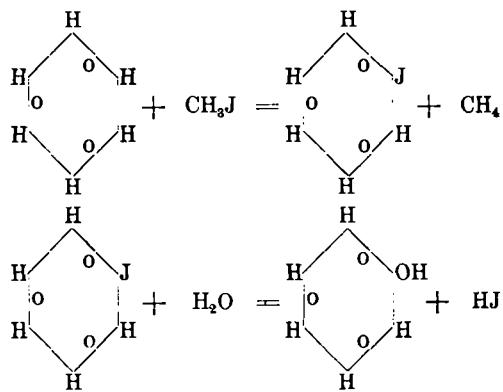


Im Dunklen wirkt keine dieser Verbindungen auf das Siloxen, dagegen treten bei Belichtung rasche Umsetzungen ein. Genauer untersucht wurde die Einwirkung von Halogenalkylen, besonders von den am leichtesten reagierenden Jodverbindungen, wie Methyl- und Äthyljodid, auf Siloxen.



In nichtwässerigen Lösungsmitteln werden Halogen-siloxene gebildet, in Gegenwart von Wasser oder Aminen erhält man unmittelbar die stark gefärbten Oxy- oder Aminoverbindungen, und zwar werden dabei die an Silicium gebundenen Wasserstoffatome, auch bei Substitutionsprodukten des Siloxens, oxydiert. Methan und Äthan, welche bei dieser ganz außerordentlich raschen Lichtreaktion entstehen, entweichen in Strömen in ziemlich reinem Zustande (ungefähr 98 %).

Die Lichtreaktion, welche ausschließlich in der Substitution von Wasserstoff durch Halogen besteht, kann so gedeutet werden, daß die entstehenden gefärbten Verbindungen Licht absorbieren und ihre Energie auf unangegriffene SiH-Bindungen übertragen, welche dadurch reaktionsfähig werden. Der Vorgang ist demnach eine Autosensibilisierung.

Man kann auch das Siloxen mit Äthyljodid im Dunklen zur Reaktion bringen, wenn das Siloxen mit Reaktionsenergie begibt (status nascendi), direkt aus Calciumsilicid und wässriger-alkoholischer Salzsäure in Gegenwart von Äthyljodid entsteht, was an der Bildung der stark gefärbten Oxy-siloxene leicht erkennbar ist.

Ganz ähnliche Verhältnisse findet man bei anderen organischen Halogenverbindungen, wie z. B. bei Brombenzol, bei Halogenessigsäuren, Chloroform u. a.

[A. 110.]

## Die Bestimmung des Wismuts durch Schnellelektrolyse und ihre Anwendung bei der Analyse von Wismuterzen und -produkten.

Von Dr. K. SEEL.

Mitteilung aus dem Hauptlaboratorium der Staatl. sächs. Hütten- und Blaufarbenwerke, Werk Oberschlema.

(Eingeg. 1.6. 1924.)

So zahlreich und verschieden die in L. Mosers<sup>1)</sup> Monographie angeführten Verfahren der elektrolytischen Wismutbestimmung sind, so wenig sind wirklich praktisch brauchbar. Moser empfiehlt von den Methoden mit ruhendem Elektrolyten das Verfahren von

<sup>1)</sup> L. Moser, Die chem. Analyse, Bd. X, Bestimmungsmethoden des Wismuts, Stuttgart 1909, S. 69—75.

Brunk<sup>2)</sup>, schließlich das von Kammerer und Vortmann. Von den elektrolytischen Schnellmethoden mit bewegtem Elektrolyten werden die Verfahren mit Beobachtung des Kathodenpotentials von H. J. S. Sand<sup>3)</sup> und A. Fischer<sup>4)</sup> als brauchbar angegeben. Außer den bereits von Moser erwähnten Forschern beschäftigten sich noch andere mit der elektroanalytischen Wismutbestimmung. E. P. Schoch und D. J. Brown<sup>5)</sup> scheiden das Wismut in salzsaurer Lösung unter Zusatz eines Reduktionsmittels ab, Baumann<sup>6)</sup> bringt die von Kollock und Smith<sup>7)</sup> angegebene Quecksilberkathode zur Anwendung und Richardson<sup>8)</sup> arbeitet mit fallender Spannung. In letzter Zeit berichtet A. J. Engelenburg<sup>9)</sup>, auf den Arbeiten von E. P. Schoch und D. J. Brown fußend, über die Abscheidung und Trennung des Wismuts durch Elektrolyse.

