sitzen, hätte man eine Titrationspotentialkurve mit zwei Sprüngen erwarten können. Es stellte sich aber heraus, dass schon die Titration einer Bleinitratlösung an sich (wegen zu grosser Löslichkeit des PbJ_2) an einer Silberindikatorelektrode mit KJ keinen brauchbaren Sprung gab, infolgedessen auch eine Titration einer gemischten Silber- und Bleinitratlösung nicht den erwünschten Erfolg hatte.

Es muss noch erwähnt werden, dass die Titration von Blei mit Ferrocyankalium bei Gegenwart grösserer Mengen von Nitraten und Acetaten versagt. Um mit den hier angegebenen Umschlagspotentialen arbeiten zu können, empfiehlt es sich, bei Untersuchung einer Bleisilberlegierung nach Lösen derselben in Salpetersäure den Überschuss der letzteren möglichst zu vertreiben.

Dresden, Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie,
Mai 1927.

Über die titrimetrische Bestimmung des Wismuts.

Von

Wilhelm Strecker und Alfred Herrmann.

Die Veröffentlichung von Georg Günther Reissaus¹⁾ über maßanalytische Wismutbestimmungen veranlasst uns jetzt schon kurz die Ergebnisse von Versuchen mitzuteilen, die wir im vergangenen Jahr durchgeführt haben, und die in der Dissertation des Herrn Herrmann demnächst ausführlich beschrieben werden sollen.

Zunächst schien es uns möglich, die Fällung des Wismuts als Phosphat, die nach den Versuchen von L. Moser²⁾ die beste und vollständigste Abscheidung des Wismuts gewährleistet, als Grundlage für eine Titrationsmethode zu verwenden. Versuche ähnlicher Art hat früher M. M. P. Muir³⁾ angestellt, der die Wismutsalzlösung mit einer gemessenen Menge Trinatriumphosphatlösung fällte und den Überschuss des Fällungsmittels mit Uranylacetat zurücktitrierte. R. Ehrenfeld und A. Indra⁴⁾ suchten die Methode dadurch zu verbessern, dass sie Cochenilletinktur als Indikator verwendeten und so die Tüpfelreaktion, die ihnen Fehler zu bedingen schien, vermieden. Trotzdem waren ihre Resultate noch nicht voll

¹⁾ Diese Ztschrft. **70**, 300 (1927).

²⁾ Diese Ztschrft. **45**, 19 (1907).

³⁾ Chem. News **36**, 211 (1877).

⁴⁾ Diese Ztschrft. **48**, 24 (1909).

befriedigend, da sich zwischen einzelnen Bestimmungen noch beträchtliche Differenzen ergeben können. Wir haben daher die Rücktitration des Phosphatüberschusses mit Silbersalzlösung ausgeführt nach einer von A. F. Hollemann¹⁾ ausgearbeiteten Methode, die sich bei Nachprüfungen durch J. M. Wilkie²⁾ sowie durch W. Strecker und P. Schiffer³⁾ als sehr brauchbar erwiesen hat.

Ausführung der Titration. Die Wismutlösung wurde hergestellt durch Auflösen von 9,5997 g basischen Wismutnitrats in etwa 15 ccm konz. Salpetersäure und Auffüllen zum Liter. Der Titer wurde gewichtsanalytisch bestimmt, einerseits durch Eindampfen und vorsichtiges Glühen zum Oxyd und andererseits durch Fällung und Wägung als Phosphat.

Angewandt Bi(NO ₃) ₃ - Lösung ccm	Gewogen Bi ₂ O ₃ g	Gefunden Bi g	Angewandt Bi(NO ₃) ₃ - Lösung ccm	Gewogen BiPO ₄ g	Gefunden Bi g
25	0,1935	0,1735	25	0,2527	0,1735
20	0,1551	0,1390	25	0,2530	0,1737
			25	0,2525	0,1733

Die Silbernitratlösung war eingestellt auf reines Kochsalz und hatte den Faktor 1,0602. Die Rhodanammonlösung war auf die Silberlösung eingestellt und hatte den Faktor 0,7356. Die Dinatriumphosphatlösung, die ebenfalls auf die Silberlösung eingestellt war, hatte den Faktor 1,4194.

25 ccm Wismutnitratlösung wurden auf 50 ccm verdünnt, zum Sieden erhitzt, dann langsam, zuerst tropfenweise, mit 50 ccm Dinatriumphosphatlösung gefällt. Nach dem Erkalten filtrierten wir in einen 500 ccm-Messkolben, wuschen mit Wasser gut aus und versetzten nach Zugabe einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung mit soviel Natronlauge, dass eben der Umschlag eintrat. Dann wurden 50 ccm $\frac{n}{10}$ -Natriumacetatlösung zugesetzt, mit 50 ccm Silbernitratlösung gefällt und auf 500 ccm aufgefüllt. Das überschüssige Silber wurde in je 200 ccm des Filtrats nach Volhard zurücktitriert.

$$1 \text{ ccm } \frac{n}{10}\text{-Dinatriumphosphatlösung} = 0,006933 \text{ g Bi.}$$

1) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 12, 1 (1893); diese Ztschrft. 33, 185 (1894).

