Über die Bestimmung des Wismuts als Metall.

VON ALBIN KURTENACKER und FELICITAS WERNER.

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt, um zu untersuchen, ob sich auf die Fällung des Wismuts als Metall eine maßanalytische Methode zur Bestimmung des Wismuts gründen ließe. Eine derartige Methode müßte viel allgemeiner anwendbar sein, als die bisher empfohlenen Methoden, die auf der Fällung unlöslicher Salze beruhen, denn die Begleitmetalle des Wismuts werden im allgemeinen nicht leicht zu Metall reduziert; sie wirken also nicht störend.

Nach einer Bemerkung von C. MEINEKE¹⁾ hat DE KONINCK bereits versucht, das Wismut durch Zinnchlorür als Metall zu fällen und dann dieses Metall durch Ferrisulfat und Permanganat zu titrieren. Er erhielt keine befriedigenden Resultate.

Wir fanden, daß salzsaure Ferrichloridlösung zur Auflösung des Wismuts viel besser geeignet ist als Ferrisulfat. In letzterer Lösung scheiden sich auf dem zu lösenden Metall basische Wismutsalze ab, die die weitere Einwirkung des Ferrisalzes erschweren, so daß die Auflösung nach vielen Stunden noch nicht beendet ist. In der Ferrichloridlösung dagegen löst sich gefälltes Wismutmetall schon bei Zimmertemperatur leicht auf, in der Wärme ist die Auflösung in wenigen Minuten beendet. Aber auch Bohrspäne von Handelswismut lösen sich in der Wärme relativ leicht. Wir prüften die Richtigkeit der Titration mit reinem, von der Firma KAHLBAUM bezogenen Wismutmetall. Gewogene Proben wurden in der Eisenchloridlösung gelöst und das entstandene Ferrosalz mit Permanganat titriert. Der Permanganatverbrauch entsprach genau der nach der Gleichung: $\text{Bi} + 3 \text{Fe}^{+++} = \text{Bi}^{+++} + 3 \text{Fe}^{++}$ geforderten Menge.

Nun untersuchten wir die aus Wismutnitratlösungen mit Formaldehyd, unterphosphoriger Säure oder Alkalistannit gefällten Metallniederschläge auf die angegebene Art. Die erhaltenen Resultate waren bis 5% zu niedrig; außerdem stimmten sie auch unter-

¹⁾ DE KONINCK-MEINEKE, Lehrbuch der chemischen Analyse, II. Bd., S. 49.

einander schlecht überein. Wenn man berücksichtigt, daß durch Wägung der mit obigen Reduktionsmitteln gefällten Niederschläge richtige oder um einige Zehntel Prozente zu hohe Werte erhalten werden, so sind die Titrationsergebnisse nur so erklärbar, daß die Niederschläge nicht aus reinem Metall bestehen, sondern daß sie mit Wismutoxydul verunreinigt sind. Ein Gehalt von Oxydul muß in den Titrationsergebnissen sehr stark zum Ausdruck kommen, da das Wismutoxydul eine dreimal kleinere Menge Ferrisalz reduziert als Wismutmetall. Durch Wägung läßt sich die Anwesenheit geringer Mengen Oxydul im Wismutmetall dagegen schwer feststellen, weil beide ein nur wenig verschiedenes Gewicht haben. Eine Beimengung von 10% Oxydul erhöht das Gewicht des Niederschlages nur um 0,77%, während dieselbe Menge Oxydul bei der maßanalytischen Bestimmung um 6,67% zu niedrige Werte bedingt.

L. MOSER¹⁾ hat bereits vermutet, daß der mit Formaldehyd gefällte Niederschlag oxydulhaltig sei und er konnte die Anwesenheit von Oxydul durch das Verhalten des Niederschlages gegenüber Lauge wahrscheinlich machen. Auch die Frage, ob bei der Reduktion mit Stannit, Wismutmetall oder -Oxydul entsteht, war Gegenstand vielfacher Untersuchungen,²⁾ die schließlich zu dem Ergebnis führten, daß zumindest bei Anwendung eines Überschusses an Stannit nur Wismutmetall gebildet werden soll.