Die neueren Arbeiten haben meist die von H. J. S. Sand und A. Fischer ausgearbeitete elektroanalytische Schnellmethode unter Kontrolle des Kathodenpotentials zur Grundlage. Häufig kommen aber hierbei Elektrolyte von so mannigfacher Zusammensetzung und großem Chemikalienverbrauch zur Anwendung, daß sie nur in sehr wenigen Fällen in den Rahmen eines für die Praxis geeigneten Analysenganges passen.

Ich kann vorausschicken, daß erfahrungsgemäß der Hauptfehler der Wismutanalyse bei der Wismut-Bleitrennung liegt. Hauptziel meiner Arbeiten war daher, das Wismut unter gleichzeitiger Trennung vom Blei elektrolytisch abzuscheiden, um so die bekannte Fehlerquelle zu umgehen und gleichzeitig die Vorteile zu erreichen, welche die elektrolytischen Bestimmungen in der einwandfreien Wägeform von reinem Metall überhaupt haben.

Die Möglichkeit der Wismut-Bleitrennung, wobei die Kontrolle des Kathodenpotentials nötig ist, zeigte bereits Sand<sup>10)</sup> und auch Richardson<sup>8)</sup>; letzterer arbeitete mit fallender Spannung, was schließlich auf das nämliche Prinzip hinauskommt. Bei der Beobachtung des Kathodenpotentials hat man es aber meines Erachtens viel sicherer in der Hand, Wismut vom Blei zu trennen. Die genannten Autoren verwenden als Elektrolyte die stark weinsäurehaltige Lösung der Niträte, zu der Sand noch viel Traubenzucker gibt. Meine später aufgeführten Versuche zeigen jedoch, daß es glatt gelingt, das Wismut aus salpetersaurer Lösung unter Zusatz von wenig Traubenzucker sowohl in dichter festhaftender Form elektrolytisch abzuscheiden, als auch vom Blei in allen Mengenverhältnissen in einwandfreier Weise zu trennen.

Ich habe zunächst eine Reihe von elektrolytischen

<sup>2)</sup> O. Brunk, B. 35, 1871 [1902]. Classen, Quant. Analyse durch Elektroanalyse, Berlin 1908, 5. Aufl., S. 183. A. Fischer u. R. J. Boddaert, Z. Elektroch. 10, 947 [1904].

<sup>3)</sup> H. J. S. Sand, A. Classen, Quant. Analyse durch Elektroanalyse, 5. Aufl. 1908, S. 133 u. ff.

<sup>4)</sup> A. Fischer, Z. analyt. Ch. 50, 442, 633 [1911]; Z. Elektroch. 13, 470 [1907]; Ch.-Ztg. 31, 26 [1907]; 33, 337 [1909].

<sup>5)</sup> E. P. Schoch u. D. J. Brown, Ch.-Ztg. 36, 1278 [1912]; Z. analyt. Ch. 52, 207 [1913].

<sup>6)</sup> P. Baumann, Z. analyt. Ch. 52, 211 [1913].

<sup>7)</sup> Kollock und Smith, Z. analyt. Ch. 46, 41 [1907].

<sup>8)</sup> B. P. Richardson, Z. analyt. Ch. 56, 321 [1917]; Z. anorg. Ch. 84, 299 [1914].

<sup>9)</sup> A. J. Engelenburg, Z. analyt. Ch. 62, 265 [1923].

<sup>10)</sup> Sand, L. Moser, Die chem. Analyse, Bd. X, S. 97; F. Foerster, Z. Elektroch. 14, 8 [1908].

Bestimmungen in Wismutlösungen mit bekanntem Gehalt für sich auf folgende Weise ausgeführt.

