

Philipps-Universität Marburg

Fachbereich Chemie

Experimentalvortrag

Leitung: Prof. Dr. Neumüller, Dr. Reiß

WS 2011/ 2012

# Protokoll zum anorganische- chemischen Experimentalvortrag

---

Verfasst von:

Jochen Pohl

Steinmühlenweg 21

35043 Marburg

Matr.-Nr.: 2149141

L3 9. Semester

Chemie, Sport, Spanisch

## Inhaltsverzeichnis

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. Einleitung</b> .....  | <b>3</b>  |
| <b>2. Geschichte des Wolfram</b> .....                                    | <b>3</b>  |
| <b>3. Wichtiges zum Übergangsmetall</b> .....                             | <b>3</b>  |
| 3.1 Vorkommen und Verwendung.....   | 3         |
| 3.2 Darstellung.....  | 4         |
| 3.3 Physikalische und chemische Eigenschaften .....                       | 4         |
| <b>4. Versuche ausgehend vom elementaren Wolfram</b> .....                | <b>5</b>  |
| 4.1 Versuch 1: Herstellung eines Schmiermittels .....                     | 5         |
| 4.2 Versuch 2: Herstellung des WIDIAMetalls.....                          | 7         |
| 4.3 Versuch 3: Die benebelte Glühbirne.....                               | 9         |
| <b>5. Wolfram(VI)-oxid erschließt neue Versuchsfelder</b> .....           | <b>11</b> |
| 5.1 Versuch 4: Wie reagiert Wolfram(VI)-oxid mit Zink und Magnesium?..... | 11        |
| 5.2 Versuch 5: Wolframblau, was ist das? .....                            | 13        |
| 5.3 Versuch 6: Künstlicher Scheelit im Vergleich mit Naturscheelit .....  | 15        |
| 5.4 Versuch 7: Farbspiele des Wolframoxids (DEMO) .....                   | 17        |
| 5.5 Versuch 8: Von der Wolframsäure zurück zum Wolfram(VI)-oxid.....      | 20        |
| <b>6. Methodisch- didaktische Analyse</b> .....                           | <b>21</b> |
| 6.1 Einordnung der Versuche in den Lehrplan nach G8 <sup>[25]</sup> ..... | 21        |
| 6.2 Versuchsaufwand .....   | 22        |
| 6.3 Versuchsdurchführung.....   | 23        |
| <b>7. Literaturverzeichnis</b> .....                                      | <b>24</b> |

## 1. Einleitung

Mit diesem Experimentalvortrag soll die Chemie des Übergangsmetalls Wolfram erarbeitet und anhand von ausgewählten Versuchen ein größtmögliches Spektrum abgedeckt werden. Darüber hinaus soll er durch anschauliche Versuche Alternativen für die klassischen Curriculumsthemen der Redoxreaktion, Sulfidbildung und Fällungsreaktion liefern. Ebenso soll hiermit ein Blick auf die farbenreiche Chemie des Wolframs geworfen werden, die man im Allgemeinen mit diesem Metall nicht direkt verbinden würde.

## 2. Geschichte des Wolfram

Der Blick auf die geschichtlichen Hintergründe zu diesem Übergangsmetall führt über den Mineralogen G. Agricola in das 16. Jahrhundert zurück, als er das heutige Wolframit als *lupi spuma* (lat.) – Wolf-Schaum, Wolf-Rahm – bezeichnete. Durch ihn war die Etymologie (Wortherkunft) dieses Elements festgelegt und hat sich bis heute nicht geändert. Das von ihm so bezeichnete Wolframit kommt in vielen Zinnerzen vor und besitzt die Eigenschaft, bei dem Schmelzen dieser Erze durch Verschlackung den Prozess des Schmelzens zu erschweren. Es wird davon gesprochen, dass das Wolframit das Zinnerz in diesem Prozess „auffrisst“ und somit die Ausbeute verringert. Diese umgangssprachliche Beschreibung der Verminderung des Zinnerzes hat ihm den oben genannten Namen eingebracht. Ein weiterer noch heute gebräuchlicher Name für Wolfram ist Tungsten (schwed.) – schwerer Stein genannt – der auch im Englischen verwendet wird. Die Gebrüder d'Elhuyar entdeckten als erste 1783 elementares Wolfram, als sie es durch die Reduktion von  $WO_3$  mit Kohlenstoff darstellten (Vgl. <http://keimgasse/0809/Chemie/Wolfram.pdf>).

## 3. Wichtiges zum Übergangsmetall

### 3.1 Vorkommen und Verwendung

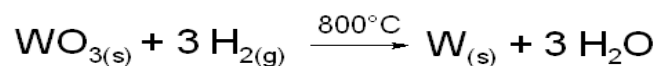
Das Wolfram kommt in der Natur nur gebunden vor. Die vorherrschenden Verbindungen sind zum einen die Oxide (z.B.  $WO_3$ ) und zum anderen die Wolframate (z.B.  $CaWO_4$ ). Ihre Hauptfundstätten liegen neben China auch in Nordamerika, aber selbst in Deutschland kann man geringe Vorkommen im

Erzgebirge finden. Die wichtigsten Erze sind *Wolframit* (Mn, FeWO<sub>4</sub>), *Scheelit* (CaWO<sub>4</sub>) und *Stolzit* (PbWO<sub>4</sub>) (Vgl. Holleman, Wiberg 2007, S. 1582).

Die gesamte Jahresproduktion des reinen Wolframs auf der ganzen Welt liegt bei 50 Kilotonnen. Dieses elementare Wolfram findet die häufigste Verwendung bei der Herstellung legierter Stähle – sogenanntes Ferrowolfram. Seine äußerst hohe Schmelztemperatur von 3410 °C macht es für die Herstellung von Glühdrähten, Anodenmaterialien in Röntgenröhren, Heizleitern in Hochtemperaturöfen, Raketendüsen und Hitzeschilden sehr bedeutsam. Zudem macht es seine hohe Dichte von 19,26 g/cm<sup>3</sup> wichtig für die Produktion von Trimmgewichten bei Schwungmassen in Armbanduhren. Des Weiteren wird es aufgrund seiner besonders hohen Härte zu WIDIAMetall (Wolframcarbid mit 10% eingelagertem Cobalt) verarbeitet, welches eine ähnliche Festigkeit wie die Diamanten aufweist (Vgl. Holleman, Wiberg 2007, S. 1584).

