

Eine spezifische Reaktion auf Wismut durch Bildung von Wismutoxydul.

Von

N. A. Tananaeff¹⁾.

Analytisches Laboratorium des Kiewer Industrie-Instituts.

[Eingegangen am 30. März 1936.]

Der Nachweis von Wismut durch Reduktion zu metallischem Wismut mit Zinnchlorür in alkalischer Lösung gehört zu den empfindlichsten Reaktionen, da er es gestattet, das Wismut noch in 1 *ccm* einer 0,001 n-Lösung nachzuweisen. Da sich auf diese Weise aber auch Ag', Hg' und Hg'' nachweisen lassen, so war es wünschenswert, ein Reduktionsmittel zu finden, das wohl Bi''' genügend reduziert, dabei aber Ag', Hg' und Hg'' unverändert läßt.

Als ein solches Reduktionsmittel erschien mir das komplexe Ion $\text{Mn}(\text{CN})_6'''$ oder, mit anderen Worten, eine Lösung von Mangansalz in einem Überschuß von Kaliumcyanidlösung am geeignetsten. Das komplexe Ion $\text{Mn}(\text{CN})_6'''$ wird bekanntlich leicht zu $\text{Mn}(\text{CN})_6'''$ oxydiert. Da das Wismut-Ion keine Cyanverbindungen bildet, läßt sich seine Reduktion zu metallischem Wismut leicht erreichen, während die beständigen komplexen Ionen $\text{Ag}(\text{CN})_2'$ und $\text{Hg}(\text{CN})_4''$ sich in derselben Zeit schwer reduzieren lassen. Der nachfolgende Versuch bestätigt diese Vermutung. Wenn man ein Manganosalz mit einem Überschuß von KCN behandelt und dann eine mäßig konzentrierte Lösung eines Wismut-salzes zusetzt, so fällt ein schwarzer Niederschlag aus, der in der Farbe mit dem durch die Reduktion von Wismut mit Zinnchlorür in alkalischer Lösung erhaltenen Niederschlag gleich ist, während unter den genannten Bedingungen kein anderes Ion eine analoge Fällung gibt. Mithin ist die Oxydation von $\text{Mn}(\text{CN})_6'''$ zu $\text{Mn}(\text{CN})_6'''$ eine für Wismut spezifische Reaktion. Eine nähere Untersuchung des gefällten schwarzen Niederschlags zeigt jedoch bald, daß er mit metallischem Wismut nicht identisch ist, denn der frisch gefällte Niederschlag ist nicht nur in Mineralsäuren, sondern auch in Essigsäure löslich. Läßt man den Niederschlag in der Lösung längere Zeit stehen, so wird er allmählich heller; besonders schnell (nach 10—15 Minuten) tritt dieses Hellerwerden ein, wenn man den Niederschlag auf einem Filter sammelt und mit heißem Wasser auswäscht.

Legt man den durch Dekantieren gut ausgewaschenen Niederschlag (bis das Waschwasser alkalifrei ist) auf rotes Lackmuspapier, so wird dieses gebläut.

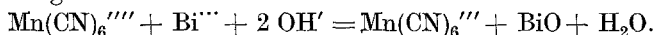
Bringt man jedoch auf denselben Niederschlag, nachdem er hell geworden, feuchtes rotes Lackmuspapier, so wird dieses nicht mehr gebläut.

¹⁾ Aus dem Russischen übersetzt von W. Dehio.

Genau ebenso verhält sich auch Ferrohydroxyd: In feuchtem Zustande bläut dasselbe rotes Lackmuspapier, jedoch im Verlauf der Zeit, wenn es sich oxydiert, verliert es diese Fähigkeit.

Erwähnenswert ist auch noch, daß der Wismutniederschlag nach längerem Stehenlassen und teilweisem Hellerwerden sich nicht mehr in Essigsäure, Salzsäure und auch nicht in Schwefelsäure löst.

Auf Grund dieser Eigenschaften ist anzunehmen, daß der gebildete schwarze Niederschlag aus Wismutoxydul¹⁾ besteht, das man nach folgender Gleichung erhält:



Mit der Zeit tritt dann die Reaktion: $3 \text{BiO} = \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi}$ auf und das gebildete Wismut löst sich nicht mehr in Salzsäure und Schwefelsäure.