Die Wismutnitratlösung wird mit 5 g Traubenzucker und etwa 2,5 ccm Salpetersäure ( $d = 1,4$ ) versetzt, auf ein Volumen von etwa 150–170 ccm gebracht und unter Erwärmung auf 60–70° der Schnellelektrolyse unterworfen. — Kathode und Anode sind die konzentrisch angeordneten Netzelektroden nach A. Fischer. Der von dem gleichen Autor angegebene Gitterräder besorgt im Innern der Netzanode die Bewegung des Elektrolyten. Das Kathodenpotential wird mit Hilfe des ebenfalls von A. Fischer angegebenen Kompensationsapparates gemessen. — Die Elektroden und das Capillarrohr der Sandischen Hilfselektrode (Quecksilber, Mercurosulfat und 2 n. Schwefelsäure) werden in den Elektrolyten eingesetzt, und die mit dem Kompensationsapparat nötigen Verbindungen hergestellt. (Das Capillarrohr der Hilfselektrode enthält starke Natriumsulfatlösung.) Nach diesen Vorbereitungen schaltet man zuerst den Kompensationsstrom ein und reguliert den Widerstand so, daß das Voltmeter des Kompensationsapparates eine Spannung von etwa 0,5 Volt anzeigt. Das ist das Kathodenpotential, bezogen auf die Mercurosulfatelektrode, unter dem das Wismut sich abzuscheiden beginnt. Gleichzeitig muß das Galvanometer des Kompensationsapparates beim Schließen des Stromes einen Ausschlag geben; dies ist ein Beweis, daß die Hilfselektrode und deren Verbindungen funktionieren. Nun bringt man das Rührwerk in Gang, schaltet erst jetzt den Analysenstrom ein und steigert die Stromstärke solange, bis das Galvanometer seine Nullstellung eingenommen hat und nicht wieder nach der anderen Seite auszuschlagen beginnt. Vorteilhafter bleibt man mit der Stromstärke etwas unter der äußersten Grenze. Oder mit anderen Worten, man überschreitet am Anfang das Potential von etwa 0,5 Volt nicht. Während der Elektrolyse hat mit der Verarmung des Elektrolyten an Wismut die Potential das Bestreben, zu steigen, was sich an dem Ausschlag des Galvanometers zu erkennen gibt. Dieser Erscheinung muß wiederum durch Verminderung der Stromstärke des Analysenstromes entgegengewirkt werden. Im Verlaufe der ersten 10 Minuten ist meist die Hauptmenge Wismut abgeschieden; ist dann die Stromstärke des Analysenstromes auf 0,2 Amp. gesunken, so läßt man noch 10–15 Minuten einen möglichst schwachen Strom durch die Analyse gehen. Man tut gut daran, den Strom zwischen Galvanometer, Hilfselektrode usw. für die ganze Analysendauer zu schließen und ständig das Galvanometer im Auge zu behalten. Ab und zu kann zur Prüfung des Stromdurchgangs der Schlüssel kurz geöffnet werden. Gegen Ende der Elektrolyse kann das Potential bis etwa 0,85 Volt steigen. Will man Wismut von Blei trennen, so mag hier schon gesagt werden, daß diese Größe nicht überschritten werden darf.

Die Stromdichte kann also zu Anfang der Elektrolyse bis zu 2 Amp. pro Quadratdezimeter betragen und wird dann allmählich bei konstantem Kathodenpotential (etwa 0,5 Volt) auf 0,2–0,1 Amp. vermindert. Die Spannung ist zu Anfang etwa 2,8 Volt und sinkt gleichfalls bis etwa 1,6 Volt, um dann gegen Ende der Elektrolyse gleichzeitig mit steigendem Potential (bis 0,8 Volt) auf etwa 2 Volt zu steigen.

Nach Beendigung der Elektrolyse stellt man das Rührwerk ab, entfernt erst die Hilfselektrode und dann das Becherglas mit dem Elektrolyten und setzt ein anderes mit Wasser darunter, worauf man den Rührer kurze Zeit wieder in Gang bringt, um den Wismutbeschlag gründlich zu waschen. Der Analysenstrom bleibt hierbei geschlossen. Diese Operation erfordert etwas geschicktes und schnelles Arbeiten. Die Kathode wird dann in Alkohol getaucht, getrocknet und gewogen.

In der folgenden Tabelle sind einige Beleganalysen angeführt.

Tabelle 1.

Nr.	Angew. Bi g	Gefunden Bi g	Differenz
1	0,0968	0,0970	+ 0,0002
2	0,1613	0,1616	+ 0,0003
3	0,3225	0,3226	+ 0,0001
4	0,6450	0,6470	+ 0,0020

Versuch 1–3 zeigen sehr gute Resultate, während Versuch 4 mit größeren Mengen Wismut ein höheres Plus aufweist. Auf diese Erscheinung komme ich weiter unten zurück.