### 3.2 Darstellung

Reines Wolfram wird industriell über die Reduktion von WO<sub>3</sub> mit H<sub>2</sub> bei 800°C gewonnen. Es entsteht ein graues Pulver, das dann in feste Stücke gepresst wird (Vgl. <http://www.seilnacht.com/Lexikon/74Wolfr.htm>).



### 3.3 Physikalische und chemische Eigenschaften

- Weißglänzend und hart mit großer Festigkeit (mechan.)
- Dichte: 19,26 g/cm<sup>3</sup>
- Smp.: 3410 °C; Sdp.: ca. 5700 °C
- häufigste Oxidationsstufen: +4, +5, +6
- An Luft durch Passivierung sehr beständig
- Bei Rotglut reagiert es mit O<sub>2</sub> zu WO<sub>3</sub>; ebenso reagiert es mit anderen Nichtmetallen (F, Cl, Br, C, N)
- Löst sich gut in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (es entsteht Wolframsäure)
- Beim Schmelzen mit Alkalihydroxiden entstehen Wolframate (Vgl. Holleman, Wiberg 2007, S. 1583f.)

## 4. Versuche ausgehend vom elementaren Wolfram

### 4.1 Versuch 1: Herstellung eines Schmiermittels

#### Chemikalien:

| Name                | Formel | H- Sätze | P- Sätze                        | Gefahrensymbol | HessGISS   |
|---------------------|--------|----------|---------------------------------|----------------|------------|
| Wolframmetallpulver | W      | 228      | 210-240-<br>241-280-<br>370+378 | F              | SI und SII |
| Schwefelpulver      | S      | 315      | 302+352                         | Xi             | SI und SII |

#### Materialien:

Aktivkohle gekörnt, Glaswolle, Reagenzglas, Reagenzglasklammer, Waage, Spatel, Porzellanschale, Bunsenbrenner, Pulvertrichter

#### Zeitbedarf:

Vorbereitung: 3 min

Durchführung: 5 min

Nachbereitung: 3 min

#### Versuchsaufbau:

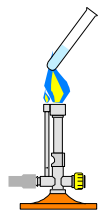


Abb. 1

#### Versuchsdurchführung:

Zunächst werden 1,83 g Wolfram und 0,64 g Schwefel abgewogen und in der Porzellanschale miteinander gemischt. Danach wird das Gemisch durch einen Pulvertrichter in das Reagenzglas gegeben, wo es dann erst mit einer Schicht aus Glaswolle bedeckt wird. Auf diese Schicht kommt nun etwas gekörnte Aktivkohle, die abermals mit einer Glaswollschicht abgeschlossen wird. So vorbereitet kann das Reagenzglas in die Bunsenbrennerflamme gehalten werden, bis die Reaktion einsetzt.

### Beobachtung:

Beim Erhitzen entsteht sehr schnell eine rot glühende Schmelze am Boden des Reagenzglases und währenddessen steigen Dämpfe auf, die in der Glaswolle-Aktivkohle-Schichtung eingefangen werden.

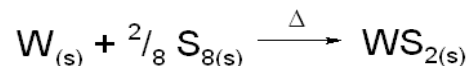
### Entsorgung:

Das Reaktionsprodukt wird in der Feststofftonne entsorgt.

### Auswertung:

Durch das Erhitzen des Gemisches steigen Schwefeldämpfe auf, die durch die Reaktion mit Sauerstoff zum giftigen  $\text{SO}_{2(g)}$  reagieren können. Damit diese nicht in die Umgebungsluft gelangen, ist die Aktivkohleschicht eingesetzt worden. Diese absorbiert aufgrund ihrer großen Oberfläche die Dämpfe.

Bei der Reaktion von Wolfram mit Schwefel entsteht Wolfram(IV)-sulfid:



Das Besondere an diesem Reaktionsprodukt ist seine Verwendbarkeit als Schmiermittel. Es ähnelt dabei aufgrund seiner Schichtstruktur dem Graphit und dem  $\text{MoS}_2$ :

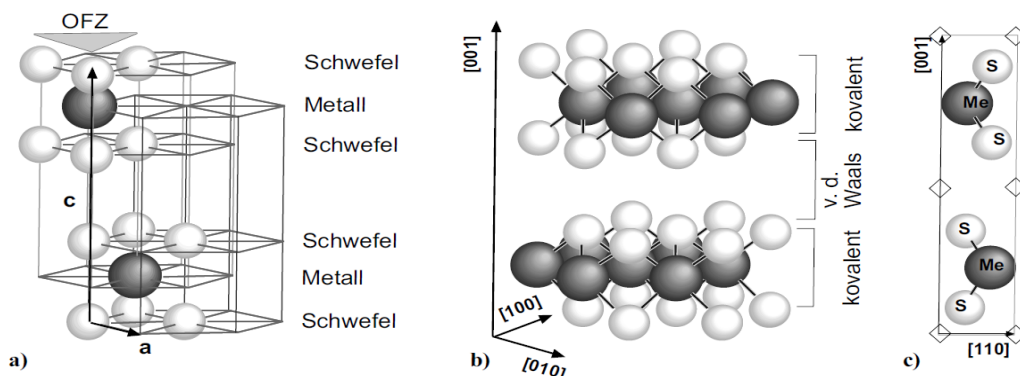


Abb. 2: Schichtstruktur des Wolframsulfids (Quelle: [http://opus.kobv.de/tuberlin/volltexte/2006/1295/pdf/seeger\\_stefan.pdf](http://opus.kobv.de/tuberlin/volltexte/2006/1295/pdf/seeger_stefan.pdf))

Wie in a) der Abbildung 2 deutlich wird, besetzt das W-Atom die trigonal-prismatischen Lücken des Schwefels. Die Van-der-Waal'schen Wechselwirkungen

zwischen den Schwefelschichten erlauben eine leichte Spalt- und Verschiebbarkeit, womit sich die Schmiermitteleigenschaft erklären lässt.

