

Gliederung	Seite
1. Einleitung.....	3
2. Das Erz.....	4
2.1 Demo 1: Scheelit im UV-Licht.....	5
2.2 Versuch 1: Aufschluss des Scheelits.....	5
2.3 Versuch 2: Scheele-Nachweis.....	7
3. Das Reinmetall.....	8
3.1 Versuch 3: Gewinnung des reinen Metalls.....	9
4. Verbindungen und deren Verwendung.....	11
4.1 Versuch 4: Oxidation des Wolframs.....	13
4.2 Versuch 5: Wolframsulfid.....	14
4.3 Demo 2: Wolframcarbid.....	15
4.4 Demo 3: Natriumpolywolframat.....	17
4.5 Versuch 6: Wolframbronzen.....	18
5. Die Glühbirne.....	21
5.1 Versuch 7: Die Glühbirne.....	23
5.2 Versuch 8: Wolframnachweis.....	24
6. Schulische Relevanz.....	26
7. Literatur.....	29

1. Einleitung

Wolfram ist ein selten erwähntes Metall in der Schule. Außer Informationen über Glühwendel für Glühbirnen und der Einsatz von Wolfram bei der Herstellung von besonders harten Stählen, findet man nicht viel in der Literatur darüber. Ich möchte mit meinem Experimentalvortrag überprüfen, ob es sich lohnt das Thema Wolfram auch im Schulalltag Verwendung finden zu lassen. Ein Vorteil hat Wolfram schon zu Beginn: Es liegt nahe an der Lebenswelt der Schüler. Damit meine ich die Verwendung des Metalls in Glühlampen, Energiesparlampen, Kugelschreiberkugeln, Werkzeugen, Handyteilen, Schweißelektroden und in der Herstellung von Hartmetall, einem Verbundwerkstoff aus Wolframcarbid WC und Cobalt.

In meinem Vortrag werde ich auf das Erz, aus dem Wolfram gewonnen wird, eingehen, auf das Reinform an sich und als letztes die verschiedenen Wolframverbindungen beleuchten.

Als erstes möchte ich einen kleinen Überblick über Wolfram geben.

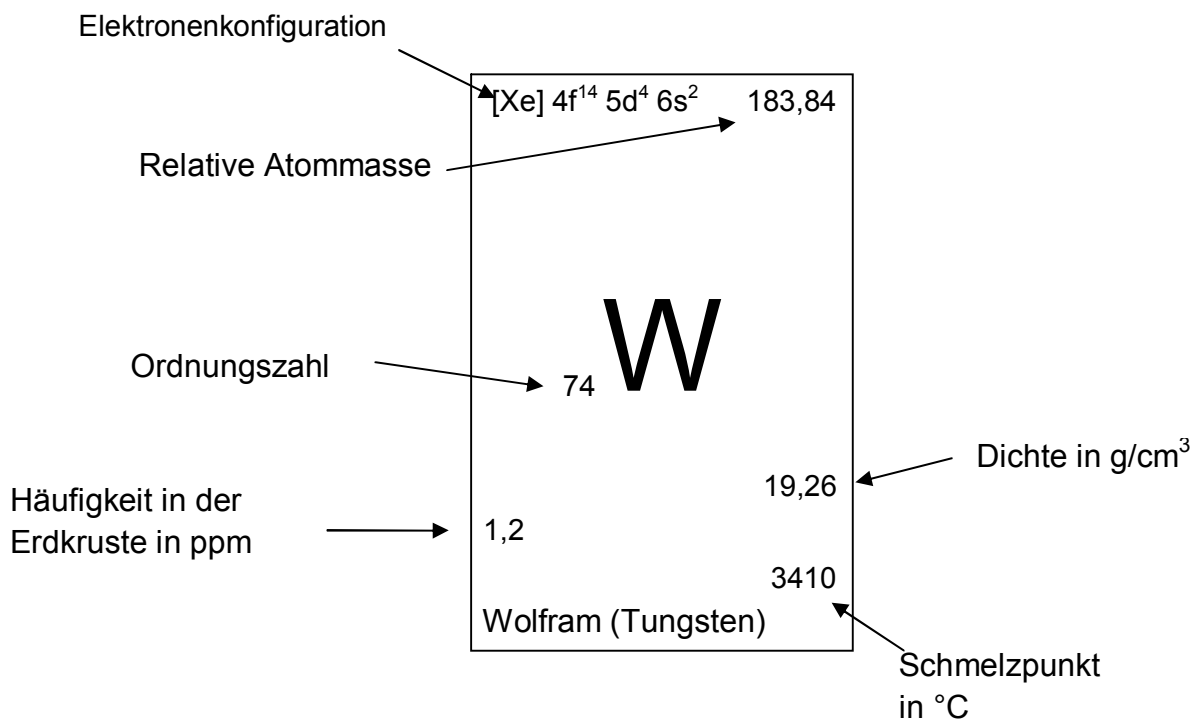
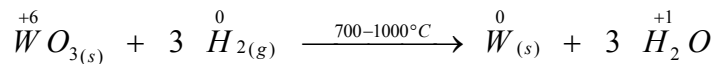


Abb.1: Wolfram im Periodensystem

Wolfram steht in der 6. Gruppe des Periodensystems mit Chrom und Molybdän als Gruppenmitglieder. Es ist ein spezifisch schweres Metall und besitzt mit 3410 °C den höchsten Schmelzpunkt aller Metalle. Die maximale und stabilste Oxidationszahl ist +6. Wolfram bildet zahlreiche komplizierte Polyanionen, die meist oktaedrisch koordiniert sind. Die Oxidationszahl +2 kommt beim Wolfram nur in Clusterverbindungen vor, die durch Metall-Metall-Bindungen stabilisiert sind.

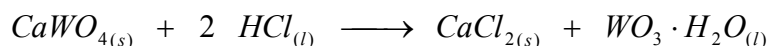
Das Metall ist silber-weiß glänzend und nur in reinem Zustand gut dehn- und verformbar. In Verbindungen ist es eher spröde. Es kommt als Wolframit (Mn, Fe)WO₄ und als Scheelit CaWO₄ vor. Gewonnen wird es durch Reduktion von Wolfram(VI)-oxid mit Wasserstoff.



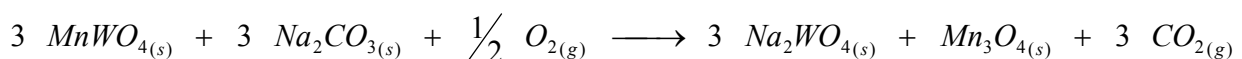
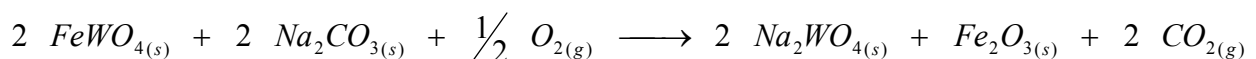
Zur Herstellung von Wolfram(IV)-oxid gibt es verschiedene Erzaufschlussmethoden. Zum Beispiel kann der Scheelit mit konzentrierter Salzsäure aufgeschlossen werden. (vgl. RIEDEL 2004, S.785 ff.)

2. Das Erz

Das Erz kann durch verschiedene Aufschlussmethoden in löslichere Verbindungen überführt werden. Wie oben schon erwähnt wird Scheelit mit konzentrierter Salzsäure zu Wolfram(VI)-oxid umgesetzt.



Wolframit hingegen wird bei 800-900°C mit Natriumcarbonat unter Luftzutritt zur Reaktion gebracht, wobei das entstehende Natriumwolframat herausgelöst werden kann, welches wiederum mit konzentrierter Salzsäure als Wolfram(VI)-oxidhydrat ausfällt und dieses dann in Wolfram(VI)-oxid überführt wird.