Wenn auch die Reduktion des Wismuts alkalische Reaktion erfordert, so muß die Oxydation von $\text{Mn}(\text{CN})_6'''$ zu $\text{Mn}(\text{CN})_6'''$ leicht in saurer Lösung vor sich gehen (ebenso wie die Oxydation von $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$ zu $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$), da sie mit dem Verlust einer negativen Potenz verbunden ist. Löst man Wismutnitrat in Wasser und gibt genau so viel Salpetersäure hinzu, als gerade zu seiner Lösung erforderlich ist, so erhält man nach Zugabe von $\text{Mn}(\text{CN})_6'''$ kein Wismutoxydul, denn es fällt ein weißer Niederschlag (Wismuthydroxyd) aus, welcher sich erst beim Kochen allmählich bräunt. Gibt man jedoch mehr Salpetersäure (1:9) hinzu, als gerade zur Lösung des Wismutnitrats erforderlich ist, so fällt sofort ein schwarzer Niederschlag aus oder die Lösung wird dunkler.

Wendet man Wismutchlorür an, so muß natürlich mit Salzsäure (1:9) angesäuert werden.

Auf diese Weise läßt sich Wismut noch in 1 ccm einer 0,001 n-Lösung nachweisen, wobei allerdings keine Fällung, sondern eine Schwärzung der Lösung eintritt, die sich am besten erkennen läßt, wenn man von oben in das Reagensglas hineinsieht.

Zur Herstellung des Reagenses auf Wismut bereitet man sich eine gesättigte Kaliumcyanidlösung, verdünnt sie mit Wasser auf das 2—3fache Volumen und setzt so lange eine 10%ige Lösung eines Mangansalzes zu, bis sich der entstehende dunkelgrüne Niederschlag nur noch schwer löst. Die letzte Trübung verschwindet erst nach 5—10 Sekunden langem Schütteln. Ein derartig hergestelltes Reagens läßt sich in gut verschlossener Flasche mehrere Tage aufbewahren, jedoch ist es besser, es stets frisch herzustellen.

¹⁾ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., System-Nr. 19, S. 107 (1927) gibt eine große Literatur an, die die Beschreibung von Wismutoxydul beleuchtet. Jedoch ist nirgends ein Hinweis auf die von mir beschriebene Reaktion zu finden und außerdem wird nur die Bildung von Wismutoxydul zusammen mit anderen Produkten beschrieben, während die obige Reaktion es gestattet, das Präparat leicht in beliebigen Mengen zu erhalten.

Zur Erklärung des chemischen Vorgangs, der bei der Bildung des Wismutoxyduls vor sich geht, ist noch hinzuzufügen, daß das Filtrat vom Niederschlag bei Zerlegung mit Essigsäure Benzidinpapier bläut, während eine frisch bereitete Lösung von Mangano-Ion in KCN im Augenblick der Zerlegung des Komplexes mit Säure diese Bläung des Benzidinpapiers nicht hervorruft. Wir haben es also hier mit einer Oxydation des 2wertigen Mangans zu einer höheren Stufe zu tun.

Dasselbe sehen wir bei Behandlung einer Lösung des komplexen Ions mit Permanganat: Das zugefügte Permanganat entfärbt sich augenblicklich¹⁾ und man erhält eine farblose Lösung, die im Augenblick der Zersetzung mit Essigsäure Benzidinpapier bläut.

Ich werde mich noch weiter mit der genaueren Untersuchung des schwarzen Niederschlags und seiner Eigenschaften beschäftigen, ebenso mit der Untersuchung der bei der Oxydation des Cyankomplexes entstehenden Produkte.

Gang zum Nachweis von Wismut.

Man füllt ein Reagensglas etwa zu $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ mit dem Reagens und läßt an der Wand des geeigneten Glases ein wenig von der zu untersuchenden Flüssigkeit einfließen, die etwa 1:10 freie Säure (Salzsäure oder Salpetersäure) enthält. Ist Wismut in der Lösung enthalten, so bildet sich an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten ein dunkler Ring. Beim Umschwenken bildet sich bei Gegenwart von viel Wismut ein schwarzer Niederschlag oder bei geringen Mengen eine Schwärzung der Lösung. Andere Kationen stören bei dieser Reaktion nicht.