## 4.2 Versuch 2: Herstellung des WIDIametalls

### Chemikalien:

| Name          | Formel | H- Sätze | P- Sätze                        | Gefahrensymbol | HessGISS   |
|---------------|--------|----------|---------------------------------|----------------|------------|
| Wolframpulver | W      | 228      | 210-240-<br>241-280-<br>370+378 | F              | SI und SII |
| Holzkohle     | C      |          |                                 |                | SI und SII |

### Materialien:

Spatel, Waage, Tiegelzange, Reibschale, Tondreieck, Dreifuß, Bunsenbrenner, Tiegel, Tiegeldeckel

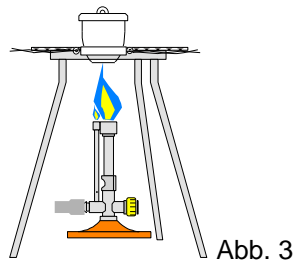
### Zeitbedarf:

Vorbereitung: 3 min

Durchführung: 30 min

Nachbereitung: 3min

### Versuchsaufbau:



### Versuchsdurchführung:

Zu Beginn werden 2 g Wolframpulver und 0,2 g Holzkohle abgewogen und dann mit einander vermischt. Dieses Gemisch wird in den Tiegel gegeben und mit etwas Holzkohle bedeckt. Der Tiegel wird mit einem Deckel verschlossen und dann erhitzt. Das entstandene graue Pulver wird auf eine Glasplatte aufgetragen und dann mit einer anderen Platte verrieben.

### Beobachtung:

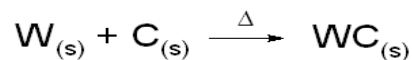
Nach kurzer Zeit beginnt der Tiegel zu glühen. Das erwünschte Produkt ist ein graues Pulver, das beim Reiben der beiden Glasplatten gegeneinander diese zerkratzt.

### Entsorgung:

Alle Reaktionsprodukte können in die Feststofftonne entsorgt werden.

### Auswertung:

Bei der Reaktion von Wolfram mit Kohle unter sehr hohen Temperaturen entsteht Wolframcarbid:



Wolframcarbid (WC) ist ein Einlagerungsmischkristall, bei dem die C-Atome in Kristallgitterlücken des Wolframs eingelagert werden. Dabei kommt es zu einer Gitterverzerrung, die das Gitter ausweitet. In dieses ausgeweitete Gitter wird in der Industrie Cobalt als „Bindemittel“ eingelagert, um der durch die Ausweitung hervorgerufenen Destabilisierung entgegenzuwirken. WC mit 6-10 % Cobalt hat eine Struktur, die der des Diamant ähnelt (= WIDIA):

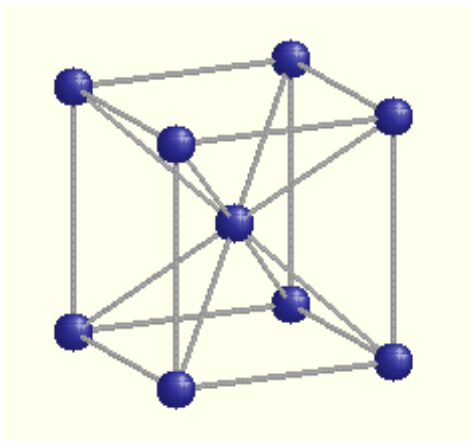


Abb. 4: Kubisch-raumzentrierte Konformation (Quelle: [http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap\\_5/kap5\\_3/grafik/kub\\_r.png](http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap_5/kap5_3/grafik/kub_r.png))

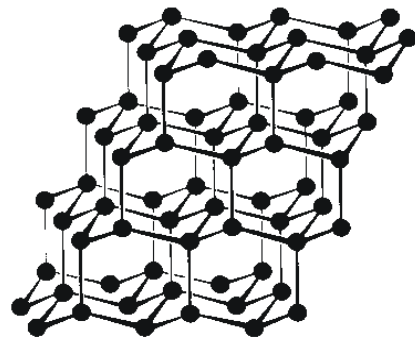


Abb. 5: Diamantstruktur (Quelle: <http://www.guidobauersachs.de/anorg/diamant.gif>)

Aufgrund dieser strukturellen Besonderheit und ihrer Ähnlichkeit zum Diamanten besitzt das Wolframcarbid auch eine sehr hohe Härte, die auf der Mohs'schen



Härteskala zwischen 9 und 10 liegt. Durch die Härte wird Wolframcarbid häufig in der Werkzeugindustrie und als Kugelschreiberkugel verwendet.

#### Mohs'sche Härteskala

| Härte | Mineral   | Ritzbarkeit                                   |
|-------|-----------|---|
| 1     | Talk      | Mit Fingernagel leicht ritzbar                |
| 2     | Gips      | Mit Fingernagel ritzbar                       |
| 3     | Kalkspat  | Mit Messerrücken leicht ritzbar               |
| 4     | Flussspat | Mit Messer leicht ritzbar                     |
| 5     | Apatit    | Mit Messer ritzbar                            |
| 6     | Orthoklas | Mit Stahlfeile ritzbar                        |
| 7     | Quarz     | Ritzt Fensterglas, schlägt gegenseitig Funken |
| 8     | Topas     | Ritzt Fensterglas, schlägt gegenseitig Funken |
| 9     | Korund    | Ritzt Fensterglas, schlägt mit Stahl Funken   |
| 10    | Diamant   | Ritzt Fensterglas, schlägt mit Stahl Funken   |

WC

Abb. 6: Mohs'sche Härteskala (Quelle: [http://www.planet-wissen.de/natur\\_technik/schmuck/edelsteine/img/tempx\\_edelsteine\\_skala\\_g.gif](http://www.planet-wissen.de/natur_technik/schmuck/edelsteine/img/tempx_edelsteine_skala_g.gif))

### 4.3 Versuch 3: Die benebelte Glühbirne

*„Von jeder der 200 Glühbirnen, die nicht funktionierten, habe ich etwas gelernt, das ich für den nächsten Versuch verwenden konnte.“* Thomas Alva Edison (\*1847 †1931)



Abb. 7: Glühbirne (Quelle: <http://www.musicalausbildung-blog.de/wordpress/wp-content/uploads/2008/09/gluehbirne400.jpg>)

#### Materialien:

Glühbirne, Mikrogasbrenner, Glühbirnenfassung mit Stromanschluss

#### Zeitbedarf:

Vorbereitung: 2 min

Durchführung: 2 min

Nachbereitung: 2 min

## Versuchsaufbau:



Abb. 7: Glühbirne mit Wolframoxidniederschlag (Quelle: <http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/umat/wolfram/gluehbirne.jpg>)

## Versuchsdurchführung:

Nachdem die Glühbirne in die Fassung geschraubt wurde und der Strom eingeschaltet ist, leuchtet sie. Dann brennt man vorsichtig mit dem Mikrogasbrenner ein Loch in die Glaswandung der Glühbirne und beobachtet was passiert.