2.1 Demonstration 1: Scheelit im UV-Licht

Materialien: Scheelit, UV-Lampe

Durchführung: Der Scheelit wird in einer dunklen Umgebung unter eine UV-Lampe gebracht und die wird angestellt.

Beobachtung: Der Scheelitkristall zeigt eine blaue Fluoreszenz.

Entsorgung: Der Scheelit wird aufbewahrt.

Erklärung: Der Scheelit weist neben seiner großen Dichte auch eine Fluoreszenz auf. Die Fluoreszenz ist eine Strahlung ohne chemische Auswirkung. Licht wird unter Anregung eines höherenergetischen Molekülzustandes absorbiert und durch spontane Emission gelangt das Molekül wieder in den Grundzustand zurück. Die beobachtete Emissionsbande ist nicht gleich der Absorptionsbande, sondern zur längeren Wellenlänge verschoben. Die Fluoreszenz verbleibt nur sehr kurz. Dies bedeutet, dass das Leuchten für das bloße Auge nur so lange besteht, wie auch die Strahlungsquelle, hier die UV-Lampe, leuchtet (vgl. BARROW & HERZOG, 1983).

Der Scheelit, auch Schwerstein genannt, wurde nach Carl Wilhelm Scheele (1742-1786) benannt, der sich mit Analysen von Mineralien beschäftigte. Er war an der Erforschung mehrerer Elemente beteiligt, wie zum Beispiel Chlor, Stickstoff, Barium, Molybdäns und Wolfram.

2.2 Versuch 1: Aufschluss des Scheelits

Materialien: Schwerschmelzbares Reagenzglas, Reagenzglasklammer, Spatel, Mörser mit Pistill, Bunsenbrenner, Dreifuß mit Drahtnetz, Becherglas (200 mL), Trichter mit Faltenfilter

Chemikalien: Natriumcarbonat Na_2CO_3 R 36, S 22-26



Xi

Kaliumcarbonat K_2CO_3 R 36/37/38, S 22-26



Xi

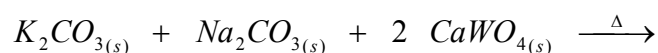
Scheelitkonzentrat

Durchführung: Ein Becherglas wird etwa halb mit destilliertem Wasser gefüllt und letzteres bis zur Siede erhitzt. Das Scheelitkonzentrat, Kalium- und Natriumcarbonat werden in einem Verhältnis von 1:3 eingewogen. Zum Beispiel in den Mengen von 1 g Scheelitkonzentrat, 1,2 g Kaliumcarbonat und 1,8 g Natriumcarbonat. Das Gemisch wird in einem Mörser ordentlich vermischt und etwa 2 cm hoch in ein Reagenzglas gefüllt. Anschließend wird der Inhalt des Reagenzglases so lange im Bunsenbrenner erhitzt, bis sich eine klare Schmelze bildet. Das noch heiße Reagenzglas wird in das Becherglas mit dem siedenden Wasser gestellt. Dort verbleibt das Reagenzglas noch etwa 5 Minuten unter weiterer Hitze. Anschließend wird der Niederschlag abfiltriert und die Lösung für den Versuch 2 aufbewahrt.

Beobachtung: Das grauweiße Gemenge ballt sich am Beginn des Erhitzens zusammen und vom Reagenzglasboden aus bildet sich nach etwa 3 Minuten eine dünne flüssige Schmelze. Das Reagenzglas mit der heißen Schmelze zerspringt im kochenden Wasser, welches nach und nach trüb wird. Der Niederschlag setzt sich am Boden ab. Die Lösung ist nach der Filtration klar.

Entsorgung: Der benutzte Filter sollte trocken in die Feststofftonne gegeben werden. Die entstandenen Lösungen, solange sie nicht aufbewahrt werden, werden neutral in den Behälter für Schwermetallabfälle entsorgt.





Erklärung: Scheelitkonzentrat besteht aus Calciumwolframat, welches schwerlöslich ist. Mit Kalium- und Natriumcarbonat und unter der Einwirkung von Hitze entsteht in einem Aufschluss aus dem Calciumwolframat lösliches Kalium- und Natriumwolframat, sowie Calciumcarbonat.



Dieses Aufschlussverfahren war zu Zeiten Scheeles ein gängiges Verfahren um schwerlösliche Verbindungen in lösliche Stoffe zu überführen. Der Schmelzkuchen kann in Wasser gelöst werden, so wie es im Versuch passiert ist. Das lösliche Natrium- bzw. Kaliumwolframat wird so abgetrennt. Die Filtration trennt vor allem unlösliche Silikate, Fluoride und Phosphate, sowie den entstandenen Kalk ab.

2.3 Versuch 2: Scheele-Nachweis

Materialien: Becherglas (100 mL), Spatel, pH-Papier

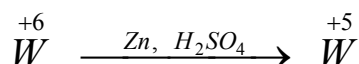
Chemikalien: Schwefelsäure	H_2SO_4	w = 20 %	R 35, S26-30-45		C
Zinkpulver	Zn		R 15-17-50/53, S 43-46-60-61	 	F N
Natriumwolframatlösung (Versuch 1)	Na_2WO_4		R 22, S 22		Xn

Durchführung: Das Becherglas wird etwa 1 cm hoch mit der klaren Natriumwolframatlösung befüllt. Mit Schwefelsäure wird langsam auf pH = 3 eingestellt. Die Überprüfung erfolgt mit dem pH-Papier. Dabei sollte sich kein Niederschlag bilden. Anschließend wird die Lösung mit wenig Zinkpulver versetzt.

Beobachtung: Die klare Lösung wird beim Ansäuern mit der Schwefelsäure, nach jeder Zugabe der Säure, trüb. Durch leichtes Schwenken verschwindet diese Trübung wieder. Nach Zugabe von Zink entsteht in der Lösung eine tiefblaue Färbung

Entsorgung: Alle entstandenen Lösungen werden neutral in den Behälter für Schwermetallabfälle gegeben.

Erklärung: Das Reduktionsmittel Zink reduziert das sechswertige Wolfram zum fünfwertigen, welches eine charakteristische Blaufärbung aufweist.

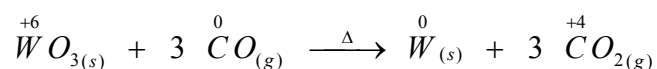
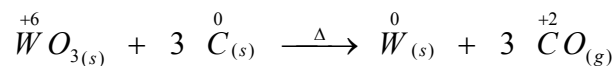


Die treibende Kraft der Reaktion ist das starke Reduktionsmittel Zink, das in Abhängigkeit des pH-Wertes reduziert. Es können aber auch andere Reduktionsmittel, wie Eisen, Magnesium oder Aluminium, verwendet werden. Die blaue Farbe lässt sich an Hand der Wolframbronzen erklären, da diese hier gebildet wurden. (Zur Erklärung der Bronzen siehe Versuch 6.)

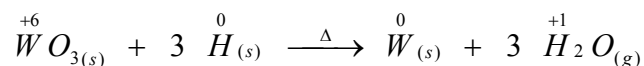
(vgl. SCHALKO ET AL. 2006, S.22-28)

3. Das Reinmetall

Die Gewinnung des reinen Metalls kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Meist wird es durch Reduktion von Wolfram(VI)-oxid gewonnen, wobei verschiedene Reduktionsmittel eingesetzt werden können. Historisch gesehen kann das Reduktionsmittel Kohlenstoff sein. Dies war bis zum Beginn des 20. Jahrhunderts die industrielle Weise zur Wolframdarstellung. Dabei entsteht das Wolframmetallpulver und teilweise auch Wolframcarbide, wenn zu lange geglüht bzw. die Ausgangsstoffe nicht stöchiometrisch eingesetzt werden. Bei der Reduktion sind mindestens 1000 °C notwendig. Dabei entsteht vor allem Kohlenstoffmonoxid (Boudouard-Gleichgewicht). Als Nachweis für den tatsächlichen Beweis, dass es sich um Wolframmetall handelt, dient zum einen die Bestimmung der Dichte, zum anderen die Re-Oxidation des Metallpulvers mit gleichzeitiger Messung der Massezunahme und der Nachweis über „Wolfram-Blau“ (vgl. Versuch 2).



