

erörterte Methode an Genauigkeit der jodometrischen nicht nachsteht. Den Kupfergehalt des Präparates kontrollierte ich auf elektroanalytischem Wege. Die Mengenangaben des Kupfers sind auf Grund dieser Bestimmungen gemacht

Um die Brauchbarkeit der Methode darzutun, habe ich sie auf einige praktische Beispiele angewendet. In der unten folgenden Tabelle sehen wir die Angaben von zwei Messing- und zwei Lagermetall-Analysen. Die Ergebnisse der parallel ausgeführten elektrolytischen Kontrollen sind überall angegeben.

Bei der Messinganalyse habe ich zur Kupferbestimmung das Metall in der üblichen Weise in möglichst wenig Salpetersäure gelöst und nach Neutralisieren mit Kalilauge nach der oben beschriebenen Methode gefällt.

Die Auflösung der Lagermetalle geschah mit konz. Salpetersäure. Nach dem Abfiltrieren der Lösung von der zurückgebliebenen Metazinn- säure und Antimonsäure und nach dem Entfernen des Bleis mit Schwefel- säure verfuhr ich wie bei dem Messing.

Tabelle II.

Name des Präparates	Ein- wage g	Verbrauchte ccm $\frac{n}{10}$ -KMnO ₄ - Lösung	Ge- funden Cu g	Cu %	Elektrolytische Kontrolle			Diffe- renz %
					Ein- wage g	Gefunden Cu g	Cu %	
Messing I . .	0,2193	21,10	0,1340	61,10	3,000	0,1830	61,00	0,10
" II . .	0,0994	11,40	0,0724	72,82	0,3000	0,2187	72,90	0,08
Lagermetall I	1,0000	5,50	0,0349	3,49	1,0000	0,0348	3,48	0,01
" II	2,0000	10,80	0,0686	3,43	2,0000	0,0680	3,40	0,03

Herrn St. Gerö bin ich für die freundliche Mitwirkung bei den Kontrollbestimmungen zu bestem Dank verpflichtet.

Neue Versuche zur maßanalytischen Wismutbestimmung und ein daraus sich ergebendes Verfahren zur gewichtsanalytischen Schnellbestimmung des Wismuts in Erzen.

Von

Dr. Ing. Georg Günther Reissaus,

Münzwardein a D. am Staatshüttenlaboratorium der Hamburgischen Münze.

Von allen Metallen hat sich bisher allein Wismut mit Erfolg einer einwandfreien und nicht allzu unbequemen maßanalytischen Bestimmung entzogen. An Versuchen, maßanalytische Bestimmungsverfahren für

Wismut aufzufinden, hat es gewiss nicht gefehlt. Dass bis zum heutigen Tage noch kein brauchbares maanalytisches Verfahren vorliegt, hat seinen Grund zum grössten Teil in der charakteristischen Eigenschaft des Wismuts, infolge mehr oder weniger ausgeprägter Neigung seiner Verbindungen sich hydrolytischen Einflüssen gegenüber nicht hinreichend widerstandsfähig zu zeigen. Der Mühe einer Zusammenstellung und Kritik der bisher für die maßanalytische Bestimmung vorgeschlagenen Verfahren hat sich L. Moser in seinem übersichtlichen Buche «Die Bestimmungsmethoden des Wismuts und seine Trennung von den anderen Elementen» (Stuttgart, Verlag von Ferd. Enke) unterzogen. Ich kann daher wohl die Kenntnis der dort angefuhrten Verfahren als bekannt voraussetzen, bei denen es sich, abgesehen vom Hypochloritverfahren — Anwendung der Oxydationswirkung des fünfwertigen Wismuts —, um indirekte Bestimmungsmethoden handelt. In einer sich über mehrere Jahre erstreckenden Versuchsreihe hatte ich zunächst sämtliche bekannten Verfahren einer eingehenden experimentellen Prüfung unterworfen und sie z. T. wesentlich modifiziert. Das Ergebnis will ich an dieser Stelle nur kurz zusammenfassen.