## Beobachtung:

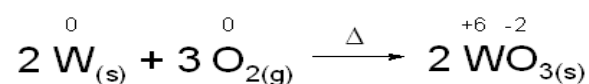
Sobald der Brenner ein Loch geschmolzen hat, wölbt sich das Glas an der Stelle bei Inertgas als Inhalt der Glühbirne nach außen. Bei Vakuum in der Glühbirne wölbt es sich nach innen. Kurz darauf kann ein bläulich-gelber Niederschlag an der Glaswand beobachtet werden und die Glühbirne erlischt schließlich, wenn der Draht durchgebrannt ist.

## Entsorgung:

Die Glühbirne wird zu Präsentationszwecken aufgehoben.

## Auswertung:

Dieser Reaktion liegt das Prinzip der Redoxreaktion zugrunde, da Wolfram oxidiert und Sauerstoff reduziert wird, wenn beide Elemente mit einander reagieren und den bläulich-gelben Niederschlag bilden.



Diese Färbung des Niederschlags entsteht durch die beiden Reaktionsprodukte gelbes Wolfram(VI)-oxid (Hauptprodukt) und blaues Wolframoxid,  $WO_{3-x}$ , (Nebenprodukt). Die Produkte schlagen sich durch Sublimation an der kalten Glaswandung nieder, weil durch die Öffnung Sauerstoff in die Glühbirne eindringt und direkt mit dem glühenden Wolfram reagiert. Das Hauptprodukt ( $WO_3$ ) ist das wichtigste Oxid des Wolframs und besitzt eine rhombische Kristallstruktur:

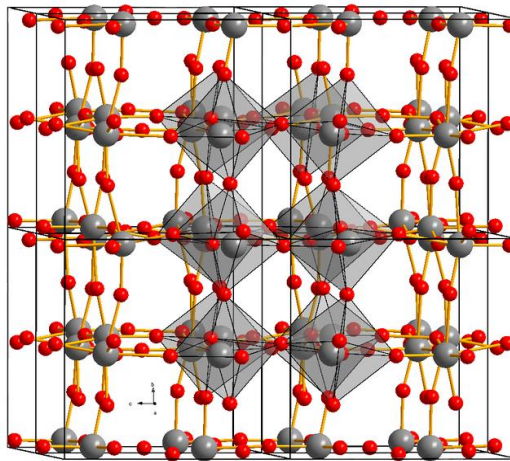


Abb. 8: Ausschnitt aus der Kristallstruktur des  $WO_3$  (Quelle: [http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Kristallstruktur\\_Wolfram%28VI%29-xid.png&filetimestamp=20090117150306](http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Kristallstruktur_Wolfram%28VI%29-xid.png&filetimestamp=20090117150306))

Die grau markierten Bereiche im Kristallgitter stellen die  $WO_6$ -Oktaeder als strukturelles Grundprinzip dar.

Das Wolfram(VI)-oxid wird in der Keramikindustrie als Gelbpigment verwendet und dient darüber hinaus als kratzfeste Beschichtung von optischen Linsen.

## 5. Wolfram(VI)-oxid erschließt neue Versuchsfelder

### 5.1 Versuch 4: Wie reagiert Wolfram(VI)-oxid mit Zink und Magnesium?

Chemikalien:

| Name             | Formel | H- Sätze            | P- Sätze                                | Gefahrensymbol | HessGISS   |
|------------------|--------|---------------------|---|----------------|------------|
| Wolfram(VI)-oxid | $WO_3$ | 302-315-<br>319-335 | 261-305+<br>351+338                     | Xn             | SI und SII |
| Zinkpulver       | Zn     | 260-250-<br>410     | 222-223-231+<br>232-273-370+<br>378-422 | F, N           | SI und SII |
| Magnesiumpulver  | Mg     | 250-260             | 222-223-231+                            | F              | SI und SII |

|  |  |  |                 |  |  |
|--|--|--|-----------------|--|--|
|  |  |  | 232-370+378-422 |  |  |
|--|--|--|-----------------|--|--|

Materialien:

Bunsenbrenner, 2 Reagenzgläser, Reagenzgasklammer, Reagenzglasgestell, Spatel, Waage, Pulvertrichter

Zeitbedarf:

Vorbereitung: 3 min

Durchführung: 3 min

Nachbereitung: 2 min

Versuchsaufbau:

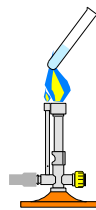


Abb. 9

Versuchsdurchführung:

Es werden zwei Reagenzgläser mit folgenden Gemischen befüllt:

1. 2 g Wolfram(VI)-oxid + 1,5 g Zink
2. 2 g Wolfram(VI)-oxid + 0,5 g Magnesium

Die beiden Reagenzgläser werden nacheinander so lange in die Flamme gehalten bis die Reaktionen einsetzen.

Beobachtung:

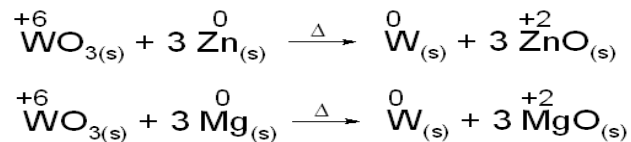
Die Reaktion mit Zink ist nicht annähernd so heftig wie mit Magnesium. Bei beiden Reaktionen setzt diese nach kurzer Zeit ein, wobei bei der Reaktion zwischen Wolfram(VI)-oxid und Magnesium ein greller Lichtblitz das Einsetzen der Reaktion anzeigt, während bei Zink eine Rotglut sichtbar ist. Das Reaktionsprodukt aus der Reaktion mit Zink gleicht in seinem Äußeren schwarzen, kleinen und porösen Brocken. Bei der Reaktion mit Magnesium entsteht eine feste, starre, grau-schwarze und kaum ablösbare Masse.

### Entsorgung:

Die Reaktionsprodukte werden in die Feststofftonne entsorgt.