Ab 1903 wurde ein Wolframmetall von hoher Reinheit erforderlich, da es zu einer verstärkten Verwendung in der Lampenindustrie kam. Das Reduktionsmittel Kohlenstoff wurde hierbei durch Wasserstoff ersetzt. Das dabei entstehende Wasser kann während des Versuches direkt beobachtet werden.



Im Labor erfolgt die Reduktion mit Metallen die eine höhere Affinität zum Sauerstoff haben als Wolfram. Hierzu zählen Zink und Magnesium. Letzteres wurde im Versuch 3 verwendet.

3.1 Versuch 3: Gewinnung des reinen Metalls

Materialien: Bunsenbrenner, Reagenzglas, Reagenzglasklammer, Waage, Mörser mit Pistill

Chemikalien: Wolfram(VI)-oxid WO_3 R 22



Xn

Magnesium Mg R 15-17, S 7/8-43



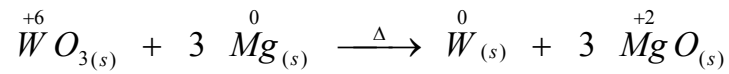
F

Durchführung: Wolfram (VI)-oxid und Magnesium werden im stöchiometrischen Verhältnis eingewogen und in einem Mörser gut vermischt. Die Einwaage betrug bei diesem Versuch 2,31 g Wolfram(VI)-oxid und 0,73 g Magnesium. Von dem Gemisch wird eine **linsengroße** Menge in ein Reagenzglas gegeben. Anschließend wird das Reagenzglas kurz in die Bunsenbrennerflamme gehalten.

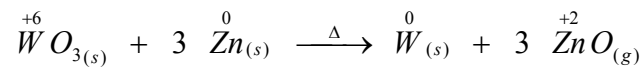
Beobachtung: Das weiße Gemisch glüht nach kurzem Reinhalten in die Bunsenbrenner rot auf. Dies bleibt etwa 30 Sekunden bestehen. Nach Beendigung der Reaktion kann man einen silbernen Metallspiegel in dem Reagenzglas ausmachen. Die Reaktion verläuft sehr heftig, deshalb sollte die Menge des Gemisches gering gehalten werden.

Entsorgung: Die Feststoffe werden kalt in der Feststofftonne entsorgt.

Erklärung: Bei der Reaktion von Wolfram(VI)-oxid und Magnesium entsteht in stöchiometrischen Verhältnissen, Wolframmetallpulver und Magnesiumoxid.



Das Magnesium hat eine höhere Affinität zum Sauerstoff als das Wolfram. Die Reaktion verläuft sehr heftig, da Magnesium sehr leicht Sauerstoff aufnimmt. Die treibende Kraft dieser Reaktion ist die freie Reaktionsenthalpie der Magnesiumoxidbildung, wobei zu Anfang Energie aus der Umgebung zugeführt werden muss. Ähnlich verläuft diese Reaktion auch mit Zinkpulver. Hierbei entsteht Wolframmetallpulver und Zinkoxid.



(vgl. SCHALKO ET AL. 2006, S.13-15)

4. Verbindungen und deren Verwendung

Wolframmetall reagiert mit verschiedenen Reaktionspartnern zu sehr interessanten Verbindungen, die als Überblick in folgender Graphik zusammengefasst sind.



Abb. 2: Wolfram und seine Verbindungen (vgl. SCHALCO ET AL. 2006, S. 16)

Aus dem grauen und spröden Metallpulver entstehen Verbindungen die schmierig, staubartig oder sehr hart sind. Andere Verbindungen weisen interessante Färbungen auf.

Der weltweite Bedarf an Wolfram beträgt etwa 60.000 Jahrestonnen, wobei der größte Teil für die Herstellung von Hartmetall verwendet wird. Weitere 20 % werden für Wolframstahl gebraucht, 10 % für das reine Wolframmetall und Legierungen und 5 % des weltweiten Bedarfs liegt bei Chemikalien.

Experimentalvortrag - Wolfram

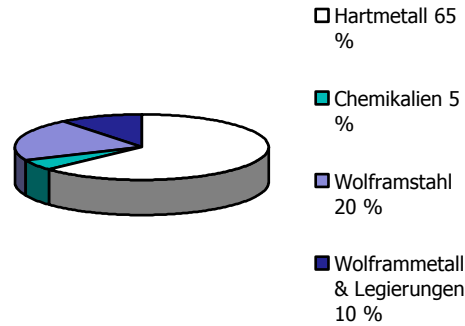


Abb. 3: Verwendung

Der Werkstoff Hartmetall, auch WIDIA (wie Diamant) genannt, besteht aus feinsten Carbidteilchen, die in einer Cobalt oder Nickellegierungsmatrix vorliegen. Seine einzigartige Zähigkeit und Härte lässt in der Industrie und im Alltag viele Anwendungsmöglichkeiten erwarten. Es dient zur Bearbeitung von Stahl, Gusseisen, Aluminium bzw. Titan und zur Formgebung von Holz oder Kunststoffen. Im alltäglichen Leben findet sich Hartmetall in Wandbohrern, Fliesenschneidern, in Kugelschreibern, in Zahnarztbohrern und für Straßenbauarbeiten, wie im Tunnel- oder U-Bahnbau wieder. Die Beleuchtungsindustrie, das heißt die Herstellung von Glühbirnen, macht nur etwa 4 % des Bedarfs an Wolfram aus. Hochfeste Stähle werden für Konstruktionsteile, Werkzeuge, Turbinenschrauben und vieles mehr gebraucht. Wolfram findet sich sogar im Schmuck wieder. Im Internet lässt sich sogar eine Seite finden die Wolframcarbidgehäuse verkauft.

Neueste Anwendungen liegen in dem Bereich „intelligente Fenster“. Diese Fenster verdunkeln sich bei einem gewissen Grad an Sonneneinstrahlung selbst. Das Prinzip dieser Fenster beruht auf dem elektrochromen Effekt, der erstmals bei der Blaufärbung von Wolframtrioxid entdeckt wurde. Später wurden noch viele andere Materialien entdeckt, die diesen Effekt aufweisen. Das Fenster wird automatisch eingefärbt. Hierzu wird eine elektrochemische Zelle gebaut, die das elektrochrome Material in Form einer dünnen Schicht, welche gleichzeitig als Elektrode dient, enthält. Durch Anlegen einer Spannung ändert sich der Transmissionsgrad dieser Schicht. Aus dem Wolframtrioxid (farblos in der Schicht) wird eine Wolframbronze (blaue Färbung). Hierzu werden durch das Anlegen der Spannung gleichzeitig Ionen und Elektronen in das Kristallgitter des Metalloxids eingelagert und es kommt zu stabilen Charge-Transfer-Verbindungen. Wolframtrioxid gehört zu den kathodisch färbenden Metalloxiden, da die Reduktion die Färbung verursacht (vgl. RUEFF, 2007).

4.1 Versuch 4: Oxidation des Wolframs

Materialien: Porzellantiegel, Dreifuß mit Drahtnetz, Bunsenbrenner, Spatel, Tiegelzange

Chemikalien: Wolframmetallpulver W R 11, S 43



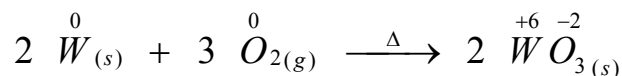
F

Durchführung: Wenig Metallpulver wird mit einem Spatel in den Porzellantiegel gegeben. Der Porzellantiegel wird mit dem Bunsenbrenner von unten erhitzt, bis sich ein gelb-blaues Pulver gebildet hat.