Leitend für mich war bei diesen Arbeiten der Gesichtspunkt, ein Verfahren zu finden, das gegenüber dem recht zeitraubenden und umständlichen Trennungsgang bei den bisher üblichen gewichtsanalytischen Untersuchungsmethoden einen erheblichen Gewinn an Zeit und Sicherheit aufwies. Dieses Ziel liess sich bei den bekannten Verfahren nicht erreichen, obgleich die von mir modifizierten Methoden insbesondere nach dem Arsenat-, Molybdt-¹⁾, Phosphat- und Oxychloridverfahren²⁾ recht genaue Ergebnisse lieferten. Das recht umfangreiche Material dieser Arbeiten will ich daher an dieser Stelle nicht anfuhren.

Ein von mir gefundenes Verfahren hat die Auflösung metallischen Wismuts durch Ferrisulfat zur Grundlage. Eine grobe Trennung von den übrigen Elementen wurde zunächst ohne Rücksicht auf Blei und

1) Die Titration der Molybdänsäure wurde hierbei nach dem von mir s. Z. angegebenen Verfahren durchgeführt. Die maßanalytische Bestimmung des Molybdäns im Molybdänglanz und Ferromolybdn. Metall und Erz 21, 118 (1924); vergl. diese Ztschrft. 66, 50 (1925).

2) Das von Moser nicht angefuhrte Oxychloridverfahren hatte zur Grundlage die Ausfllung des in Salpetersäure gelösten Wismuts mittels Zusatzes einer gemessenen Menge überschüssiger $n/10$ -Kochsalzlösung und Verdünnung auf ein grösseres Volumen im Messkolben. In einem Teil des Filtrates wurde das nicht verbrauchte Kochsalz zurücktitriert.

Gangart durch Ausfällung als Oxychlorid erreicht, das durch ein Membranfilter ¹⁾ filtriert, in heisser Schwefelsäure gelöst und mit eisenfreier Zinkfeile reduziert wurde. Das schwammige Metall wurde abfiltriert, mit heissem Wasser zurückgespritzt, zunächst mit Ferrisulfatlösung und dann erst mit Schwefelsäure versetzt und bis zur Lösung erwärmt. Das gebildete Ferrosulfat wurde nach entsprechender Verdünnung mit Permanganat titriert.

Beleganalysen:

0,5 g reines Wismutmetall wurden in verdünnter Salpetersäure gelöst und nach dem erwähnten Verfahren behandelt.

Einwage	Ergebnis umgerechnet
g Bi	g Bi
0,5	0,4994
0,5	0,4996
0,5	0,5003
0,3	0,2990

In einer Erzprobe ergaben sich durch Titration . . . 36,35 % Bi,
nach dem üblichen gewichtsanal. Trennungsgang . . 36,5 % Bi.

Das Verfahren erwies sich als äusserst brauchbar, da nur wenige Filtrationen nötig sind und recht genaue Ergebnisse erhalten werden. Immerhin erfordert die Reduktion zu Metall durch Zinkfeile grosse Aufmerksamkeit und damit die ständige Anwesenheit des Chemikers.

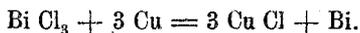
Die Sehnsucht des Wirtschaftslaboratoriums ist die „automatische Analyse“, Auf rein chemischem Wege wird sich dies Ziel wohl schwerlich jemals erreichen lassen; dagegen dürfte die Zuhilfenahme physikalischer Methoden diesem Vorhaben recht günstig sein. Von diesen wiederum halte ich die elektrometrischen Titrierverfahren an erster Stelle für berufen, den Untersuchungsgang von den subjektiven Einflüssen des Analytikers frei zu machen. So wie heute bereits das Millivoltmeter in Verbindung mit dem Thermolement in Grade Celsius geeicht wird, wird es in nicht zu ferner Zeit in Verbindung mit einer spezifischen Normalelektrode in Prozente des gesuchten Elementes geeicht werden. Die ersten Versuche auf diesem Wege führten mich zunächst zu einem einfachen Verfahren der elektrometrischen Zinkbestimmung, das jedoch das von mir gesteckte Ziel in dieser Form noch keineswegs erreicht.