### Auswertung:

Bei beiden Reaktionen handelt es sich um Redoxreaktionen:



Die jeweiligen Reaktionsprodukte sind neben Zink(II)-oxid, Magnesium(II)-oxid auch elementares Wolfram. Aufgrund der höheren Affinität des Magnesiums zum Sauerstoff ist die Reaktion heftiger als beim Zink. Hinzu kommt das größere Reduktionspotenzial des Magnesiums (Redoxpotentiale: Zn= -0,76 V; Mg= -2,372 V).

## 5.2 Versuch 5: Wolframblau, was ist das?

### Chemikalien:

| Name                   | Formel                              | H- Sätze        | P- Sätze  | Gefahrensymbol | HessGLSS   |
|------------------------|-------------------------------------|-----------------|---|----------------|------------|
| Schwefelsäure<br>(20%) | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>      | 314             | 280-301+<br>330+331-<br>309-310-<br>305+351+<br>338 | C              | SI und SII |
| Zinkpulver             | Zn                                  | 260-250-<br>410 | 222-223-<br>231+232-<br>273-370+<br>378-422         | F, N           | SI und SII |
| Natriumwolframat-Lsg.  | Na <sub>2</sub> WO <sub>4(aq)</sub> | 315-319         | 305+351+<br>338                                     | Xn             | SI und SII |

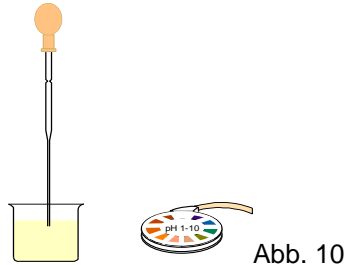
### Materialien:

Becherglas 100 mL, Spatellöffel, pH-Papier

### Zeitbedarf:

Vorbereitung: 10 min      Durchführung: 3 min      Nachbereitung: 2 min

### Versuchsaufbau:



### Versuchsdurchführung:

Ein Becherglas wird ungefähr einen Zentimeter hoch mit Natriumwolframat-Lösung befüllt und dann mit Schwefelsäure auf pH 3 eingestellt. Im Anschluss wird es mit 20 mL Wasser verdünnt. Daraufhin versetzt man die Lösung mit einer Spatelspitze Zinkpulver und rührt einmal kurz durch.

### Beobachtung:

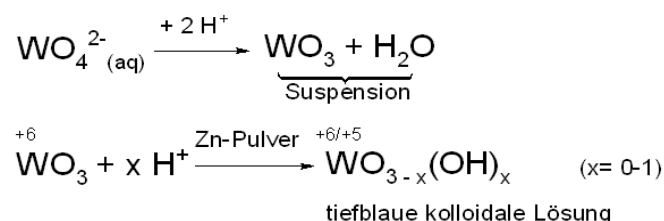
Nach der Zugabe des Zinkpulvers färbt sich die Lösung sofort tiefblau.

### Entsorgung:

Nach Neutralisation der Lösung muss diese in die anorganischen Schwermetallabfälle entsorgt werden.

### Auswertung:

Durch das Ansäuern der Wolframat-Lösung entsteht eine Suspension aus  $\text{WO}_3$  und Wasser, die durch weitere Zugabe von  $\text{H}^+$ -Ionen und Zinkpulver zu einer tiefblauen kolloidalen Lösung wird. Diese kolloidale Lösung besteht aus hydratisierten Mischoxiden des Wolframs.



Eigentlich entsteht nur das Wolfram(VI)-oxid, aber formal ist auch Wolfram(V)-oxid vorhanden, wobei bei diesem das „fehlende“ Elektron im Leitungsband delokalisiert ist. Somit kann hier von einem Charge-Transfer-Komplex gesprochen werden, bei welchem das Elektron zwischen dem sechs- und fünfwertigen Wolframoxids verschoben wird. Dieser Versuch des Wolframblaus dient als „empfindliche(r) Nachweis für die Wolframsäuren bzw. von Reduktionsmitteln“ (Holleman, Wiberg 2007, S. 1591).

### 5.3 Versuch 6: Künstlicher Scheelit im Vergleich mit Naturscheelit

#### Chemikalien:

| Name                     | Formel                                | H- Sätze | P- Sätze        | Gefahrensymbol | HessGISS   |
|--------------------------|---------------------------------------|----------|-----------------|----------------|------------|
| Natriumwolframat-Lsg.    | $\text{Na}_2\text{WO}_{4(\text{aq})}$ | 315-319  | 305+351<br>+338 | Xn             | SI und SII |
| Calciumchlorid-Lsg. (5%) | $\text{CaCl}_{2(\text{aq})}$          | 319      | 305+351<br>+338 | Xi             | SI und SII |

#### Materialien:

Reagenzglas, Reagenzglasgestell, Reagenzglasklammer, Spatel, Trichter mit Filter, Erlenmeyerkolben 200 mL, UV-Lampe, Tropfpipette

#### Zeitbedarf:

Vorbereitung: 5 min

Durchführung: 10 min

Nachbereitung: 3 min

#### Versuchsaufbau:

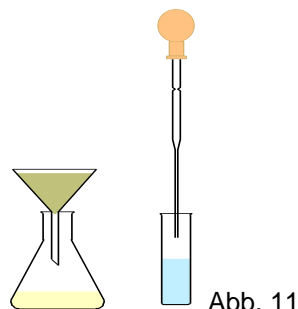


Abb. 11

### Versuchsdurchführung:

Zu der Natriumwolframat-Lösung wird tropfenweise Calciumchlorid-Lösung hinzugegeben. Dabei entsteht ein Niederschlag, der abfiltriert und unter eine UV-Lampe in einem abgedunkelten Raum gehalten wird.

### Beobachtung:

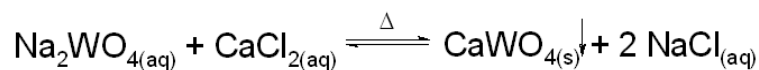
Der weiße Niederschlag, der direkt bei der Zugabe des Calciumchlorids entsteht, fluoresziert im UV-Licht blau-gelb.

### Entsorgung:

Der Feststoff wird in der Feststofftonne entsorgt.

### Auswertung:

Bei der Reaktion der beiden Lösungen fällt Calciumwolframat (Scheelit) aus.



Scheelit ist benannt nach Carl Wilhelm Scheele (1742 – 1786), einem deutschen Apotheker, der Mineralien untersuchte u.a. Tungsten ( $\text{CaWO}_4$ ). Die Struktur des Scheelits besteht aus einem tetragonalen Kristallsystem (s. Abb. 12).