Beobachtung: Das Wolframmetallpulver hat eine silbern metallische Farbe. Während des Erhitzens wechselt die Farbe auf gelb-blau. Sobald die Bunsenbrennerflamme von dem Tiegel entfernt wird und das Pulver sich abkühlt, ändert sich die Farbe von blau über grün bis gelb.

Entsorgung: Das entstandene Pulver kann abgekühlt in der Feststofftonne entsorgt werden.

Erklärung: Wird Wolframmetallpulver unter hoher Temperatur mit dem Luftsauerstoff zur Reaktion gebracht, entsteht das gelbe Wolframoxid. Die hohen Temperaturen sind notwendig, da sich bei unter 400 °C nur eine dünne Passivschicht bildet und keine tatsächliche Umsetzung stattfindet.





Der Versuch eignet sich besonders gut zur quantitativen Ermittlung der Umsetzung der Stoffe und kann als Beispiel für das Gesetz der konstanten Proportionen dienen, da das Wolfram im Gegensatz zu den meisten anderen Metallen vollständig zu Wolfram(VI)-oxid oxidiert wird. Dies kommt durch die nicht stattfindende Passivierung der Wolframmetalloberfläche bei hoher Temperatur.

(vgl. SCHALKO ET AL. 2006, S. 27-28)

4.2 Versuch 5: Wolframsulfid

Materialien: Reagenzglas, Reagenzglasklammer, Waage, Spatel, Mörser mit Pistill, Bunsenbrenner, Glaswolle, Aktivkohle gekörnt, Papier

Chemikalien: Wolframmetallpulver	W	R 11, S 43	 F
Schwefelpulver	S	R 38, S 48	 Xi

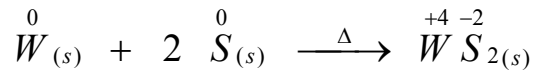
Durchführung: Es werden 1,83 g Wolfram und 0,64 g Schwefel eingewogen und in einem Mörser innig miteinander vermischt. Diese Mischung wird nun in ein Reagenzglas gegeben und weiterhin mit etwas Schwefelpulver überschichtet. Das Reagenzglas wird mit einer Schicht aus Glaswolle, dann Aktivkohle und dann wieder Glaswolle verschlossen. Dies dient als Geruchsabsorber. Der Inhalt des Reagenzglases wird nun kurz in die Bunsenbrennerflamme gehalten, bis die Reaktion einsetzt. Das Reagenzglas ist dann sofort aus der Flamme zu nehmen. Nach dem Abkühlen wird ein wenig der entstandenen Substanz auf ein Papier gegeben und dort verrieben.

Beobachtung: Während des Erhitzens steigen gelbe Dämpfe auf. Die Reaktion setzt nach etwa 5 Sekunden spontan ein und es bildet sich eine rotglühende Schmelze, die noch etwa 10-20 Sekunden weiter reagiert. Das entstandene Pulver ist grau und bildet auf dem Papier eine schmierige Schicht.

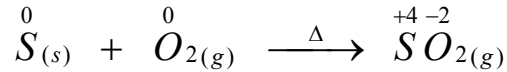
Entsorgung: Der entstandene Feststoff kann in die Feststofftonne gegeben werden.

Erklärung: Bei der exothermen Reaktion von Wolfram und Schwefelpulver entsteht Wolfram(IV)-sulfid. Die gesamte Reaktion verläuft nach einer Initialzündung bis zur vollständigen Umsetzung allein. Die entstehende Energie, bei dieser heftigen Reaktion, wird in Form von Wärme und Licht freigesetzt. Wolframdisulfid ist ein weiches, äußerst schmieriges graues Pulver.

Experimentalvortrag - Wolfram



Als Nebenreaktion entsteht Schwefeldioxid, das ein gelbes und giftiges Gas ist. Deshalb sollte der Versuch nur mit einem Geruchsabsorber durchgeführt werden.



Ähnlich wie Molybdändisulfid besitzt auch das Wolfram(IV)-sulfid eine Schichtstruktur. Sie wird leicht gespalten, was zu graphitähnlichen Schmiereigenschaften führt, daher Wolfram(IV)-sulfid als Schmierstoff verwendet.

4.3 Demo 2: Wolframcarbid

Materialien: Spatel, Waage, Tiegelfzange, Mörser mit Pistill, Porzellantiegel mit Deckel, Dreifuß mit Tondreieck, Gebläsebrenner, 2 Objektträger

Chemikalien: Holzkohle C

Wolframmetallpulver W R 11, S 43  F

Aufbau:

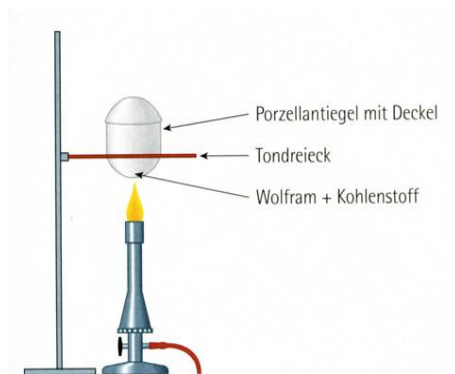


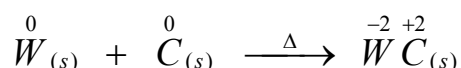
Abb. 4: Versuchsaufbau (vgl. SCHALCO ET AL. 2006, S.18)

Durchführung: Der Apparatur wird wie oben angegeben aufgebaut. 1,83 g Wolframpulver und 0,2 g Holzkohle werden in einem Mörser innig miteinander vermischt. Das Gemisch wird in den Porzellantiegel gegeben und mit etwas Holzkohle überschichtet. Der Porzellantiegel wird mit dem Deckel verschlossen. Mit Hilfe des Gebläsebrenners wird der Tiegel von unten etwa 10 Minuten erhitzt. Der Deckel bleibt solange auf dem Porzellantiegel bis sich das Gemisch abgekühlt hat. Anschließend wird etwas Substanz zwischen zwei neuen Objektträgern verrieben.

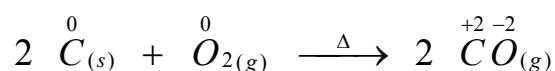
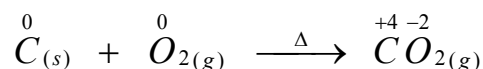
Beobachtung: Der Porzellantiegel fängt während des Erhitzens an zu glühen. Nach dem Ankühlen erkennt man ein graues Pulver im Tiegel. Wird diese Substanz zwischen zwei Objektträgern zerrieben, werden diese zerkratzt.

Entsorgung: Die entstandenen Feststoffe können der Feststofftonne zugeführt werden.

Erklärung: Bei sehr hohen Temperaturen ($> 1000\text{ °C}$) reagiert Wolfram mit Kohlenstoff in Forme von Holzkohle zu Wolframcarbid. Da Wolframcarbid laut Mohs'sche Härteskala, eine Härte von 9,5 hat, ist es in der Lage Glas zu ritzen, da dies ab Härte 6 möglich ist.






Als Nebenreaktion entsteht Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid. Das Gleichgewicht liegt dabei auf Seiten des Monoxids, da es sich um Temperaturen von über 1000 °C handelt (Boudouard-Gleichgewicht). Die Nebenreaktionen sind auch der Grund für das überstöchiometrische Einsetzen von Kohlenstoff.



Wegen seiner Härte wird Wolframcarbid zum Verbundwerkstoff „Hartmetall“ verarbeitet.

