt	220.2°	144° (unstabil)	über 80° metall. Form

Vorkommen: Obwohl das Selen ziemlich verbreitet in der Natur vorkommt, so findet es sich doch nur in kleinen Mengen hauptsächlich als isomorpher Vertreter des Schwefels in den Sulfiden des Bleies, Kupfers, Silbers und Quecksilbers, als Clausthalit (PbSe), Berzelianit ($[\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Ti}]_2\text{Se}$), Naumannit ($[\text{Ag}_2, \text{Pb}]_2\text{Se}$), Tiemannit (HgSe), Lerbachit ($[\text{Pb}, \text{Hg}]_2\text{Se}$), Onofrit ($\text{Hg}[\text{SeS}]$), Eukairit ($[\text{Ag}, \text{Cu}]_2\text{Se}$). Ferner findet es sich in sehr kleinen Mengen in manchen Pyriten und Kupferkiesen und gerade diese äußerst selenarmen Mineralien liefern fast alles Selen des Handels. Durch Rösten dieser Erze geht bei der Schwefelsäurereaktion fast alles Selen in die Bleikammer über und setzt sich dort als Schlamm ab, aus welchem das Selen durch Extraktion mit Cyankaliumlösung und Fällung mit Salzsäure gewonnen wird.



Das Selen existiert in zwei allotropischen Modifikationen. Die in Schwefelkohlenstoff lösliche Modifikation erhält man durch Reduktion der selenigen Säure in der Kälte mit Schwefeldioxyd usw. als ziegelrotes Pulver. Durch längeres Erhitzen des roten Selens in heißem Wasser geht es in die schwarze, in Schwefelkohlenstoff unlösliche Modifikation über.

Beim Erhitzen an der Luft brennt Selen mit bläulicher Flamme, unter Verbreitung eines Geruches nach faulem Rettich, zu Selendioxyd SeO_2 , einem weißen, kristallinen Körper, der im Sauerstoffstrom sublimiert werden kann. Das Selen bildet ein Oxyd: SeO_2 , das Selenigesäureanhydrid und zwei Säuren: Die selenige Säure H_2SeO_3 und die Selensäure H_2SeO_4 .

Die selenige Säure H_2SeO_3 wird durch Oxydation von Selen mit