

16. P. Jannasch und P. Etz: Ueber quantitative Trennungen der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe in einem Bromdampfstrom.

(Eingegangen am 14. Januar).

II. Die Trennung von Wismuth und Blei.

Nachdem wir bei der Trennung von Wismuth und Cadmium in einem Brom-Luftstrom, welche Methode wir jüngst an dieser Stelle (diese Berichte XIV, 3746) veröffentlichten, so günstige Resultate erzielt hatten, versuchten wir nun auf die gleiche Weise eine nicht minder wünschenswerthe zuverlässige quantitative Scheidung von Wismuth und Blei zu erreichen. Es bestätigte sich hier die von dem einem von uns festgestellte Thatsache, dass die Verflüchtigungsproducte der Metallbromide relativ weiter auseinander liegen, als diejenigen der entsprechenden Chloride, auf das Vollkommenste, so dass es bei Verwendung eines Bromstromes nicht die mindeste Schwierigkeit verursacht, Wismuth neben Blei durch blosses Erhitzen ihrer Sulfide in bromhaltiger Luft mit einer etwa anderthalbzollhohen Gasflamme zu verflüchtigen. Man ist daher nach unserer Methode im Stande, beide Metalle in einfachster Art direct nebeneinander zu bestimmen, was mit Chlor, wo diese Trennung nur innerhalb sehr geringer Temperatur-Differenzen ($360-370^{\circ}$)¹⁾ gut gelingt, nicht annähernd so leicht und bequem geschehen kann.

Die Trennung von Wismuth und Blei in einem Chlorstrom ist ganz neuerdings auf Veranlassung von Victor Meyer von W. Remmler²⁾ in eine absolut sicher auszuführende Form gebracht worden, indem Remmler die Sulfide der beiden Metalle in einem Chlorstrom je eine Stunde zuerst im Victor Meyer'schen Xylolkocher und darauf in einem Schwefelbade erhitze, unter welchen Bedingungen sich alles Wismuthchlorid verflüchtigt, während das Bleichlorid quantitativ zurückbleibt. Da hierbei das gebildete Wismuthchlorid in die Luft gejagt, das Wismuth also nicht direct bestimmt wird, so gehört jedoch diese Methode zu den sogenannten indirecten quantitativen Analysen. Uebrigens wird es, durch eine kleine Modification des Apparates, leicht sein, das Meyer-Remmler'sche Verfahren in ein directes umzuwandeln, worüber gelegentliche Versuche angestellt werden sollen.

Beschreibung der Ausführung unserer Methode. — Metallisches Wismuth und reines Bleinitrat wurden in verdünnter Salpeter-

¹⁾ Vogel, Zeitschr. f. analyt. Chem. 13, 61.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 3554.

säure gelöst, die Metallsalze zur Trockne verdampft, mit Wasser und und der nöthigen Menge Salzsäure wieder aufgenommen, heiss in ziemlich verdünnter Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, die niedergeschlagenen Sulfide bei 100° getrocknet und in einem vorher abgewogenen Porzellanschiffchen im Brom-Luftstrome erhitzt ¹⁾, wobei Wismuthbromid vollständig überdestillirt und Bleibromid geschmolzen im Schiffchen zurückbleibt, und zwar, wie die Wägung des letzteren ergab, in einem für die quantitative Bestimmung des Bleis genügend reinen Zustande. In den Vorlagen zur Auffangung des Wismuthbromids befand sich diesmal an Stelle der früher genommenen Salzsäure sehr verdünnte Salpetersäure.

Zum Gelingen der in Rede stehenden Trennung sind die im Nachfolgenden zusammengefassten Vorsichtsmaassregeln unerlässliche Bedingung. Zunächst ist es nothwendig, die mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Sulfide nicht längere Zeit stehen zu lassen, weder in der Flüssigkeit, noch in den Trichtern u. s. f., sondern thunlichst bald weiter zu verarbeiten. Wir haben hier die Erfahrung gemacht, dass eine zu lange andauernde Einwirkung der Luft auf das Sulfidgemisch (cf. weiter unten) entschieden nachtheilig ist, ja unter Umständen sogar zu völlig unbrauchbaren Resultaten führen kann, indem solche Präparate bei der späteren Erhitzung im Bromstrome nicht glatt die reinen Bromide geben, sondern auch gleichzeitig basische Verbindungen liefern, ein Umstand, welcher die vollständige Verflüchtigung des Wismuths mehr oder weniger verhindert. Wir richteten es deshalb immer so ein, dass wir Abends die Lösung zum Einleiten des Schwefelwasserstoffgases fertig stellten, am andern Morgen ohne Verzug die Fällung vornahmen, dieselbe abfiltrirten, darauf vorsichtig aus dem Trichter herauszogen und schliesslich den Niederschlag zunächst auf einer flachen Porzellanschale und dann erst im Filterglas trockneten, so dass wir also jedes Mal am folgenden Nachmittag nach Beginn der Analyse die Erhitzung im Bromstrome auszuführen in der Lage uns befanden. Am allerschönsten gelang die Austreibung des Wismuths durch Brom, wenn sich der Schwefelwasserstofffällung eine ziemlich reichliche Menge Schwefel beigemischt hatte, und dürfte es somit von Vortheil sein, der salzsauren Metalllösung vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffgases einige Tropfen rother rauchender Salpetersäure zuzufügen.