Die unten anzuführenden Versuche beweisen, daß sich mit jedem der untersuchten Reduktionsmittel oxydulhaltiges Metall abscheidet und dies auch, wenn man die Reduktionsmittel in großem Überschuß anwendet. Da der Oxydulgehalt bei der maßanalytischen Bestimmung große Fehler verursacht, kann die Methode zur Titration des Wismuts nicht angewendet werden.

Wir führten besonders mit Formaldehyd als Fällungsmittel zahlreiche Versuche aus, um durch Änderung der Fällungsbedingungen quantitative Reduktion zu Metall zu erzielen. Die Bemühungen blieben erfolglos. Es gelang nicht einmal unter vollständiger Gleichhaltung der Fällungsbedingungen übereinstimmende Resultate zu erhalten, vielmehr wiesen die Resultate auch hier Differenzen bis zu 3% auf.

Erst nach Auffindung der Bedingungen für die vollständige

¹⁾ L. MOSER, Die Bestimmungsmethoden des Wismuts, Seite 41.

²⁾ Literatur hierüber, siehe Gmelin-Kraut, Handbuch der anorg. Chemie, 7. Aufl., Bd. III/2, S. 951.

Reduktion des Wismuts zu Metall wird es möglich sein, die Metallfällung zur Grundlage einer vielseitig anwendbaren Titrationsmethode für Wismut zu machen.

Versuche.

1. Nachstehende Mengen Wismut (KAHLBAUM) wurden in Kohlen-säure-Atmosphäre in je 20 ccm einer Eisenchloridlösung gelöst, welche 200 g FeCl_3 und 250 ccm konz. Salzsäure pro Liter enthielt. Nach vollendeter Lösung wurde stark verdünnt, mit Mangansulfat-Phosphorsäure versetzt und in einer Porzellanschale mit Permanganat titriert. Die beim Verdünnen ausfallenden basischen Wismutsalze erschwerten das Erkennen des Titrationsendes nicht. Die Eisenchloridlösung selbst verbrauchte kein Permanganat.

Einwage:	0,2188 g Bi;	verbraucht	31,59 ccm n/10 KMnO_4	entsprech.	0,2191 g Bi
"	0,2327 " "	"	33,64 " "	"	0,2333 " "
"	0,2570 " "	"	37,17 " "	"	0,2577 " "

2. Gewichtsanalytische Bestimmung mit Formaldehyd. Diese Methode wurde von L. VANINO und F. TREUBERT¹⁾ empfohlen. MOSER (l. c.) und TREADWELL²⁾ erhielten nach der Methode etwas zu hohe Werte, die MOSER, wie oben bemerkt, auf Verunreinigung des Niederschlages mit Wismutoxydul zurückführt, während TREADWELL dieselben mit Okklusion von Alkali erklärt. Wir erhielten nach der Methode ebenfalls etwas zu hohe Werte:

19,98 ccm $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung,	entspr.	0,1364 g Bi	gaben	0,1366 g Bi,	d. i.	100,1%
29,95 " " "	"	0,2045 " "	"	0,2054 " "	"	100,5 "
39,96 " " "	"	0,2729 " "	"	0,2735 " "	"	100,2 "

MOSER konnte im Filtrat vom Wismutniederschlag mit S'' -Ionen stets noch Wismut nachweisen. Wir schieden das Wismut aus dem Filtrat als Sulfid ab und bestimmten es einigemale. Wir fanden, daß in ungünstigen Fällen etwa 1% der angewandten Wismutmenge ins Filtrat übergeht, daß sich diese Menge aber durch Anwendung genügender Formaldehydkonzentration bei der Fällung auf unwäg-bare Spuren herabdrücken läßt.

3. Maßanalytische Bestimmung mit Formaldehyd als Reduktions-mittel. Schwachsaure Wismutnitratlösung wurde mit Wasser auf 100 ccm verdünnt und mit Lauge annähernd neutralisiert. Hierauf wurden 5—10 ccm Formaldehyd (40%) und 20—40 ccm Natron-

¹⁾ *Berl. Ber.* 31 (1898), 1903.