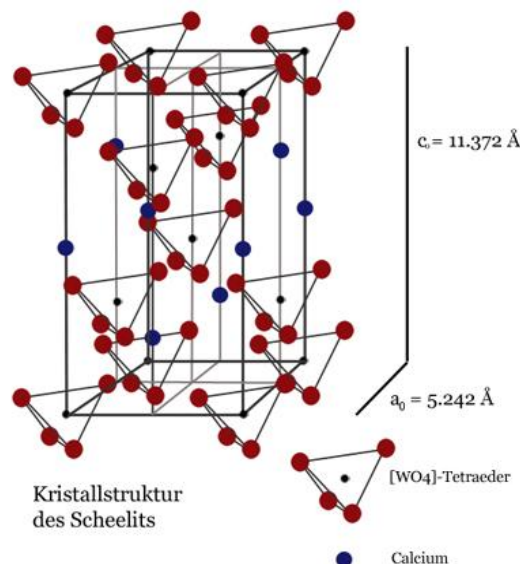


Abb. 12: Kristallsystem des Scheelits (Quelle: [http://home.arcor.de/geologie-mineralogie/mineralogie/lumi/struktur\\_scheelit.jpg](http://home.arcor.de/geologie-mineralogie/mineralogie/lumi/struktur_scheelit.jpg))



Anhand der natürlichen Scheelite kann man eine bipyramidale-pseudo-oktaedrische Kristallform erkennen.



Scheelit, Schluai/China, Foto und Copyright: Thomas Seilnacht

Abb. 13: Scheelit (Quelle: <http://www.seilnacht.com/Lexikon/scheelit2.JPG>)

Im Allgemeinen gelten Wolframate als Luminophore, die Verwendung in Leuchtfarben, Oszilloskopen und Fluoreszenzschirmen finden.

#### 5.4 Versuch 7: Farbspiele des Wolframoxids (DEMO)

##### Chemikalien:

| Name                | Formel  | H- Sätze                      | P- Sätze  | Gefahrensymbol | HessGISS   |
|---------------------|---|-------------------------------|---|----------------|------------|
| Polywolframat       | $\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ | Keine Kennzeichnung vorhanden |   | Xn, Xi         | SI und SII |
| Wasserstoff         | $\text{H}_2$  | 220-280                       | 210-377-381-403                                     | F+             | SI und SII |
| Schwefelsäure (20%) | $\text{H}_2\text{SO}_4$                             | 314                           | 280-301+<br>330+331-<br>309-310-<br>305+351+<br>338 | C              | SI und SII |

##### Materialien:

Bunsenbrenner, Glühröhr, Porzellanschiffchen, 2 durchbohrte Gummistopfen, Gaswaschflaschen, 3 Stativstangen, Doppelmuffen, Gummischläuche, Wasserstoffflasche, Klammern, Spatel, gebogenes Glasrohr

##### Zeitbedarf:

Vorbereitung: 30 min      Durchführung: 45 min      Nachbereitung: 5 min

### Versuchsaufbau:



Abb. 13

### Versuchsdurchführung:

Das „saure Natriumwolframat“ (Polywolframat) wird in das Porzellanschiffchen gegeben, woraufhin dieses dann im Glührohr platziert wird. Nun wird die gesamte Apparatur mit Wasserstoff gespült, der am Ende des gebogenen Glasrohres entzündet wird, um anhand der Flammengröße einzustellen, wie viel Wasserstoff durch die Apparatur geleitet wird. Dann wird mit dem Brenner die Substanz im Glührohr erhitzt. Nachdem die gewünschte Färbung der Substanz auftritt, wird die Apparatur solange mit Wasserstoff gespült, bis sie sich abgekühlt hat.

### Beobachtung:

Als sich die Rotglut beim Erhitzen einstellt, können bereits erste Verfärbungen beobachtet werden. Das weiße Ausgangsprodukt verfärbt sich mit der Zeit von Blau über violett zu rot, um schließlich eine goldgelbe Färbung aufzuweisen (s. Abb. 14).



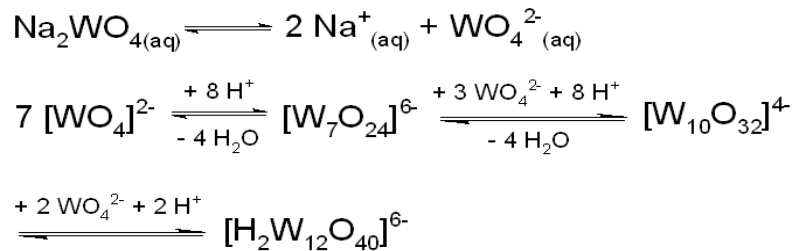
Abb. 14

### Entsorgung:

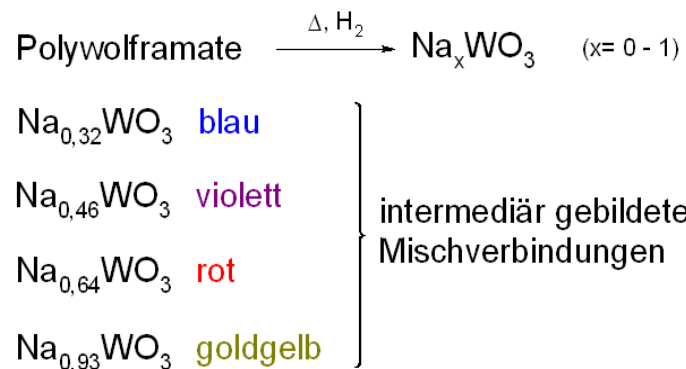
Die Natriumwolframbronzen werden in die Feststofftonne entsorgt.