2) Journ. Soc. Chem. Ind. 28, 68 u. 464 (1909); 29, 794 (1910); vergl. diese Ztschrft. 55, 413 (1916).

3) Diese Ztschrft. 50, 495 (1911).

Nr.	Angewandt Bi(NO ₃) ₃ - Lösung ccm	$\frac{n}{10}$ - PO ₄ Na ₂ H- Lösung ccm	$\frac{n}{10}$ - AgNO ₃ - Lösung ccm	$\frac{n}{10}$ - CNS. NH ₄ - Lösung ccm	Gefunden Bi g	Berechnet Bi g
1	25	70,97	53,01	7,14	0,1740	0,1735
2	25	70,97	53,01	6,99	0,1730	0,1735
3	25	70,97	53,01	7,14	0,1740	0,1735
4	25	70,97	53,01	7,04	0,1733	0,1735
5	25	70,97	53,01	7,12	0,1738	0,1735
6	25	70,97	53,01	7,17	0,1742	0,1735

Infolge des schwach basischen Charakters des Wismuthydroxyds werden die Wismutsalze sehr leicht hydrolysiert, wodurch aus ihren Lösungen beim starken Verdünnen mit Wasser basische Salze von wechselnder Zusammensetzung sich abscheiden. Bei Gegenwart von Chlor-Ionen besteht die Fällung aus einem basischen Chlorid, dem Wismutoxychlorid BiOCl. Von W. H. Heintz¹⁾ ist diese Reaktion bereits zur quantitativen Abscheidung des Wismuts herangezogen worden. Die von ihm vorgeschlagene Arbeitsweise ist aber unbequem, da zur vollständigen Abscheidung des Wismuts aus sauren Lösungen beträchtliche Mengen Wasser erforderlich sind oder wiederholtes Abdampfen zur Beseitigung störender Säuremengen. Brauchbar wurde diese Methode erst durch die Angaben von G. Luff²⁾, der die saure Wismutlösung mit Ammoniak neutralisierte bis zur deutlichen Trübung, die dann entweder mit festem Chlorammonium oder durch Zutropfen konz. Salzsäure zu der siedend heißen Lösung wieder beseitigt werden konnte. Die geklärte Lösung versetzte er alsdann mit Wasser und schied das Wismut als Oxychlorid ab. Da der abgeschiedene Niederschlag sich mit Salpetersäure leicht wieder auflösen lässt, so haben wir versucht, ihn titrimetrisch zu bestimmen, um das langwierigere Trocknen und Wägen zu umgehen. Es zeigte sich dabei, dass der Niederschlag, wenn man die Fällungsbedingungen gleichmäßig einhält, stets die gleiche Zusammensetzung hat und der Formel BiOCl entspricht. Das Wismut kann daher aus dem Chlorgehalt, der sich nach J. Volhard titrimetrisch bestimmen lässt, mit ausreichender Genauigkeit berechnet werden.

Versuche, das Wismutoxychlorid mit einer gemessenen Menge einer eingestellten Kochsalzlösung abzuscheiden und den Überschuss der Koch-

¹⁾ Ann. der Phys. **139**, 55 (1844).

²⁾ Diese Ztschrft. **63**, 330 (1923).

salzlösung im Filtrat zurückzumessen, führten dagegen nicht zu brauchbaren Ergebnissen.

Ausführung der Titration. Die Wismutlösung enthielt im Kubikzentimeter 0,006904 g Bi, die Rhodanlösung hatte den Faktor 1,0582, die Silberlösung war genau zehntelnormal. 25 ccm Wismutnitratlösung wurden mit Ammoniak versetzt bis zur Trübung. Dann wurde mit verdünnter Salzsäure eben angesäuert und zum Sieden erhitzt. Zur siedenden Flüssigkeit tropften wir langsam konz. Salzsäure bis die Flüssigkeit völlig klar schien, was in der Regel nach Zugabe von 1,5—2 ccm konz. Salzsäure erreicht war. Nun wurden 200 ccm heisses Wasser zugefügt, wodurch das Wismutoxychlorid schön grobkörnig abgeschieden wurde. Den Niederschlag filtrierten wir auf einem gehärteten Filter ab und wuschen ihn so lange aus bis das ablaufende Waschwasser keine Chlorreaktion mehr zeigte. Dann gaben wir den Niederschlag mit dem Filter in das zur Fällung benutzte Becherglas, spülten ihn vom Filter ab und brachten das Oxychlorid mit Salpetersäure wieder völlig in Lösung. In der auf 100 ccm verdünnten Lösung wurde dann das Chlor in der üblichen Weise nach Volhard titriert.