Um noch darauf einzugehen, welche Wirkung dem Traubenzucker zukommt, so genügt ein Hinweis auf die bekannte Tatsache, daß Kolloide, Glucoside und andere Substanzen die elektrolytische Abscheidung der Metalle günstig beeinflussen können<sup>11)</sup>. Insbesondere werden Metalle, die gerne dazu neigen, sich grobkristallin oder schwammig abzuscheiden, in dichter und glatter Form niedergeschlagen.

#### Trennung des Wismuts vom Blei.

Zum Gelingen der Trennung war die Kenntnis des Potentials nötig, bei welchem sich das Blei unter den für die Wismutelektrolyse gültigen Bedingungen an der Kathode abscheidet. Es war zu erwarten, daß in der schwach saueren Lösung das Blei sowohl metallisch an die Kathode, wie als Superoxyd an die Anode geht. Im Mittel von mehreren Versuchen mit einer Bleinitratlösung, die Traubenzucker und freie Salpetersäure enthielt, wurde gefunden, daß sich das Blei bei einem Potential von etwa 0,95 Volt (bezogen auf die Mercurosulfatelektrode) metallisch an der Kathode abzuscheiden beginnt. Gleichzeitig überzieht sich auch die Anode mit braunem Bleisuperoxyd. Nachdem also zwischen dem Potential der Wismutabscheidung (0,5 Volt) und dem der Bleiabscheidung (0,95 Volt) eine ziemliche Spanne liegt, durfte ich hoffen, daß die elektrolytische Trennung unter den obigen Bedingungen gelingt. Die in Tabelle 2 zunächst zur Orientierung ausgeführten Versuche 1, 5 und 8 bestätigen sofort die Richtigkeit meiner Vermutung, und ich konnte durch eine Reihe von Versuchen zeigen, daß die Wismut-Bleitrennung in gleicher Weise unter den oben angegebenen Bedingungen in allen Mengenverhältnissen zwischen Wismut : Blei gelingt. Voraussetzung ist, wie gesagt, daß das Kathodenpotential von 0,85 Volt nicht überschritten wird. Man tut überhaupt gut, das Potential möglichst niedrig, zwischen 0,50–0,75 Volt, zu halten. Es läßt sich dies ohne Schwierigkeiten erreichen.

Folgende Tabelle 2 bestätigt die Möglichkeit der Wismut-Bleitrennung.

Tabelle 2.

Nr.	Angew. Bi g	Gefunden Bi g	Angew. Pb g	Ungefähres Verhältnis Bi : Pb	Differenz an Bi
1	0,4000	0,4004	0,0800	5 : 1	+ 0,0004
2	0,3225	0,3229	0,0913	3 : 1	+ 0,0004
3	0,3225	0,3230	0,1522	2 : 1	+ 0,0005
4	0,3225	0,3239	0,3044	1 : 1	+ 0,0014
5	0,4000	0,4007	0,4000	1 : 1	+ 0,0007
6	0,1613	0,1612	0,3044	1 : 2	- 0,0001
7	0,0968	0,0962	0,3044	1 : 3	- 0,0006
8	0,0800	0,0799	0,4000	1 : 5	- 0,0001
9	0,0161	0,0167	0,3044	1 : 20	+ 0,0006
10	0,0097	0,0099	0,6088	1 : 60	+ 0,0002

Wie aus dieser und auch aus Tabelle 1 sich ersehen läßt, ist meist ein kleines Plus in den Resultaten zu verzeichnen. Ich führe dies auf geringe organische Einschlüsse aus dem Traubenzucker zurück. Wenn man aber bedenkt, daß man seltener in die Lage kommt, über 0,5 g Wismut elektrolytisch abzuscheiden, so ist das Plus nicht bedeutend. Man kann durch Abzug von etwa 0,1 % des gefundenen Wismuts die Werte als hinreichend ge-

<sup>11)</sup> F. Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen, 2. Aufl. 1915, S. 334.