### Auswertung:

Die Herstellung des Polywolframats erfolgt über das Ansäuern der Natriumwolfram-Lösung mit Salzsäure und dem anschließenden Auskristallisieren dieser Lösung. Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine sogenannte Kondensationsreaktion, die bei einem pH 7 abwärts einsetzt:



Bei der Reaktion des Polywolframats mit Wasserstoff kommt es zu einer Teilreduktion des Wolfram(VI)-oxids, bei dem verschiedene intermediäre Mischverbindungen spezifischer Färbungen auftreten:



Das entstandene Produkt wird auch als Wolframbronzen bezeichnet. Diesen liegt ein dreidimensionales Netzwerk aus allseitig eckenverknüpften  $\text{WO}_6$ -Oktaedern zugrunde, wobei drei strukturelle Grundtypen unterschieden werden können:

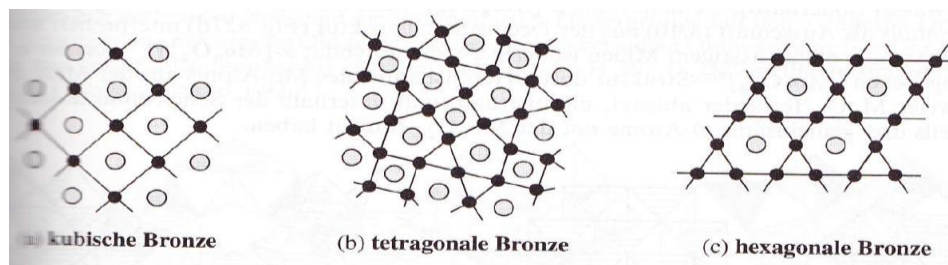


Abb. 15: Strukturelle Grundtypen der Wolframbronzen: **Schwarzer Punkt:** Natrium; **Weißer Punkt:** Wolfram; Sauerstoff liegt auf den Linien sowie ober- und unterhalb des Wolframs → stellt Schichtverknüpfung her (Quelle: Holleman Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie 102. Auflage, S. 1595)

## 5.5 Versuch 8: Von der Wolframsäure zurück zum Wolfram(VI)-oxid

### Chemikalien:

| Name                  | Formel                   | H- Sätze                      | P- Sätze  | Gefahrensymbol | HessGISS   |
|-----------------------|--------------------------|-------------------------------|---|----------------|------------|
| Natriumwolframat-Lsg. | $\text{Na}_2\text{WO}_4$ | 315-319                       | 305+351<br>+338                                     | Xn             | SI und SII |
| Schwefelsäure (20%)   | $\text{H}_2\text{SO}_4$  | 314                           | 280-301+<br>330+331-<br>309-310-<br>305+351+<br>338 | C              | SI und SII |
| Wolframsäure          | $\text{H}_2\text{WO}_4$  | Keine Kennzeichnung vorhanden |   |                |            |

### Materialien:

Reagenzglas, Reagenzglasgestell, Reagenzglasklammer, Brenner

### Zeitbedarf:

Vorbereitung: 3 min      Durchführung: 5 min      Nachbereitung: 3 min

### Versuchsaufbau:

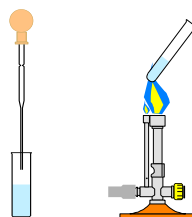


Abb. 16

### Versuchsdurchführung:

Die Natriumwolframat-Lösung wird in das Reagenzglas gegeben und solange mit Schwefelsäure versetzt bis sich ein gelblich-weißer Niederschlag bildet. Dieser Niederschlag wird daraufhin im Reagenzglas über dem Bunsenbrenner solange erhitzt, bis der Niederschlag völlig getrocknet ist. Am Ende kann das Produkt zur Betrachtung auf ein Papier gegeben werden.

### Beobachtung:

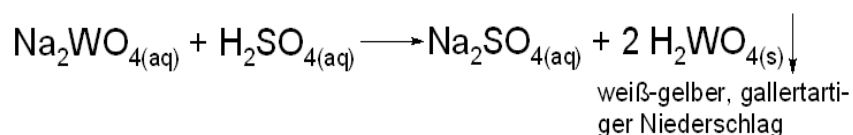
Nach der Zugabe der Schwefelsäure entsteht der beschriebene gelblich-weiße Niederschlag von gallertartiger Masse. Durch das Erhitzen verdampft das Wasser und ein gelbes Pulver bleibt übrig.

### Entsorgung:

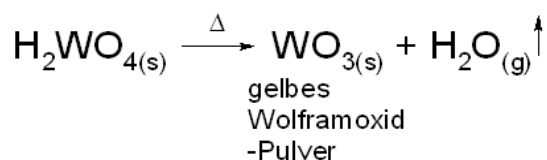
Die entstandenen Feststoffe werden in die Feststofftonne entsorgt.

### Auswertung:

Im ersten Teil des Versuches wird die Wolframsäure gefällt, indem sie mit Schwefelsäure angesäuert wird. Wolframsäure ist ein Feststoff.



Der zweite Teil ist eine Kondensationsreaktion, bei der das gelbe Wolfram(VI)-oxid als Reaktionsprodukt entsteht und Wasser verdampft.



Die Wolframsäure ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) ist nicht analog zur Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) aufgebaut, sondern besitzt eine Schichtstruktur aus  $\text{WO}_6$ -Oktaedern. Die  $\text{WO}_4^{2-}$ - Ionen hingegen sind analog zu  $\text{SO}_4^{2-}$ - Ionen tetraedrisch gebaut.

## **6. Methodisch- didaktische Analyse**

### **6.1 Einordnung der Versuche in den Lehrplan nach G8**

Der Versuch 1 kann beispielweise im Lehrplan der Klasse 7G.2 eingeordnet werden, wo die chemische Reaktion von Metallen mit Schwefel bzw. die Sulfidbildung behandelt werden. Ebenso kann Versuch 4 thematisch dieser Klasse zugeordnet

werden, weil dort die Umkehrung der Oxidbildung behandelt wird. Weiterhin könnte er für die Thematik der in E.1 behandelten Redoxreaktionen relevant sein. Der Versuch 3 kann durch eine sehr anschauliche Reaktion das Sachgebiet der Redoxreaktionen ergänzen. In diesem Themenfeld wird auch die Themenstellung der Metalle als Werkstoffe im Rahmen von Projekten aufgeführt, was eine Einbettung des Versuchs 2 ermöglichen könnte. Für den Grund- und den Leistungskurs Chemie in der Qualifikationsphase 3 könnte auch der Versuch 6 interessant sein, da er sich aufgrund seiner Fällungsreaktion auch für das Themengebiet des Chemischen Gleichgewichts eignet.

## 6.2 Versuchsaufwand

Grundlegend muss gesagt werden, dass der Kostenaufwand für die Versuche mit Wolfram sehr hoch ist, weil Wolfram teuer ist (15 € für 50 g).