²⁾ TREADWELL, *Lehrbuch der analytischen Chemie*, II. Bd., 9. Aufl., S. 151.

lauge (10%) zugegeben. Nun wurde auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit vollkommen klar geworden war. Bei längerem Erhitzen, besonders bei Anwendung hoher Formaldehyd- und Laugenkonzentration färbt sich die Flüssigkeit gelb bis tief braunrot, ohne daß damit eine merkliche Änderung der Resultate verbunden wäre. Der mit einem Glasstab zu einem Metallklumpen vereinigte Niederschlag wurde durch Dekantation mit heißem Wasser ausgewaschen, in Eisenchloridlösung gelöst und wie oben titriert.

Bei Anwendung von 20—40 ccm Wismutlösung, entsprechend 0,1365—0,2730 g Wismut, erhielten wir, wenn die Fällung mit 5 ccm Formaldehyd und 20 ccm Lauge bewirkt wurde, im Mittel von 23 Versuchen 96,4% der angewandten Wismutmenge. 8 Bestimmungen lagen zwischen 95,1 und 96,0%, 8 Bestimmungen zwischen 96,1 und 97,0%, 7 Bestimmungen zwischen 97,1 und 97,6%.

Wurde mit 10 ccm Formaldehyd und 20 ccm Lauge gefällt, so ergaben 10 Versuche im Mittel 97,3% statt 100. Davon lagen 2 Werte bei 95,2 resp. 96,3%, 6 Werte zwischen 96,9 und 97,7% und 2 Werte bei 98,5%.

Höhere Lauge- und Formaldehydkonzentration hatte auf die Resultate keinen merkbaren Einfluß, ebenso wurden die Resultate durch die Art der Fällung, die Verdünnung der Wismutlösung, die Dauer des Erhitzens u. dgl. nicht beeinflußt.

4. Reduktion mit unterphosphoriger Säure. Dieses Reduktionsmittel wurde von W. MUTHMANN und F. MAWROW¹⁾ für die gewichtsanalytische Bestimmung des Wismuts vorgeschlagen. Wir versetzten eine abgemessene Zahl Kubikzentimeter Wismutnitratlösung mit 10 ccm Natriumhypophosphitlösung (50%) und erhitzen auf dem Wasserbade bis zum Klarwerden der über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit. Dann wurde filtriert und weiter wie unter 3 angegeben, verfahren:

Bi(NO ₃) ₃	Bi	n/10 KMnO ₄	Bi
20,05 ccm, entspr. 0,1369 g,	verbr. 19,25 ccm, entspr. 0,1335 g,	d. i. 97,5%	
30 " "	0,2047 "	28,68 "	0,1989 " 97,1 "
40 " "	0,2731 "	38,98 "	0,2704 " 99,0 "

Mit Ausnahme des letzten Versuches gaben die Filtrate mit Natriumsulfid Wismutreaktion.

¹⁾ Z. anorg. Chem. 13 (1897), 209.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 123.

5. Reduktion mit Stannit. Die Wismutlösung wurde mit 10 ccm Weinsäurelösung (10%) und 20 ccm Natronlauge (10%) versetzt. Zu der klaren Lösung wurde die doppelte Zahl Kubikzentimeter einer Stannitlösung zugegeben, die hergestellt wurde durch Auflösen von 9 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 30 g Weinsäure in Lauge und Auffüllen auf 400 ccm. Nun wurde auf dem Wasserbade erhitzt und weiter wie oben verfahren:

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	Bi	n/10 KMnO_4	Bi
20,05 ccm, entspr. 0,1369 g,	verbr. 19,49 ccm, entspr. 0,1352 g,	d. i. 98,8 %	
40,08 „ „ 0,2736 „ „	38,50 „ „ 0,2669 „ „	97,5 „	
20,10 „ „ 0,1372 „ „	19,35 „ „ 0,1342 „ „	97,8 „	

Brünn, *Deutsche technische Hochschule, Laboratorium für anorganische, physikalische und analytische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Mai 1922.