4.4 Demo 3: Natriumpolywolframat

Materialien: Reagenzglas, Reagenzglasklammer, Bunsenbrenner, Trichter mit Faltenfilter, Kristallisierschale, pH-Papier, Waage

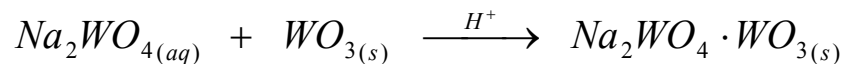
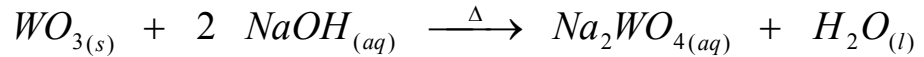
Chemikalien: Natriumhydroxid	NaOH	R 35, S 26-37/39-45	 C
Wolfram(VI)-oxid	WO ₃	R 22	 Xn
Salzsäure (c = 2 mol/L)	HCL	R 34-37, S 26-45	 C

Durchführung: 2,3 g Wolfram und 0,8 g Natriumhydroxid werden eingewogen und mit 10 mL Wasser in einem Reagenzglas erwärmt, bis sich eine klare Lösung einstellt. Anschließend wird solange Wolframoxid zugegeben, bis sich nichts mehr löst. Diese Suspension wird filtriert und mit der klaren Lösung weitergearbeitet. Der pH-Wert wird mit der Salzsäure auf 6,5-7 eingestellt. Nun wird die Lösung eingeeengt und in einer Kristallisierschale über Nacht stehen gelassen, so dass die Substanz auskristallisiert. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet.

Beobachtung: Die Mischung aus Natriumhydroxid, Wolframoxid und Wasser hat eine weiß-grüne Färbung. Während des Erhitzens wird die Lösung klar. Nach weiterer Zugabe des Wolframoxids verfärbt sie sich immer wieder leicht grün, bis ein gelber Bodensatz zurückbleibt. Nach der Filtration ist die Lösung klar. Bei der Kristallisation entsteht ein nadelförmiger Niederschlag, der gut filtriert werden kann.

Entsorgung: Die entstandenen Lösungen werden neutral in den Behälter für Schwermetalle gegeben. Die entstandenen Feststoffe werden für den Versuch 6 aufbewahrt oder in die Feststofftonne gegeben. Sie können aber auch aufgeschlämmt und neutral in den Schwermetallbehälter entsorgt werden.

Erklärung: Reagieren Wolfram(VI)-oxid und Natriumhydroxid unter Temperatureinfluss miteinander so entstehen Natriumwolframat und Wasser. Durch weitere Zugabe von Wolfram(VI)-oxid und dem nachfolgenden Ansäuern der Lösung mit Salzsäure entsteht durch Polykondensation das „saure Natriumwolframat“, ein Natriumpolywolframat.





„saures Natriumwolframat“

Die Herstellung des „sauren Natriumwolframats“ dient in diesem Experimentalvortrag allein zur Darstellung der Natriumwolframbronzen. Ein weiterer Verwendungszweck ist nicht bekannt. Aus Zeitgründen sollte das der Lehrer vor der Stunde ohne die Schüler erledigen.

4.5 Versuch 6: Wolframbronzen

Materialien: Bunsenbrenner, 2 Stative, 2 durchbohrte Gummistopfen, Porzellanschiffchen, Spatel, Verbrennungsröhr, gebogenes Glasrohr, PVC-Schläuche, Schlauchschellen, Druckventil, Manometer

Chemikalien: Natriumwolframat (Demo 3)	Na_2WO_3	R 22, S 22	 Xn
Wasserstoffdruckflasche	H_2	R 12, S 9-16-33	 F ⁺

Aufbau:

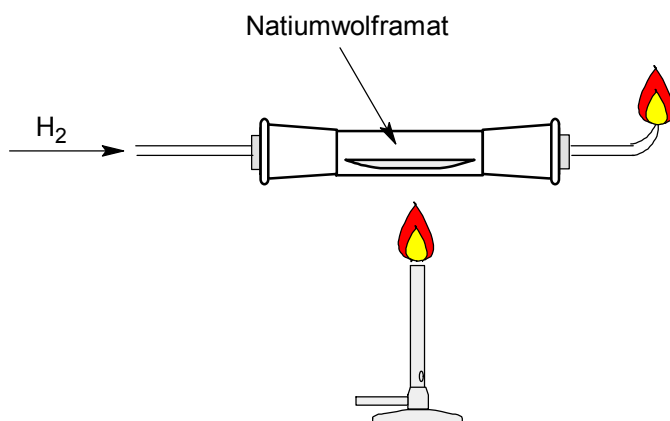


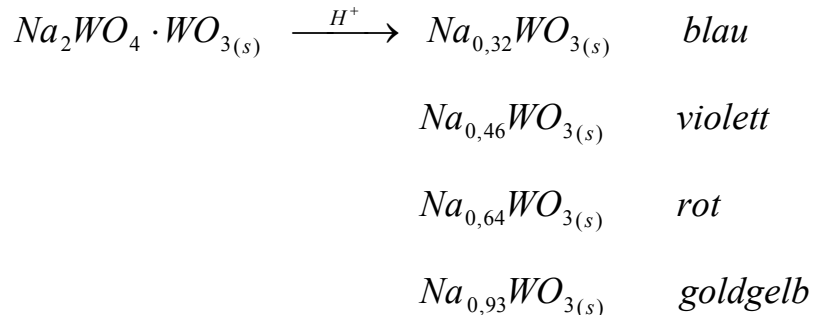
Abb. 5: Versuchsaufbau

Durchführung: Die Apparatur wird wie oben gezeigt aufgebaut und an Stativen befestigt. In ein Porzellanschiffchen werden etwa 2 Spatel des Natriumwolframat gegeben und in das Verbrennungsrohr gebracht. Die Apparatur wird verschlossen und mit Wasserstoff gespült. Der Wasserstoff wird am Ende der Apparatur entzündet und Menge des Gases so reguliert, dass nur sehr wenig Wasserstoff durch die Apparatur strömt. Anschließend wird das Porzellanschiffchen mit Hilfe des Bunsenbrenners von außen erhitzt. Die Reaktion ist beendet sobald sich das Reaktionsprodukt gelb gefärbt hat. Um alle Zwischenprodukte zu erhalten, kann beispielsweise an verschiedenen Stellen des Porzellanschiffchens unterschiedlich lang erhitzt werden.

Beobachtung: Das Schiffchen glüht nach etwa 2 Minuten rot auf. Das weiße Pulver verfärbt sich schnell zu blau und dann zu violett. Nach weiteren 2 Minuten erhält man eine Rotfärbung und abschließend eine goldgelbe Farbe. Wenn man an verschiedenen Stellen erhitzt hat, kann man alle Farben erkennen, da diese erhalten bleiben.

Entsorgung: Der überschüssige Wasserstoff wird am Ende des Einleitungsrohrs verbrannt. Die entstandene Substanz kann in der Feststofftonne entsorgt werden.

Erklärung: Der Wasserstoff reduziert unter den angegebenen Versuchsbedingungen teilweise das Natriumwolframat. Es liegen verschieden gefärbte, intermediär gebildete Verbindungen vor.



Die Gruppe der Natriumwolframbronzen ist eine besondere Gruppe. Entdeckt wurden sie 1824 von Friedrich Wöhler. Die Bronzen sind keine echten Bronzen, sondern nur gefärbte Metalloxide mit einem metallischen Glanz, die zu der Substanzklasse Oxidbronzen zählen. Auch Elemente wie Niob, Blei, Molybdän und Rhenium bilden unter geeigneten Bedingungen Oxidbronzen. Die Oxidbronzen weisen typische Eigenschaften wie eine hohe elektrische Leitfähigkeit, einen metallischen Glanz, eine intensive Farbe und eine hohe Reaktionsträgheit auf. Die elektrische Leitfähigkeit lässt sich in einem anderen Versuch gut zeigen, besonders als Vergleich zu dem Ausgangsstoff „saures Natriumwolframat“, welches ein Nichtleiter ist (vgl. SCHALKO ET AL. 2006, S. 16-21).