¹⁾ Es wurde fast ausschliesslich mit Membranfiltern gearbeitet, wobei ich mich eines besonderen von mir konstruierten, ganz aus Hartgummi gearbeiteten grossen Saugtrichters bediente, der sauberes und schnelleres Arbeiten gewährleistete, als die s. Z. von der herstellenden Firma (E. de Haën) gelieferten Porzellantrichter.

Der darin¹⁾ mitgeteilte Weg sollte nun auch für die Bestimmung des Wismuts beschritten werden. Leider mussten aber die ersten bereits erfolgversprechenden Versuche infolge besonderer Umstände zunächst abgebrochen werden. Nach ihrer Vervollständigung wird hierüber später berichtet werden.

Es gelang mir nun, die Reduktion durch Anwendung von metallischem Kupfer an Stelle des Zinks in erheblich ruhigere Bahnen zu leiten, so dass sie auch sich selbst überlassen vollständig sicher verläuft. Dadurch dass sich überschüssiges Kupfer nicht in der Salzsäure auflöst, fällt zwar die weitere Behandlung mit Ferrisulfat und die Titration mit Permanganat fort, dafür findet eine weitere Vereinfachung dadurch statt, dass sich das in Lösung gegangene Kupfer leicht und scharf mit Bromat titrieren lässt. Das Verfahren beruht auf folgendem Grundgedanken.

Metallisches Kupfer fällt aus salzsauren Lösungen (nicht aber aus schwefelsauren Lösungen, während dagegen die Anwesenheit der Schwefelsäure nicht stört) alles Wismut in schön krystallisierter Form aus, während ein äquivalenter Teil des Kupfers als Cuprochlorid in Lösung geht.



Die farblose Cuprolösung wird durch Zusatz von Methylorange gerötet und mit Kaliumbromat heiss titriert. Das Ende der Reaktion zeigt sich durch einen äusserst scharfen Farbumschlag von zartrosa nach zartblau (Farbe des gebildeten Cuprichlorids) an.

Da nun metallisches Kupfer die meisten Metallsalze einschliesslich seiner eigenen reduziert, die Reduktion zu Metall jedoch nur beim Wismut, Arsen und teilweise beim Antimon²⁾ bewirkt, so ergibt sich einmal daraus, dass zur Durchführung einer Titration nach dem angegebenen Grundgedanken alle störenden Metalle entfernt werden müssen, weiterhin, dass dasselbe Verfahren, doppelt angewendet, diese Entfernung recht einfach bewirken könnte, vorausgesetzt, dass auf Gegenwart von Arsen und Antimon keine Rücksicht genommen zu werden braucht. Da dies bei Wismuterzen jedoch meist der Fall sein dürfte, so kann auf eine exakte Trennung nicht verzichtet werden. Der Gang des Verfahrens ist in diesem Falle zweckmässig folgender:

¹⁾ Siehe diese Ztschrft. 69, 450 (1926) „Bestimmung des Zinks durch elektrometrische Titration“.

²⁾ Die Fällbarkeit des Antimons durch Kupfer hängt hier von den Konzentrationsverhältnissen ab. Da jedoch Arsen immer stört und seine Entfernung leicht mit der des Antimons verbunden werden kann, habe ich auf eine genaue Festlegung der Bedingungen verzichten können.

Ohne auf die Gegenwart der Gangart Rücksicht zu nehmen, trenne man Wismut als Oxychlorid aus einer Einwage von 0,5 bis 1,0 *g*, wobei man darauf achtet, dass nach bekannten Verfahren Antimon in Lösung bleibt. Da mitausfallendes Blei die Reaktion nicht stört, braucht es ebenfalls nicht berücksichtigt zu werden. Man löst nach Filtration durch ein Membranfilter mit heisser verdünnter Salzsäure (im ganzen werden etwa 30 *ccm* konz. Salzsäure zugesetzt) in einen 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben, füllt mit Wasser auf ca. 200 *ccm* auf, erhitzt unter Überleiten von Kohlensäure zum Sieden, so dass alle Luft verdrängt ist, und gibt jetzt blanke Elektrolytkupferspäne hinzu. Nach etwa viertelstündigem Sieden überzeugt man sich durch Zugabe eines blanken Kupferspans davon, dass tatsächlich alles Wismut ausgefällt ist — der Kupferspan muss hierbei nach einigem Kochen noch völlig blank sein — und filtriert durch ein grosses Faltenfilter oder Glaswolle unter Kohlensäure in einen mit Kohlensäure oder etwas Bicarbonat versehenen Literkolben und wäscht mit heissem salzsäurehaltigem Wasser nach. Das Gesamtvolumen betrage etwa 400—500 *ccm*. Nunmehr versetze man mit einigen Tropfen Methylorange und titriere heiss mit $\frac{n}{10}$ -Kaliumbromatlösung. Ein äusserst scharfer Farbumschlag von zartrosa nach zartblau zeigt das Ende der Reaktion an. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass bei zu geringer Salzsäurekonzentration die Reaktion unvollständig verläuft.