Nr.	Angewandt Bi(NO ₃) ₃ - Lösung ccm	$\frac{n}{10}$ - AgNO ₃ - Lösung ccm	$\frac{n}{10}$ - CNS · NH ₄ - Lösung ccm	Bi Gefunden g	Bi Berechnet g
1	25	35	26,68	0,1730	0,1726
2	25	20	11,69	0,1728	0,1726
3	25	15	6,69	0,1728	0,1726
4	25	15	6,69	0,1728	0,1726
5	20	15	8,36	0,1381	0,1381
6	20	15	8,38	0,1377	0,1381
7	10	15	11,69	0,0688	0,0690
8	10	15	11,64	0,0698	0,0690
9	25	15	6,69	0,1728	0,1726
10	25	15	6,69	0,1728	0,1726
11	25	15	6,67	0,1733	0,1726
12	25	15	6,67	0,1733	0,1726
13	25	15	6,68	0,1730	0,1726
14	25	15	6,69	0,1728	0,1726
15	25	15	6,68	0,1730	0,1726
16	25	15	6,68	0,1730	0,1726

Bei den Analysen 9—13 wurde der bei der Neutralisation der Wismutsalzlösung entstandene Niederschlag durch Zugabe von festem

Ammonchlorid zur Lösung gebracht, bei den Bestimmungen 14—16 gaben wir zuerst festes Ammonchlorid zu und vollendeten die Auflösung mit konzentrierter Salzsäure.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung des Wismuts ergibt sich aus dem Verhalten des elementaren Wismuts gegen Lösungen von Ferrisalz, in denen es sich unter Reduktion des Ferrisalzes zu Ferrosalz auflöst. Schon L. L. de Koninck¹⁾ hat versucht, Wismut, das er mit Alkalistannitlösung ausfällte in Ferrisalzlösung aufzulösen und das entstandene Ferrosalz zu titrieren. Seine Resultate waren aber nicht brauchbar, da das gefällte Wismut oxydulhaltig war und da sich beim Auflösen basische Salze bildeten, die die völlige Auflösung des Wismuts hinderten. A. Kurtenacker und Felicitas Werner²⁾, die diese Versuche wieder aufnahmen und Formaldehyd, Alkalistannit und Hypophosphit zur Reduktion verwendeten, kamen ebenfalls nicht zum Ziel, da auch bei ihren Versuchen das Wismut nicht in genügender Reinheit abgeschieden wurde. Auch das von O. Brunck³⁾ zur Reduktion von Wismutsalzen vorgeschlagene Natriumhydrosulfit brachte in diesem Falle nicht den gewünschten Erfolg, da die Fällung mit diesem Reagens kleine Mengen Sulfid enthält und ausserdem sehr leicht oxydabel ist. So blieb nur noch die Abscheidung des Wismuts durch Metalle übrig.

Bereits 1822 hat C. Ullgren⁴⁾ eine gewichtsanalytische Bestimmung des Wismuts dadurch versucht, dass er es auf einem blanken Bleistreifen abschied und zur Wägung brachte, eine Methode, die den Nachteil hatte, dass die Abscheidung erst nach 12—24 Stunden vollendet war; ausserdem haftete das abgeschiedene Wismut meist nicht völlig fest am Blei, so dass beim Abspülen leichte Verluste eintraten. Während nun in neuester Zeit Georg Günther Reissaus⁵⁾ die Abscheidung des Wismuts mit Zink bewerkstelligte, haben wir eine sehr glatte Abscheidung des Elementes durch Eintragen von Magnesiumspänen in die bis fast zum Sieden erhitzte schwach saure Wismutlösung erreicht. Wenn nach dem Eintragen der Magnesiumspäne die Lösung in einem mit einem Bunsenventil versehenen Kölbchen noch weiter erwärmt wurde, so war, wie herausgenommene Proben zeigten, bereits nach einer Viertelstunde das

1) Lehrbuch der chemischen Analyse II, S. 49 (1904).

2) Vergl. diese Ztschrft. **63**, 311 (1923).

3) Ann. der Chem. **336**, 290 (1904).

4) Jahresbericht 1837, S. 248.

5) Diese Ztschrft. **70**, 300 (1927).