Die Wolframbronzen kristallisieren in Abhängigkeit vom Natriumgehalt, der Temperatur und dem Druck in mehreren Modifikationen. Als Grundlage dient die allgemeine Formel Na_xWO_3 . Für $x < 0,1$ kristallisieren die Bronzen in der reinen Wolfram(VI)-oxid-Struktur. Diese besteht aus über Ecken verknüpften WO_6 -Oktaedern (ReO₃-Typ). Für $0,1 < x < 0,35$ besteht eine tetragonale Kristallstruktur. Für $x > 0,35$ kristallisieren die Bronzen in einer defekten Perowskitstruktur. Bei $x = 1$ liegt eine reine Perowskitstruktur vor, bei der eine kubische Elementarzelle die Ecken mit Natriumionen besetzt hat und die Flächenmitten Sauerstoffionen beinhalten. In einem Viertel der Oktaederlücken des Sauerstoffs sitzen die Wolframionen.

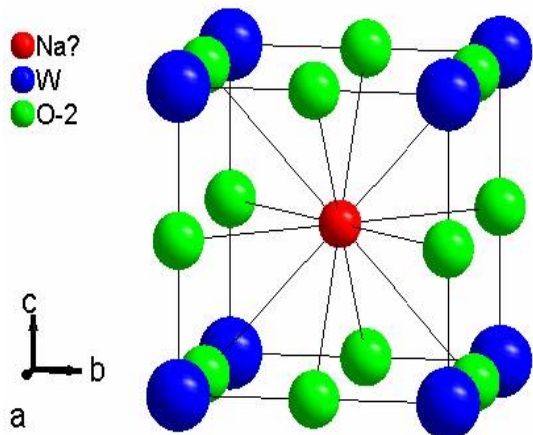


Abb. 6: ReO_3 -Struktur

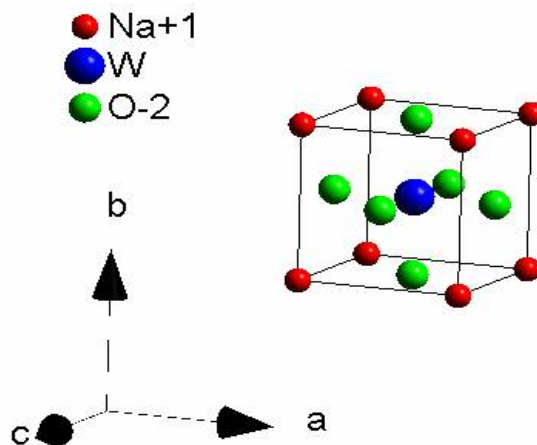


Abb. 7: Perowskit-Struktur

Die Farbigkeit der verschiedenen Bronzen beruht auf Metall-Metall-Charge-Transfer-Übergängen. Bei den Charge-Transfer-Übergängen handelt es sich um eine Elektronenübertragung zwischen den Orbitalen zweier verschiedener Atome. Diese Übergänge werden durch die Absorption von Licht, also Energie, ausgelöst. Bei Metall-Metall-Übergängen muss es ein Metall in der Verbindung geben, das in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegt, wie das bei den Wolframbronzen der Fall ist. Hier liegt das Wolfram sowohl in der Oxidationsstufe +6 als auch in der Oxidationsstufe +5 vor. Die Übergänge liegen meist im sichtbaren oder nahem ultravioletten Spektralbereich. Deshalb sind die meisten Charge-Transfer-Komplexe farbig, wobei das Auge die Komplementärfarbe des absorbierten Lichtes wahrnimmt.

5. Die Glühbirne

Thomas Edison (1847-1931) entwickelte als erster eine Kohlefadenglühlampe, die durch elektrischen Strom zum Glühen gebracht wurde. Später wurde dieser Kohlefaden durch eine Wolframwendel ersetzt, um eine höhere Lichtausbeute zu bekommen. Die Wendel befand sich in einem evakuierten Glaskolben, da hierdurch eine direkte Verbrennung verhindert wurde. Das Problem an dieser Konstruktion war das schnelle Durchbrennen der Glühlampe, das heißt, der Wolframdraht verdampfte sehr schnell. Als Lösung diente ein inertes Gas wie Stickstoff oder Krypton, da dieses dem Dampfdruck des Wolframs entgegen stand und man somit eine höhere Lichtausbeute erhielt. Der genau Aufbau ist in folgender Abbildung wiedergegeben.

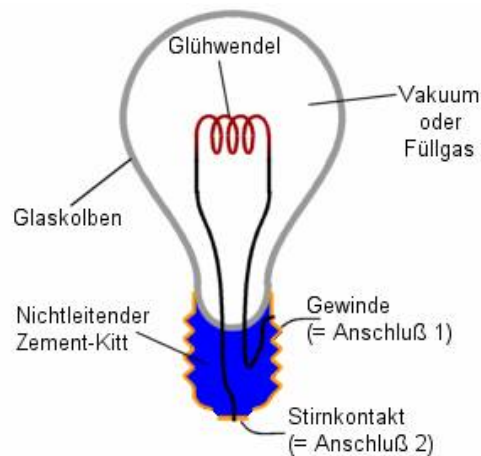
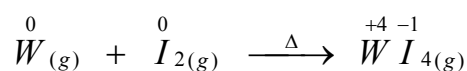


Abb. 8: Aufbau einer Glühbirne

Um eine tageslichtähnlichere Glühleistung zu erhalten, muss der Wolframdraht höher erhitzt werden. Doch dies bedeutet, dass der Dampfdruck wieder steigt und der Draht wieder reißt. Als Lösung hier für dient das van-Arkel-de-Boer-Verfahren zur Reinigung von Metallen. In den evakuierten Glaskolben wird etwas Iod hinein gegeben. Beim Glühen des Wolframdrahtes verdampft das Wolfram, welches in der Nähe der Glaswand mit dem ebenfalls verdampften Iod bei einer Temperatur von ca. 250 °C zu Wolframtetraiodid reagiert.



Der Dampfdruck dieser Verbindung ist recht hoch, so dass es sich nicht an der Glaswand abscheidet, sondern wieder zum Glühdraht zurück wandert und dort bei einer Temperatur von etwa 3000 °C wieder in Iod und Wolfram zerfällt. Das Wolfram setzt sich wieder am Draht ab. Sicher hält diese Variante auch nicht für immer, da das Wolfram sich nicht wieder das absetzt, wo es sich los gelöst hat, so dass der Draht an gewissen Stellen dünner wird und schlussendlich reißt. Aber die Lebensdauer hat sich durch dieses Verfahren sehr deutlich erhöht und das Licht kommt dem Tageslicht schon sehr viel näher.

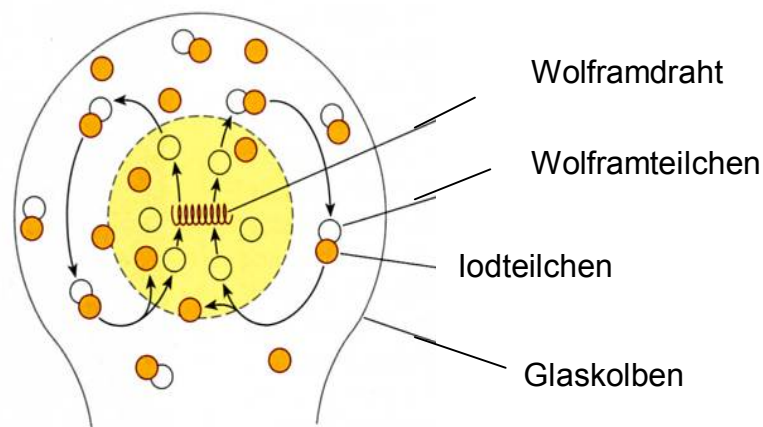


Abb. 9: Kreislauf im Kolben

Zum Nachweis des Vorhandenseins des Wolframs in der Glühlampe dienen nachfolgende Versuche.