Hat man eine Schmelze zu untersuchen, so behandelt man sie mit Salpetersäure und setzt die erhaltene Lösung tropfenweise dem Reagens zu. Schmelzen, die Antimon und Zinn enthalten, geben bei der Behandlung mit Salpetersäure Niederschläge, die man sich absetzen läßt; mit der trüben Lösung verfährt man dann wie oben.

Zum Nachweis von Spuren Wismut in Kupfer löst man 1—2 g Metall in Salpetersäure, fügt zu der Lösung 1—2 Tropfen einer n-Ferrichloridlösung und darauf einen Überschuß an konz. Ammoniak zu und verdünnt, wenn nötig, mit Wasser. Die Lösung filtriert man durch ein nicht zu großes Filter, wäscht 1—2mal mit Wasser aus, feuchtet das Filter dann mit Salzsäure (1:1) an und wäscht mit kleinen Mengen Wasser nach. Dieses Filtrat prüft man dann in der beschriebenen Weise auf Wismut.

Zum Nachweis nach der Tüpfelmethode gibt man nacheinander zuerst 1 Tropfen des Reagenses, dann 1 Tropfen (0,01 ccm) der zu unter-

¹⁾ Die Entfärbung des Permanganats durch Reduktion durch CN' zu erklären, ist nicht möglich, denn das Kaliumcyanid färbt sich in dieser Konzentration schon durch 1 Tropfen einer konz. Permanganatlösung grün, d. h. es reduziert anfangs nur bis zur sechsten Wertigkeitsstufe.

suchenden Lösung und zum Schluß noch 1 Tropfen des Reagenses auf das Papier. Bei Gegenwart von Wismut erscheint auf dem Papier ein schwarzer Fleck, der infolge der Oxydation schnell verschwindet.

Empfindlichkeit: 0,01 mg in 0,01 ccm.

Zusammenfassung.

1. Durch Einwirkung von $\text{Mn}(\text{CN})_6^{4-}$ auf die zu untersuchende Lösung läßt sich Wismut als Oxydul nachweisen.
2. Andere in der Lösung anwesende Kationen stören die Reaktion nicht.
3. Die neue Reaktion gestattet den Nachweis von Wismut in 1 ccm einer 0,001 n-Lösung.
4. Mittels der Tüpfelmethode kann man noch 0,01 mg Wismut in 0,01 ccm nachweisen.
5. Die beschriebene Reaktion gestattet es, Wismutoxydul leicht in größeren Mengen herzustellen, und zwar frei von allen Beimengungen, die seine Identifizierung stören.

Über die potentiometrische Bestimmung von Cerosalzen mit Ferrocyamid.

Von

J. A. Atanasiu.

[Eingegangen am 16. Mai 1936.]

Unter diesem Titel hat P. Spacu¹⁾ in dieser Zeitschrift eine Mitteilung veröffentlicht, in der er meine im Jahre 1926 erschienene Arbeit²⁾ wieder aufnimmt.

P. Spacu, der die Titration ebenfalls in 30%iger alkoholischer Lösung nach meinen Angaben ausführt, ändert meine Methode in dem Sinne ab, daß er bei Zimmertemperatur arbeitet, die Titration umgekehrt durch Einbringen der Cerosalz-Lösung in die $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung vornimmt und eine $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung, an Stelle der von mir gebrauchten CeCl_3 -Lösung, im Beisein von KNO_3 verwendet.

Aus den Ausführungen von P. Spacu ergibt sich, daß der von ihm erhaltene Potentialsprung im Äquivalenzpunkt nur 132 Millivolt ausmacht, während ich Potentialsprünge von 192 Millivolt hatte. Ebenso erscheint der Umschlagspunkt viel langsamer, und man muß darauf nach seinen eigenen Angaben einige Minuten warten, während bei Anwendung meiner Methode bei 70° C der Potentialsprung im Äquivalenzpunkt sich sofort einstellt, was vom praktischen Standpunkt aus sehr wichtig ist.

¹⁾ Diese Ztschrft. **104**, 119 (1936). — ²⁾ Journ. Chim. Phys. **23**, 501 (1926).