nau annehmen. — Die Abscheidung des Wismuts war in allen Fällen vollständig und bleifrei; die Farbe war schön hellgrau mit dem für Wismut charakteristischen Stich ins Rötliche. Der Niederschlag war völlig dicht und hafte sehr fest an der Kathode. Bemerkenswert ist, daß zu Beginn der Elektrolyse insbesondere bei viel Blei manchmal ein schwacher Bleisuperoxydanflug an der Anode auftreten kann, der jedoch im Laufe der Elektrolyse bei Abnahme der Stromstärke auf 0,2 Amp. sich vollständig wieder löst. Sollte es vorkommen, daß das Wismut infolge des überschrittenen Kathodenpotentials gegen Ende bleihaltig ausgefallen ist, so gibt sich dies sofort an der Farbe des Niederschlags äußerlich zu erkennen. Ein bleihaltiger Niederschlag wird durch die baldige Oxydation des Bleies an der Luft bräunlichgrau und mißfarben.

Das Wismut wird von der Kathode in der Kälte mit Salpetersäure ( $d = 1,2$ ) abgelöst. Verwendet man stärkere Säure, so kann Platin mitgelöst werden. Die Abnahme der Kathode kann pro Analyse 0,1—0,2 mg betragen. Vermutlich bildet das Wismut mit dem Platin teilweise eine Legierung; denn bei Blei-Wismutlegierungen geht nach C. Winkler<sup>12)</sup> Platin mit in Lösung und zwar ist dies nach dem Konzentrationsgrad der verwendeten Salpetersäure verschieden.

#### Analyse von Erzen und Produkten.

Die günstigen Ergebnisse der Wismut-Bleitrennung und der elektrolytischen Wismutbestimmung veranlaßten mich, die Methode auch auf praktische Beispiele zu übertragen. Während längerer Zeit habe ich hier in vielen Fällen folgenden Analysengang erprobt und mit bestem Erfolg angewandt.

0,5—1,0 g Erz werden in Königswasser gelöst, auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft, mit Salzsäure und Wasser wieder aufgenommen und von der Gangart abfiltriert. In das salzaure Filtrat leitet man Schwefelwasserstoff ein und zieht die Sulfide nach dem Abfiltrieren gründlich mit Natriumpolysulfid in der Wärme aus. Den abfiltrierten und mit schwefelammonhaltigem Wasser ausgewaschenen Niederschlag spritzt man vom Filter in ein Becherglas, löst die Reste auf dem Filter mit etwas Bromwasser und läßt nach Zusatz von starker Salpetersäure in der Wärme stehen. Die Lösung filtriert man dann dekantierend von dem noch stark wismuthaltigen Schwefel und kocht diesen mit starker Salpetersäure solange gründlich aus, bis er vollkommen gelb erscheint; nach dem Verdünnen der Lösung mit etwas Wasser filtriert man ihn ab. Im Filtrat befinden sich jetzt Wismut, Blei, Kupfer, Silber, die beiden letzteren meist in geringeren Mengen. Cadmium und Quecksilber bleiben unberücksichtigt, da sie praktisch so gut wie gar nicht in Frage kommen. Die vier vorgenannten Metalle werden nun durch Fällen mit Ammoncarbonat und Ammoniak getrennt. Wismut und Blei werden als basische Carbonate erhalten, während Kupfer und Silber in Lösung bleiben. Bei viel Kupfer muß die Fällung wiederholt werden. Den abfiltrierten Wismut-Bleiniederschlag spritzt man gleich vom Filter in die Elektrolyserzelle und löst die auf dem Filter verbliebenen Reste mit heißer Salpetersäure, die man sich aus 7—10 ccm Salpetersäure ( $d = 1,4$ ) durch Verdünnen mit Wasser hergestellt hat. In den allermeisten Fällen geht das basische Wismut-Bleicarbonat glatt in Lösung; wenn nicht, so dampft man auf dem Wasserbad zur Trockne und nimmt mit 7—10 ccm Salpetersäure (1,4) auf. Nach Zugabe einer wässrigen Lösung von 5 g Traubenzucker verdünnt man auf etwa 180—200 ccm, erwärmt bis nahe zum Sieden und unterwirft das Ganze in der oben geschilderten Weise der Elektrolyse. Die freie Salpetersäure kann also bis zu 4,5 % betragen, ohne daß die Abscheidung unter den bekannten Bedingungen beeinträchtigt wird. Voraussetzung ist nach Beendigung der Analyse rasches und geschicktes Arbeiten beim Auswechseln des salpetersauren

Elektrolyten mit der Waschflüssigkeit. Unter Umständen kann man auch die freie Salpetersäure zuvor etwas abstampfen.