5.1 Versuch 7: Die Glühlampe

Materialien: Bunsenbrenner, Tiegelzange, Glühlampe (100 W oder 70 W), Lampenfuß

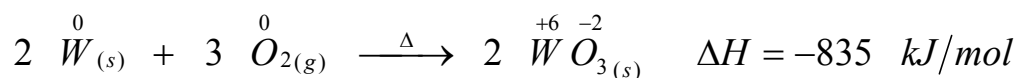
Chemikalien: -

Durchführung: Eine Glühlampe wird an einer Stelle in die Bunsenbrennerflamme gehalten, um ein Loch in den Glaskolben zu brennen. Anschließend wird die so aufgeschmolzene Glühlampe in die Fassung gedreht und der Strom eingeschaltet.

Beobachtung: Der Glaskolben beult sich beim Erhitzen entweder nach innen (Vakuum, Unterdruck) oder nach außen (Inertgas, Überdruck). Nachdem die Glühbirne in die Fassung gedreht wurde und der Strom eingeschaltet wurde, bildet sich in der Glühlampe ein gelber Nebel, der sich am Glasinnenrand niederschlägt. Der Draht leuchtet sehr hell auf und brennt dann durch. Die ganze Reaktion verläuft innerhalb weniger Sekunden.







Entsorgung: Die Glühbirne kann abgekühlt in die Feststofftonne gegeben werden.

Erklärung: Durch das Loch in dem Glaskolben gelangt Sauerstoff hinein. Der Sauerstoff reagiert an dem heißen Draht mit Wolfram zu Wolfram(VI)-oxid, welches sublimiert und sich als gelbes Pulver an dem kalten Glaskolben von innen her absetzt. Kurz vor dem Durchbrennen leuchtet der Draht besonders hell auf. Bei dieser Reaktion wird Energie in Form von Licht frei, das heißt es handelt sich um eine exotherme Reaktion.



5.2 Versuch 8: Wolframnachweis

Materialien: Pinzette, Glühbirnen (> 75 W), Magnesiumrinne, Spatel, Bunsenbrenner, Reagenzglas, Reagenzglasgestell, Tiegelzange, pH-Papier, Glasstab

Chemikalien: Natriumcarbonat	Na_2CO_3	R 36, S 22-26		Xi
Natriumnitrat	NaNO_3	R 8-22, S 22-41	 	Xn O
Salzsäure (konz.)	HCl	R 34-37, S26-45		C
Zinkstaub	Zn	R 15-17-50/53, S 43-46-60-61	 	F N

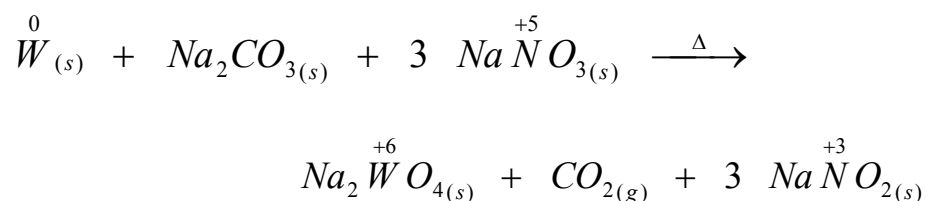
Durchführung: Die Glühbirnen werden zerstört und mit Hilfe der Pinzette die Wolframglühwendel entnommen. Die Glühbirnen sollten eine Leistung über 75 W haben, da die Glühwendel in ihnen dicker sind. Etwa 3-4 Glühwendel werden auf eine Magnesiumrinne gebracht und mit einem Gemisch aus Natriumcarbonat und Natriumnitrat (1:1) vermischt. Anschließend wird die Rinne in die Bunsenbrennerflamme gehalten. Nach dem Abkühlen wird diese in ein Reagenzglas gegeben, das mit Wasser gefüllt ist. Mit der Salzsäure wird tropfenweise ein pH-Wert von 5-6 (leicht sauer) eingestellt. Zuletzt wird Zinkpulver in das Reagenzglas gegeben.

Beobachtung: Beim Erhitzen des Gemisches in der Bunsenbrennerflamme kann man ein helles Leuchten der Wolframglühwendel erkennen. Wird die Rinne in Wasser gestellt, mit Salzsäure angesäuert und mit Zinkstaub versetzt, so entsteht eine tiefblaue Lösung.

Entsorgung: Die Magnesiumrinne kann in die Feststofftonne gegeben werden. Die entstandene Lösung wird neutral in den Schwermetallabfällen entsorgt.

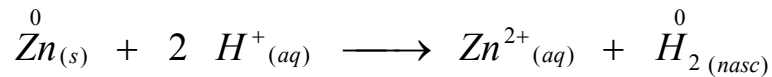
Erklärung: Der Versuch ist den Versuchen aus dem Kapitel 2 sehr ähnlich. Hier dient als Chemikalien für den Aufschluss Natriumcarbonat und Natriumnitrat. Dabei entsteht Natriumwolframat, Kohlenstoffdioxid und Natriumnitrit.

Aufschluss

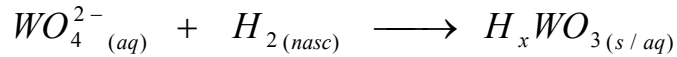


Bei der Reaktion von Zink und Salzsäure entsteht naszierender Wasserstoff, der anschließend als Reduktionsmittel das Wolframat reduziert und es zur Bildung der Wolframbronzen kommt, die im Versuch 6 beschrieben wurden.

Reaktion von Zink mit Salzsäure



Bildung der Wolframbronze

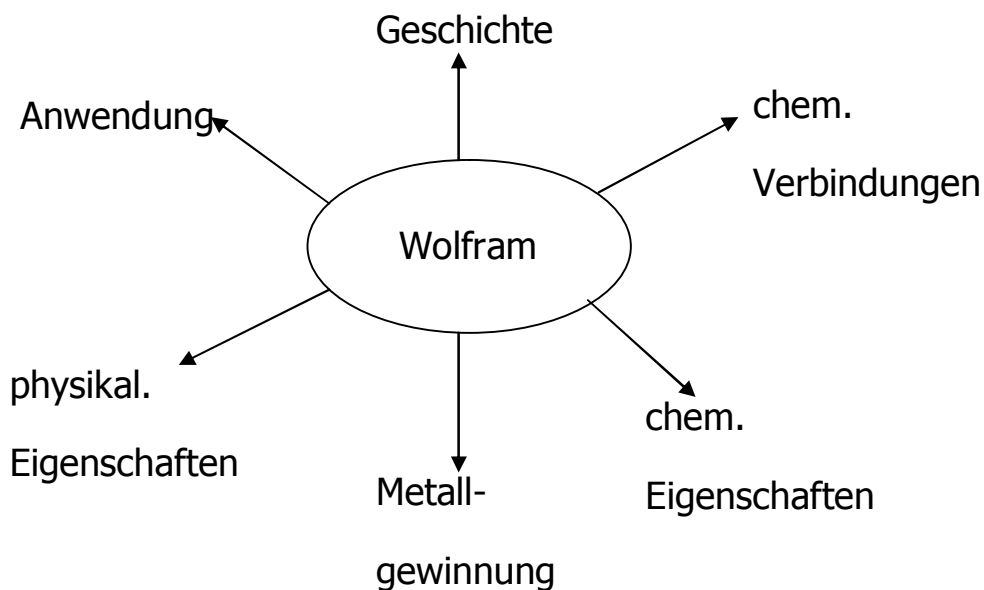


$$x = 0,3 - 0,9 \quad (\text{blauviolett} - \text{goldgelb})$$

(vgl. SCHALKO ET AL. 2006, S. 29-33)

6. Schulische Relevanz

Wolfram als Inhalt eines Chemieunterrichts ist im Lehrplan so nicht vorgesehen. Dies liegt zum einen an dem Charakter des Schwermetalls Wolfram und an der Beschaffung der nicht in normalen Schullaboren vorkommenden Chemikalien. Diese müssen erst zusätzlich gekauft werden. Ich hatte das Glück, dass Professor Werner Schalko aus Wien und Herausgeber der Zeitschrift „Naturwissenschaften im Unterricht-Chemie: Wolfram“ mir einige Proben der benötigten Chemikalien zugesandt hat. An dieser Stelle möchte ich ihm dafür danken.