Sehr zu beachten ist bei Durchführung des Verfahrens weiter, dass die salzsaure Wismutlösung nicht zu konzentriert sein darf, da bei hohen Konzentrationen (über 15 *g* Metall im Liter) die Wismutkryställchen als dichte festhaftende Haut die Kupferspäne überziehen und, da sie nicht abfallen, die weitere Einwirkung des Kupfers verhindern. Beim analytischen Arbeiten kommen jedoch derartig hohe Konzentrationen nicht in Frage; bei Anwendung einer Einwage von 0,5 bis 1,0 *g* und Verdünnung auf 200 *ccm* wird sie keineswegs auch nur annähernd erreicht. Da meist der Antimontiter der Bromatlösung bekannt ist, könnte daraus leicht durch Multiplikation mit 1,1536 der Wismuttiter erhalten werden.

Besser ist es, den Titer mit metallischem Wismut¹⁾ zu stellen. Hierzu werden 0,3 *g* reines Metall in einem 500 *ccm*-Erlenmeyer-

¹⁾ Metallisches Wismut von sehr hohem Reinheitsgrade (99,98 %) wurde mir s. Z. von den Süddeutschen Wismut- und Kupferwerken, Pforzheim, zu diesen Versuchen zur Verfügung gestellt. Der Gehalt wurde durch Vollanalyse bestätigt.

kolben mit 10 *ccm* konz. Schwefelsäure abgeraucht, mit 100 *ccm* kaltem Wasser und 30 *ccm* konz. Salzsäure gelöst und schliesslich auf ca. 200 *ccm* aufgefüllt. Danach wird, wie oben angegeben, weiterbehandelt. Der Abzug eines blinden Versuchs darf hierbei natürlich, wie bei allen Titrationen mit Bromat gegen Methylorange, nicht vergessen werden.

Beleganalysen:

Es wurden 0,3 *g* (0,4 *g*) Wismut in 20 *ccm* Salpetersäure (1 : 1) gelöst, im Porzellantiegel auf dem Wasserbade zur Kontrolle eingedampft und als Oxyd durch vorsichtiges Glühen bestimmt; umgerechnet ergaben sich aus der Auswage: 0,3003 *g* (0,4003 *g*) Wismut: diese beiden Oxyde wurden je in 30 *ccm* Salzsäure gelöst, mit 200 *ccm* Wasser verdünnt und, wie beschrieben, mit Kupferspänen unter Kohlensäure gekocht; das auf 400 *ccm* verdünnte Filtrat wurde mit $\frac{1}{10}$ -Kaliumbromatlösung titriert. Umgerechnet ergaben sich nach Abzug des blinden Versuchs: 0,3001 *g* (0,3994 *g*) Wismut.

Enthält die Lösung zu wenig Salzsäure, so ergeben sich starke Minderbefunde. 30 *ccm* Salzsäure auf 1 *g* Einwage reichen jedoch aus. Bei den folgenden Versuchen wurde das metallische Wismut mit wenig konz. Schwefelsäure durch Abrauchen gelöst; die Lösung wurde wie angegeben mit Salzsäure und Wasser verdünnt.

Nr.	Einwage <i>g</i> Bi	versetzt mit <i>ccm</i> HCl	verdünnt mit <i>ccm</i> H ₂ O	Ergebnis (umgerechnet) <i>g</i> Bi
1	0,3	20	400	0,2995
2	0,3	20	400	0,2976
3	0,4	20	200	0,4012
4	0,5	20	200	0,4996
5	0,3	30	400	0,3001
6	0,3	30	400	0,3010
7	0,3	30	400	0,3008
8	0,3	30	400	0,3008
9	0,4	40	400	0,3996
10	0,4	40	400	0,3999

(Titrationen an Erzproben siehe weiter unten.)