Liegt Oxychlorid zur Analyse vor, so löst man 0,5 g in starker Salzsäure und verfährt nach dem Abfiltrieren des Unlöslichen im übrigen wie oben.

Bei Rohwismut wird 0,5 g in Salpetersäure gelöst, unter Salzsäurezusatz eingedampft, mit Salzsäure und Wasser wieder aufgenommen und dann gleichfalls in bekannter Weise verfahren.

Wismutrückstände, die meist Zinn enthalten, schmilzt man vorteilhaft mit einer Soda-Schwefelmischung. Beim Lösen dieser Rückstände mit Säuren kann nämlich das Wismut nicht völlig in Lösung gebracht werden, da es von der Metazinnsäure hartnäckig festgehalten wird. Die Schmelze bietet auch den Vorteil, daß die Hauptmenge Zinn entfernt wird. Im weiteren Gang der Analyse dampft man die erschmolzenen und abfiltrierten Sulfide mit Königswasser wie bei den Erzen ab und verfährt dann weiterhin wie dort angegeben.

Als Beleg möchte ich im folgenden von verschiedenen Wismuterzen und -produkten einige Resultate anführen, die auf die angegebene Weise erhalten wurden.

Tabelle 3.

Nr.	Art des Erzes oder Produktes	Gehalt an Wismut %
1.	Chines. Wismuterz, vorwiegend Ocker, molybdän- und wolframithaltig . . .	52,50 52,51 52,56
2.	" " . . . . .	47,45 47,50 47,70
3.	" " . . . . .	52,86 52,90 —
4.	" " . . . . .	51,94 51,97 51,80
5.	" " . . . . .	46,94 47,11 47,18
6.	Wismuterze verschiedener Herkunft u. wechselnder Zusammensetzung . . . . .	10,96 10,95 —
7.	" . . . . .	10,02 10,02 9,95
8.	" . . . . .	8,26 8,20 —
9.	" . . . . .	7,82 7,86 —
10.	Wismutoxychlorid . . . . .	62,58 62,62 62,66
11.	" . . . . .	74,84 74,88 —
12.	Wismutrückstände, zinnhaltig . . . . .	28,36 28,42 28,32

Die elektrolytischen Analysenbefunde lassen hinsichtlich ihrer Übereinstimmung nichts zu wünschen übrig. Sie konnten im allgemeinen durch Werte, die durch die bisher hier übliche Methode erhalten wurden, bestätigt werden; man wird also mit der Annahme nicht fehlgehen, daß sie richtig sind.

#### Zusammenfassung.

Aus der Schnellelektrolyse ergeben sich viele Vorteile. Sie gewährleistet eine größere Genauigkeit, eine schnelle und sichere Wismut-Bleitrennung und erspart dadurch ganz wesentlich an Zeit. Das ausgewogene Metall ist nicht mit Filterasche und Verunreinigungen aus den Reagenzien, wie Kieselsäure und Tonerde vermischt, wodurch vor allem zu hohe und unrichtige Werte nicht möglich sind. Vorteilhaft ist es auch, daß das Wismut, wenn nötig, leicht auf Bleifreiheit geprüft werden kann.

Einen kleinen Nachteil bedeuten die geringfügigen Einschlüsse des abgeschiedenen Wismuts, die aber durch Abzug von 0,1 % des Gesamtwismuts mit hinreichender Genauigkeit in Anrechnung gebracht sind.

Die Gesamtapparatur war von der Firma Gebr. Raacke, Aachen, bezogen. Ihre Handhabung bietet, wenn einmal alles vorbereitet ist, bei einiger Geschicklichkeit und Übung keine besonderen Schwierigkeiten und läßt sich wie andere analytische Operationen erlernen. Damit dürften auch der Einführung dieser Methode in die Praxis keine großen Hindernisse im Wege stehen.

[A. 122.]

<sup>12)</sup> C. Winkler, Z. analyt. Ch. 13, 378 [1874].