Nach einigem Stöbern im Lehrplan des hessischen Kultusministeriums konnte ich doch einige Bereiche entdecken, in denen man das Metall Wolfram und seine Verbindungen gut verwenden könnte.

In der Klasse 7 lernen die Schüler zum ersten Mal Stoffeigenschaften von Substanzen kennen. Hier ist es ein leichtes das Metall Wolfram in einer Dichtemessung zu benutzen. Man benötigt nicht allzu Große Mengen und diese sind immer wieder verwendbar und zudem ist das reine Metall in diesem Versuch (ohne offene Flamme) nicht sonderlich gefährlich. Auch in der 7. Klasse ist die Reaktion von Metallen mit Luft vorgesehen. An diese Stelle kann die Oxidation des Wolframs (Versuch 4) durchgeführt werden. Es ist ein leicht durchführbarer Versuch, der auch das wenig gefährliche Wolframmetallpulver als einzige Chemikalie aufweist. Des Weiteren kann auch der Versuch 3, die Gewinnung des Reinmetalls, in diesem Bereich Anklang finden, da es sich dabei um die Metallgewinnung aus deren Erzen handelt. Ich empfehle den Versuch als Lehrerversuch durchzuführen oder die Reagenzgläser soweit zu präparieren, dass alle Substanzen in den entsprechenden Mengen vorhanden sind, da er stark exotherm verläuft. Hat man nur ein wenig zuviel Substanz in dem Reagenzglas und hält dieses in die Bunsenbrennerflamme, so kann es leicht passieren, dass das Reagenzglas explodiert. Im fakultativen Bereich der Klasse 7 sind Reaktionen mit Schwefel vorgesehen. An dieser Stelle kann der Versuch 5 (Wolframsulfid) stehen. Es ist ein schnell durchführbarer Versuch und gut vorzubereiten. Außerdem ist die Reaktion sehr schön was Farben und Energiehaushalt angeht. Es ist zu überlegen, ob der Versuch als Lehrer- oder Schülerversuch gemacht werden sollte.

In der 8. Klasse decken die Oxidationszahlen einen großen Themenbereich ab. Hier bietet sich Wolfram weniger an, da es ein Metall der Nebengruppen ist und somit verschiedene Oxidationszahlen annehmen kann. Besonders in Bezug auf die Wolframbronzen, die komplizierte stöchiometrische Verbindungen aufweisen. Fakultativ wird in der 8. Klasse das Gesetz der konstanten Massenverhältnisse angesprochen. Hier könnte ich mir wieder den Versuch 4 (Oxidation des Wolframs) vorstellen, da man gut beobachten kann wie das Volumen des Reaktionsproduktes im Vergleich zu dem Edukt steigt.

In der 10. Klasse werden Redoxreaktionen durchgeführt und im speziellen zur Herstellung von Gebrauchsmetallen. Hier kann die Herstellung der Glühbirne,

insbesondere die Herstellung der Wolframglühwendel, in Referaten durchgearbeitet werden. Auch, wenn es die Schüler interessiert, die Herstellung von intelligenten Fenstern, deren Grundlage die Wolframbronzen sind (Versuch 6) kann ein Thema eines Referates sein. Der Versuch 6 sollte aber unbedingt von einem Lehrer durchgeführt werden, da die Apparatur etwas aufwendig ist und mit Wasserstoff gearbeitet wird (vgl. HESSISCHES KULTUSMINISTERIUM 2005).

Nicht nur einzeln in den unterschiedlichen Unterrichtsbereichen kann Wolfram gewinnbringend verwendet werden, sondern auch als Projekt. Dies wurde bereits im Jahre 2004 durchgeführt und kann in der Zeitschrift „Naturwissenschaften im Unterricht-Chemie: Wolfram“ nachgelesen werden. Wolfram findet auch seinen Platz im historisch-problemorientierten Unterrichtsverfahren. Die Entdeckungsgeschichte des Wolframs ist hier die Leitlinie und kann ähnlich verfolgt werden, das auf Carl Wilhelm Scheele zurückgeht. Dies kann ausgebaut werden durch eine Art Kreislauf der ausgehend vom natürlichen Scheelit über den Aufschluss zum Natriumwolframat, der Fällung zur Wolframsäure, dem Kalzinieren zum Wolfram(VI)-oxid, dem anschließenden Reduzieren zum reinen Wolframmetallpulver, der Oxidation wieder zum Wolfram(VI)-oxid und Fällung des Natriumwolframats, welches wieder zum künstlichen Scheelit geführt werden kann.

Insgesamt waren alle Versuche gut und schnell durchführbar, auch wenn einige in der Vorbereitung etwas aufwendiger waren. Es wäre toll, wenn der Schulalltag mal ein anderes Metall als immer nur Eisen oder Zink sehen würde und ich etwas dazu beitragen konnte.

7. Literatur

BARROW, G.M., HERZOG, G.W. (1983): Physikalische Chemie Teil 3. – 5. Aufl. Bohmann/ Vieweg . Wien/ Braunschweig/ Wiesbaden.

HESSISCHES KULTUSMINISTERIUM (2005): Lehrplan Chemie – Gymnasialer Bildungsgang, Jahrgangsstufen 7G bis 12G. Wiesbaden.

RIEDEL, E. (2004): Anorganische Chemie. – 6. Aufl. de Gruyter. Berlin

RUEFF, A. (2007): Herstellung und Ansteuerung elektrochromer Anzeigeelemente. - <
http://scidok.sulb.uni-saarland.de/volltexte/2007/1395/pdf/Dissertation_A_Rueff.pdf>
Zugriff: 05.05.2008

SCHALKO, W., SCHUBERT, W.-D. (2006): Bronze oder Wolframoxid – Verbindungen des Wolframs. – In: Naturwissenschaften im Unterricht – Chemie Heft 93: 16-21. Wien.

SCHALKO, W., SCHUBERT, W.-D. (2006): Glühlampe und Energiebegriff – Die Verbrennung von Wolfram unter energetischem Aspekt. – In: Naturwissenschaften im Unterricht – Chemie Heft 93: 29-33. Wien.

SCHALKO, W., SCHUBERT, W.-D., PRIBITZER, S. (2006): Vom Scheelit zum Metall – Der Kreislauf des Wolframs aus historischer Sicht. – In: Naturwissenschaften im Unterricht – Chemie Heft 93: 22-28. Wien.

SCHALKO, W., SCHUBERT, W.-D., ZEILER, B. (2006): Gewinnung des reinen Metalls – Die Reduktion von Wolframoxid. – In: Naturwissenschaften im Unterricht – Chemie Heft 93: 13-15. Wien.