Die Anwendung von Kohlensäure ist nicht immer bequem möglich; andererseits sind dem Chemiker durch Filtriertiegel mit porösem Boden so bequeme Hilfsmittel an die Hand gegeben worden, dass ihre Anwendung sich auch für diesen Fall als erwünscht erweist.

Statt nun das Filtrat nach erfolgter Reduktion zu titrieren, wird der Rückstand, der aus Kupferspänen, Wismutkrystallen und Gangart (in den meisten Fällen wird man sich bei Anwendung dieses gewichtsanalytischen Verfahrens zu einer Kieselsäureabscheidung vor der Oxychloridfällung entschliessen müssen) besteht, zur gewichtsanalytischen Bestimmung des ausgefällten Wismuts als BiPO_4 verwendet. Um zu diesem Zweck eine partielle Auflösung nur des Wismuts zu erreichen, wird das Gemenge mit kleinen Anteilen heisser verdünnter Salpetersäure (1 : 2) geschüttelt und schnell durch Glaswolle dekantiert. Nach 4 bis 5maliger Behandlung ist das Gemenge wismutfrei geworden; alles Wismut befindet sich neben gelöstem Kupfer im Filtrat. Mit einiger Geschicklichkeit gelingt es, die Auflösung des Wismuts so zu leiten, dass nur geringe Mengen Kupfer mit in Lösung gehen. Aus der heissen, auf ca. 400 ccm verdünnten salpetersauren Lösung fällt man Wismut mit Ammonphosphat, filtriert durch einen Porzellanfiltrertiegel¹⁾ und wäscht mit heissem salpetersäurehaltigem Wasser kupferfrei.

Natürlich kann das gefällte BiPO_4 auch durch ein Papierfilter filtriert werden; um es sicher kupferfrei zu erhalten, ist hierbei nötig, mehrfach (6 bis 7mal) mit heissem, stark salpetersaurem Wasser zu dekantieren, ehe man den Niederschlag selbst auf das Filter gibt. Das Veraschen kann direkt mit dem Filter geschehen.

Der besondere Wert dieses Verfahrens liegt in der einfachen, für den Analytiker bisher recht unbequemen und meist unzuverlässigen Trennung des Wismuts vom Blei.

Beleganalysen:

Untersuchungen an reinem Metall und Behandlung nach dem angegebenen Verfahren ergaben folgende Werte. Einwage erfolgte als metallisches Wismut, Auswage als BiPO_4 .

Nr.	Einwage	Auswage	Bemerkung
	<i>g</i>	(umgerechnet) <i>g</i> Bi	
1	0,5	0,5003	Durch Papierfilter filtriert und mit diesem verascht.
2	0,5	0,5000	
3	0,5	0,4992	
4	0,1	0,1002	Durch Porzellanfiltrertiegel filtriert und mit diesem geglüht.
5	0,3	0,2997	
6	0,5	0,5003	
7	0,5	0,4996	
8	0,5	0,5002	

¹⁾ Hergestellt von der Staatl. Porzellanmanufaktur, Berlin.

Untersuchungen an Wismuterzproben¹⁾, deren eine nach dem üblichen Trennungsgang (über SiO₂-Abscheidung, Schwefelwasserstoff- und Schwefelnatrium(gelb)-Behandlung, doppelte Bleiabscheidung mit Schwefelsäure, Auswage als Oxyd oder Phosphat), deren andere nach dem eben beschriebenen Schnellverfahren durchgeführt wurde. Gehaltsangabe in Prozenten Wismut.