Versuch 1 (Vorbereitung: 3 min, Durchführung: 5 min, Nachbereitung: 3 min) bietet innerhalb kurzer Zeit einen schönen Erfolg. Die Schüler müssen lediglich ein Gemisch aus Wolframmetallpulver und Schwefel herstellen und es dann mit der Absorberschicht überschichten und erhitzen. Das Ergebnis des Versuchs ist durch die Eigenschaften des Produktes sehr anschaulich.

Der 2. Versuch ist hingegen etwas aufwändiger, da er von der Versuchsdauer her nur für eine Doppelstunde geeignet ist (Vorbereitung: 3 min, Durchführung: 30 min, Nachbereitung: 3 min). Die nötigen Vorbereitungen und Handgriffe für den Versuch sind auch ohne große Vorkenntnis durchführbar.

Versuch 3 ist ebenso einfach gehalten und für jedermann durchführbar (Vorbereitung: 2 min, Durchführung: 2 min, Nachbereitung: 2 min). Zudem präsentiert er ein beeindruckendes Ergebnis mit der eingefärbten Glühbirne.

Versuch 4 (Vorbereitung: 3 min, Durchführung: 3 min, Nachbereitung: 2 min) ist ein schöner Versuch mit hoher Anschaulichkeit bezüglich der unterschiedlichen Reaktionsverläufe bei der Reaktion von Wolfram(VI)-oxid mit verschiedenen Metallen, der in kurzer Zeit durchführbar ist.

Versuch 5 (Vorbereitung: 10 min, Durchführung: 3 min, Nachbereitung: 2 min) bedarf einer etwas längeren Vorbereitung, weil die Ausgangssubstanz (Natriumwolframat-

Lösung) erst noch hergestellt werden muss. Ansonsten ist es ein einfacher Versuch mit einem eindrucksvollen Ergebnis – der Blaufärbung der Lösung.

Im 6. Versuch beim Herstellen des künstlichen Scheelits (Vorbereitung: 5 min, Durchführung: 10 min, Nachbereitung: 3 min) besteht der größte Aufwand in der Zeit, die es bedarf, damit der Niederschlag trocknet und unter der UV-Lampe angeschaut werden kann. Ansonsten ist er gut durchführbar, wenn die Natriumwolframat-Lösung bereits vorbereitet wurde.

Versuch 7 (Vorbereitung: 1Tag, Durchführung: 45 min, Nachbereitung: 5 min) ist ein sehr aufwendiger Versuch. Der Versuchsaufbau ist sehr zeitaufwendig und erfordert Vorkenntnisse beim Aufbau von Gasflaschen. Das Ergebnis würde ganz klar für eine Durchführung in der Schule sprechen, aber der Aufwand ist dafür zu groß. Im Rahmen einer Projektwoche hingegen könnte es möglich sein.

Versuch 8 (Vorbereitung: 3 min, Durchführung: 5 min, Nachbereitung: 3 min) ist im Grunde genommen mit wenig Aufwand verbunden, wobei er aus zwei kleinen Versuchen besteht, die nacheinander durchgeführt werden können. Hierbei werden thematisch Fällungs- und Kondensationsreaktion anschaulich mit einander kombiniert.

### **6.3 Versuchsdurchführung**

Im Großen und Ganzen funktionieren die Versuche ohne Probleme und sind auch bezüglich ihres Aufwandes überschaubar. Die in den Versuchen verwendeten Chemikalien sind ausnahmslos von Schülern nach HessGISS in SI und SII handhabbar, dennoch gilt es besonders bei dem Versuch 7 bei der Herstellung der Natrium-wolframbronzen sorgfältig zu arbeiten, weil bei der Arbeit mit Wasserstoff die Dichtigkeit der Apparatur von großer Bedeutung ist. Ist diese nicht gegeben, könnte es zu einer Knallgasexplosion kommen. Somit können alle Versuche als Schülerversuche eingesetzt und zum Großteil sogar als experimentelle Hausaufgabe aufgegeben werden.

## 7. Literaturverzeichnis

### Sekundärliteratur:

- Holleman, Wiberg. 2007. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 102. Auflage. Berlin, New York: Walter de Gruyter.
- Binnewies (et al.). 2004. *Allgemeine und Anorganische Chemie*. 1. Auflage. München: Spektrum.

### Internetquellen:

- <http://193.170.209.193/keimgasse/0809/Chemie/Wolfram.pdf> (28.03.2012, 9:08)
- <http://www.seilnacht.com/Lexikon/74Wolfr.htm> (28.03.2012, 9:51)
- [http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/umat/metalle\\_technisch/wolfram.jpg](http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/umat/metalle_technisch/wolfram.jpg) (16.12.2011, 13:05)
- <http://www.njuuz.de/wp-content/uploads/2010/10/gluehbirne.jpg> (16.12.2011, 13:10)
- [http://opus.kobv.de/tuberlin/volltexte/2006/1295/pdf/seeger\\_stefan.pdf](http://opus.kobv.de/tuberlin/volltexte/2006/1295/pdf/seeger_stefan.pdf) (16.12.2011; 18:13)
- [http://www.planet-wissen.de/natur\\_technik/schmuck/edelsteine/img/tempx\\_edelsteine\\_skala\\_g.gif](http://www.planet-wissen.de/natur_technik/schmuck/edelsteine/img/tempx_edelsteine_skala_g.gif) (16.12.2011, 18:51)
- [http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap\\_5/kap5\\_3/grafik/kub\\_r.png](http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap_5/kap5_3/grafik/kub_r.png) (16.12.2011, 19:30)
- <http://www.guidobauersachs.de/anorg/diamant.gif> (16.12.2011, 19:37)
- <http://www.musicalausbildung-blog.de/wordpress/wp-content/uploads/2008/09/gluehbirne400.jpg> (16.12.2011, 20:17)
- [http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Kristallstruktur\\_Wolfram%28VI%29-oxid.png&filetimestamp=20090117150306](http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Kristallstruktur_Wolfram%28VI%29-oxid.png&filetimestamp=20090117150306) (16.12.2011, 20:22)
- <http://www.lookchem.com/300w/2010/074/1311-93-9.jpg> (17.12.2011, 00:22)
- [http://home.arcor.de/geologie-mineralogie/mineralogie/lumi/struktur\\_scheelit.jpg](http://home.arcor.de/geologie-mineralogie/mineralogie/lumi/struktur_scheelit.jpg) (17.12.2011, 00:26)