Wismut quantitativ abgeschieden, während die überstehende Flüssigkeit völlig klar blieb. Die Entfernung des überschüssigen Magnesiummetalls, das dem Wismutniederschlag beigemischt war, wird durch Kochen mit Ammoniumacetat- oder Ammoniumsulfatlösung leicht erreicht, ohne dass das Wismut dabei angegriffen wird, während bei längerem Kochen mit Ammoniumchloridlösung geringe Mengen Wismut aufgelöst werden. Das völlig reine Wismut kann nun in Ferrichloridlösung aufgelöst werden, worauf das entstandene Ferrosalz mit Permanganat titriert wird. Die Umsetzung des Wismuts mit der Ferrichloridlösung wurde in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd vorgenommen, um eine Oxydation des entstehenden Ferro-Ions durch den Luftsauerstoff sicher zu verhindern. Diese Titration hat den Vorteil, dass von einem Grammatom Wismut drei Grammatome Eisen reduziert werden, so dass ein Kubikzentimeter $\frac{n}{10}$ -Permanganatlösung rund 7 mg Wismut anzeigt, und dass so die ganze Wismutmenge direkt und nicht durch eine Resttitration mit aliquoten Teilen bestimmt wird.

Ausführung der Titration. Die Wismutlösung enthielt 0,01053 g, bzw. 0,006864 g Bi im *ccm*. Ferrichloridlösung: Etwa 50 g Ferrichlorid wurden mit 65 *ccm* konzentrierter Salzsäure versetzt und dann auf 250 *ccm* mit Wasser aufgefüllt. Mangansulfatlösung: 50 g Mangansulfat wurden in Wasser gelöst; die Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und filtriert. Dazu wird eine Mischung von 250 *ccm* Phosphorsäure (D 1,3), 150 *ccm* Wasser und 100 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure gegeben.

25 *ccm* Wismutnitratlösung wurden in einem Erlenmeyerkolben zum Sieden erhitzt. Nach Entfernung der Flamme wurden etwa 0,4 g reine Magnesiumspäne zugegeben. Den Erlenmeyerkolben verschlossen wir nunmehr mit einem Gummistopfen, der mit einem Bunsenventil versehen war, und erhitzen etwa eine halbe Stunde mit kleiner Flamme. Dann wurden ohne vorherige Filtration etwa 40 *ccm* 2 n-Ammoniumsulfatlösung zugegeben und erhitzt, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden war. Nach dem Erkalten wurde das zusammengeballte Wismut auf einem gehärteten Filter abfiltriert und mit ausgekochtem Wasser gewaschen. Nun wurde der Niederschlag mit dem Filter in ein mit Kohlendioxyd gefülltes Kölbchen gebracht und mit 30 *ccm* salzsaurer Ferrichloridlösung übergossen. Das Wismut löst sich beim gelinden Erwärmen auf, die Lösung lässt man im Kohlendioxydstrom erkalten. Zur Beseitigung von Filterfasern wird die erkaltete Lösung durch einen Glassintertiegel gegossen und mit ausgekochtem Wasser

nachgewaschen. Zu dem klaren Filtrat gibt man Mangansulfat-Phosphorsäurelösung und titriert mit Kaliumpermanganatlösung.

1 *ccm* n_{10} -Kaliumpermanganatlösung zeigt 0,0069333 *g* Wismut an.

Nr.	Angewandt Bi(NO ₃) ₃ - Lösung <i>ccm</i>	n_{10} -KMnO ₄ - Lösung <i>ccm</i>	Gefunden Bi <i>g</i>	Berechnet Bi <i>g</i>	Fehler %
1	25	38,01	0,2635	0,2633	0,07
2	25	37,98	0,2633	0,2633	—
3	25	24,80	0,1719	0,1716	0,17
4	25	24,75	0,1715	0,1716	—
5	25	24,82	0,1721	0,1716	0,3
6	25	24,80	0,1719	0,1716	0,17

Auch die Fällung des Wismuts mit Formaldehydlösung bei Gegenwart von Natronlauge, die für die gewichtsanalytische Bestimmung des Wismuts benutzt wird, kann zu einer Titriermethode ausgestaltet werden. Das Wismutsalz wird mit Natronlauge und einer titrierten Formaldehydlösung versetzt und so lange gekocht, bis das Wismut völlig abgeschieden ist. Das Entweichen von Formaldehyd verhindert man durch einen Rückflusskühler und eine mit Wasser beschickte vorgelegte Waschflasche. Nach beendeter Reaktion kann der nicht verbrauchte Formaldehyd nach Romijn mit Jodlösung zurücktitriert werden. Da das Verfahren sehr stark von Mengen- und Konzentrationsverhältnissen abhängig und etwas umständlich in der Ausführung ist, so soll darauf nicht näher eingegangen werden.

Marburg, Chemisches Institut.

Eine neue empfindliche Reaktion auf Wismut.

Von

H. Kubina und J. Plichta.

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

Wie bekannt, liefern die Dioxime der α -Dialdehyde und α -Diketone mit Schwermetallen schwerlösliche gefärbte komplexe Verbindungen, von welchen besonders das Diacetyldioxim oder Dimethylglyoxim seit seiner Verwendung als qualitatives und quantitatives Reagens auf Nickel durch