Nr.	Gewichtsanalyt. Schnellverfahren	Maßanalyt. Schnellverfahren	Bisher übliches Verfahren
1	36,60	—	36,58
2	36,42	—	36,5
3	75,4	—	75,4
4	61,4	61,5	61,1
5	48,7	48,5	48,6
6	—	47,6	47,3
7	—	23,5	23,4
8	—	49,3	49,15

Die gebrauchten Kupferspäne sammle man zwecks späterer Wiederverwendung unter Wasser in einem grossen Erlenmeyerkolben. Nachdem sich ein grösserer Vorrat angesammelt hat, löse man die anhaftenden Wismutkrystalle durch mehrmaliges Beizen mit stets neuen Anteilen eines Gemisches von konz. Salzsäure und 3^o/oigem Wasserstoff-superoxyd. Nach jedesmaligem Beizen spüle man mit viel Leitungswasser gut durch. Hierbei wird selbst nach zehnmaligem Beizen das Wasser beim Schütteln getrübt; diese Trübung (Kupferhydroxydul) tritt auch dann immer wieder auf, wenn man das Schütteln 20 bis 30mal hintereinander mit je einem halben Liter Wasser fortsetzt. Die Späne zeigen hierbei eine mattrote Farbe. Die Erscheinung wird sofort zum Verschwinden gebracht, wenn die Späne einmal mit sehr verdünnter Salpetersäure behandelt werden; sie nehmen danach augenblicklich die bekannte glänzende Kupferfarbe an und können nunmehr mit Alkohol und Äther getrocknet und gut verschlossen zur weiteren Verwendung aufgehoben werden.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Abhandlung beschreibt die praktisch verwertbaren Ergebnisse einer mehrjährigen Versuchsreihe, die zum Ziele hatte,

¹⁾ Eine grössere Anzahl hier nicht angegebener Kontrollanalysen, insbesondere für das gewichtsanalytische Schnellverfahren, führte Herr Chemiker Schwabe durch.

Methoden zur analytischen Schnellbestimmung des Wismuts in seinen Erzen, Legierungen usw. aufzufinden. Drei Verfahren werden als praktisch verwendbar herausgestellt, denen die Fällung als Oxychlorid zur groben Trennung von den Fremdmetallen gemeinsam ist. Der besondere Wert der drei Verfahren liegt neben der schnellen Ausführungsmöglichkeit in der bequemen Trennung vom Blei.

Die verschiedenen Verfahren sind auf folgenden Grundlagen aufgebaut.

1. Metallisches Zink fällt alles Wismut aus schwefelsaurer Lösung, das danach durch Ferrisulfat wieder gelöst wird. Das entstandene Ferrosalz wird mit Permanganat titriert.

2. Metallisches Kupfer fällt aus verdünnt salzsaurer Lösung alles Wismut als kristallisiertes Metall, während eine äquivalente Menge Kupfer als Cuprochlorid in Lösung geht. Dieses wird mit Bromat gegen Methylorange titriert.

3. Metallisches Kupfer fällt aus salzsaurer Lösung alles Wismut als kristallisiertes Metall, das vom Fällungskupfer durch partielles Lösen mit Salpetersäure getrennt wird. Aus der salpetersauren Lösung wird Wismut durch Fällung mit Ammonphosphat vom gelösten Kupfer getrennt und als BiPO_4 bestimmt.

Die Bildung von Mercurikobaltorhodanid ($\text{Hg}[\text{Co}(\text{CNS})_4]$) in Gegenwart von Salpetersäure als eine qualitative Reaktion auf Quecksilber.

Von

B. Ormont.

Bei der Mischung von mehr oder minder konzentrierten Quecksilber- und Kobaltnitratlösungen in Gegenwart von KCNS bildet sich der von E. Orloff¹⁾ entdeckte blaue Komplex $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CNS})_4]$.

In Anwesenheit von Salpetersäure kann diese komplexe Verbindung aus recht verdünnten Quecksilberlösungen als Niederschlag abgeschieden werden, so dass diese Reaktion zum Nachweis des Quecksilbers dienen kann.

Ogleich die Empfindlichkeit dieser Reaktion nicht so gross ist, wie z. B. die der Reaktion mit KJ, so erscheint sie doch charakteristischer, ausserdem ist der Komplex $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CNS})_4]$ nicht im Über-

¹⁾ Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **37**, 1269 (1905); Chem. Zentrbl. **77**, I, 1411 (1906); Gmelin-Kraut-Friedheim, Handbuch d. anorg. Chemie **5**, II, 1246 (1914).