

wasserfreiem Natriumkarbonat im Platintiegel aufgeschlossen. Alsdann laugt man die Schmelze mit warmem Wasser aus, filtriert das ungelöst gebliebene Eisenoxyd ab und wäscht es mit stark verdünnter Sodalösung aus (verwendet man reines Wasser zum Auswaschen, so tritt gegen Schluß leicht Durchlaufen des Eisenoxydes ein).

Das Filtrat enthält nun alles Wolfram als Natriumwolframat neben mehr oder weniger Chromat, das aus dem der Rohwolframsäure beigemengten Chromoxyd entstanden ist. Bei dem weiteren Gang der Analyse ist der Chromatgehalt der Lösung zu berücksichtigen, durch den — namentlich bei Anwesenheit etwas erheblicher Mengen — Fehler bei der Wolframbestimmung veranlaßt werden können.

Um diese Fehler zu vermeiden, bieten sich — wie aus den im Abschnitt I unter 4 und 5 gemachten Angaben hervorgeht — zwei Wege.

a) Man versetzt die Wolframat und Chromat neben überschüssigem Natriumkarbonat enthaltende Lösung der Schmelze mit Methylorange als Indikator, darauf mit Salzsäure bis zur saueren Reaktion und erhitzt ein bis zwei Minuten zum Sieden, um die Wolframsäure in Metawolframsäure überzuführen; nach erfolgter Abkühlung der Flüssigkeit wird die Chromsäure durch Schwefligsäure (oder NaHSO_3 und wenig HCl) reduziert; nunmehr findet durch überschüssige Benzidinlösung eine quantitative Fällung der Wolframsäure statt. Da sich durch Oxydation der Schwefligsäure Schwefelsäure bildet, so kann ein weiterer Zusatz von Schwefelsäure fortfallen,* vorausgesetzt, daß nicht nur Spuren von Chromsäure in der Lösung vorliegen. Das durch Veraschen des Benzidinwolframats im Platintiegel erhaltene Wolframtrioxyd ist bei Innehaltung der beschriebenen Versuchsbedingungen gelb gefärbt und enthält kein Chromoxyd oder doch nur so minimale Mengen, daß das Resultat dadurch nicht beeinflußt wird.

b) Statt den unter a) beschriebenen Weg einzuschlagen, kann man auch die Wolframsäurefällung direkt in der angesäuerten Lösung der Schmelze vornehmen, wenn man durch Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat ($\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$, HCl) die oxydierende Einwirkung der Chromsäure auf die Benzidinverbindungen verhindert.

Will man diesen etwas einfacheren Weg einschlagen, der namentlich bei Anwesenheit kleinerer Chromatmengen empfehlenswert ist, so verfährt man wie folgt.

Die Lösung der Sodaschmelze wird mit Methylorange und tropfenweise mit Salzsäure ver-

* Bei Anwesenheit von Schwefelsäure fällt kristallinisches, unlösliches Benzidinsulfat aus, welches sich dem Wolframniederschlag beimischt und denselben dadurch gut filtrierbar macht.

setzt bis der letzte Tropfen Rotfärbung erzeugt; alsdann fügt man 8 bis 10 ccm $\frac{1}{10}$ Norm. Schwefelsäure sowie eine Lösung von ungefähr 0,4 g $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$, HCl hinzu, schüttelt schnell um und fällt sofort mit Benzidinlösung.*

Sowohl unter a) als auch unter b) ist unbedingt ein reichlicher Ueberschuß an Benzidinlösung zu verwenden. Vor dem Abfiltrieren muß der Niederschlag von Benzidinwolframat etwa 20 Minuten in der Kälte gestanden haben; zum Auswaschen dient — wie auch bei der ersten Fällung — verdünnte Benzidinlösung; das Veraschen des Niederschlags erfolgt im Platintiegel.

IV. Daß man unter Beachtung der vorstehend im Abschnitte III beschriebenen Vorsichtsmaßregeln durchaus brauchbare, unter sich gut übereinstimmende Werte für den Wolframgehalt bei der Analyse von Chromwolframstählen erzielt, beweist die weiter unten folgende tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse, welche bei vier verschiedenen Proben von Chromwolframstählen erhalten wurden, deren Chromgehalt bereits früher von mir ermittelt worden war (vergl. die Arbeit „Ueber die Chrombestimmung im Stahl, insbesondere bei Anwesenheit von Wolfram“, diese Zeitschrift 1907 S. 1251).

Die Wolframgehalte der betreffenden Proben, die ich der Firma Gebr. Böhler & Co., Akt.-Ges. verdanke, waren mir seinerzeit nicht mitgeteilt worden; daher führte ich bereits damals Wolframbestimmungen nach dem Benzidinverfahren aus, ohne auf den Chromgehalt des Materials Rücksicht zu nehmen** (im Frühjahr 1907 war mir noch nicht bekannt, daß die Wolframbestimmung durch einen Chromgehalt eventuell beeinflußt werden konnte).

Da es mir damals nur auf die möglichst genaue Ermittlung des Chromgehaltes ankam, die Wolframbestimmungen dagegen nur ausgeführt wurden, um annähernd über den Wolframgehalt der Proben orientiert zu sein, so wurde seinerzeit eine besondere Sorgfalt auf die Durchführung der betreffenden Wolframbestimmungen nicht verwendet.

Nach den damals gefundenen Werten für den Wolframgehalt angeordnet enthielten die Proben (vergl. a. a. O.):

Nr. 1. . .	4,08 % Wolfram (neben 0,47 % Cr)
„ 3. . .	10,41 „ „ („ 4,18 „ „)
„ 4. . .	19,08 „ „ („ 4,90 „ „)
„ 5. . .	25,00 „ „ („ 5,26 „ „)

* Es ist wesentlich nach Zusatz des Hydroxylaminchlorhydrats zu der vorher angesäuerten Lösung die Fällung mit Benzidin sofort, ohne jede Unterbrechung vorzunehmen, um eine Reduktion von CrO_3 zu Chromsalz durch die Hydroxylaminverbindung möglichst zu vermeiden.

** Operiert wurde dabei in gleicher Weise, wie bei der bereits 1906 beschriebenen Wolframbestimmung in einem Chromwolframstahl mit über 4,2 % Chrom; vergl. diese Zeitschr. 1906 Nr. 24 S. 1491.