Vor dem Hineinbringen des mit dem Sulfidgemisch beschickten Porzellanschiffchens in das Kaliglasrohr berücksichtige man ja eine hinreichende Zerkleinerung, sowie eine gleichmässige Vertheilung der Substanz vermittelt eines Platinstäbchens, um einerseits eine recht durchgreifende und rasche Einwirkung des Broms zu erzielen, anderer-

¹⁾ a. a. O. 3747.

seits das Spritzen der Masse zu verhüten, was bei Gegenwart grösserer Stückchen vorzukommen pflegt.

Weiterhin wollen wir darauf aufmerksam machen, den Bromstrom gleich vom Anfang der Operation an ziemlich geschwind zu nehmen (ca. 300 Gasblasen in der Minute aus einem 6 mm weiten Glasrohr), da ein gewisser Brom-Mangel die Bildung des flüchtigen Wismuthtribromids offenbar beeinträchtigt.¹⁾ Erst am Schluss der Bromirung und während des Erkaltens des Rohres wird man natürlich den Gasstrom entsprechend mässigen.

Da es sich als unzweckmässig herausstellte (cf. etwas weiter oben), das Sulfidgemisch allzulange im Trockenschranke bei 100° zu erwärmen, es sich vielmehr als rationeller erwies, das Trocknen einzustellen, wenn sich die Gewichts-Abnahme der schon einige Zeit getrockneten Substanz nach weiterer ungefähr viertelstündiger Erhitzung nur noch in den Grenzen weniger Milligramme bewegte²⁾, trat nunmehr an uns die Nothwendigkeit heran, vor Beginn der Bromirung zunächst einen getrockneten Luftstrom über die Substanz im Schiffchen zu leiten und dabei äusserst gelinde zu erhitzen, bis sich das noch vorhandene Wasser in Form kleiner Tröpfchen am Rohr condensirt hatte, worauf es in die Vorlage getrieben wurde. Jedenfalls kann dieses Wasser den normalen Verlauf der Reaction stören, und es spricht für die Richtigkeit unserer Annahme die Erfahrung, dass von jetzt ab, wo wir alle Feuchtigkeit möglichst ausgeschlossen hatten, im Verbrennungsrohr nur noch ein minimaler Anflug von nichtflüchtiger Wismuthverbindung auftrat, während derselbe bei unseren allerersten Versuchen häufig recht bedeutend war.

Schliesslich muss noch besonders beachtet werden, eine unnöthig starke Hitze bei der Austreibung des Wismuths in einem Bromstrome zu vermeiden. Schon mit einer 8 cm langen Flamme des Bunsenbrenners gelingt es vollkommen mühelos das Wismuth überzudestilliren. Man verfähre dabei in der folgenden Art: Mit der Flamme fächernd erhitzt man das Rohr erst vor dem Schiffchen, um ein Rückwärtssublimiren zu verhüten, und geht dann zum Schiffchen selbst über. Hier erhitzt man ganz allmählich so lange, bis schliesslich

¹⁾ Auch gilt es besonders im Anfange einer Rückwärtssublimation wirksam vorzubeugen.

²⁾ Für die Zurückwägung des auf dem Filter verbliebenen Sulfidrestes, welcher schliesslich völlig trocken gewogen wird, bleibt obige besondere Vorsichtsmaassregel ohne Belang, da die Menge dieses Rückstandes der Gesamtquantität gegenüber eine zu geringe ist (1—2 g Hauptmasse gaben durchschnittlich 0.0050—0.0200 Rest-Substanz). Sobald uns die directe Sulfurirung des Ausgangsmaterials im Porzellanschiffchen selbst gelungen sein wird, kommt auch diese einzig noch vorhandene kleine Unregelmässigkeit in Wegfall.

das zurückbleibende Bleibromid schmilzt, was leicht zu beobachten ist, und wendet sich dann weiter dem Sublimationsproducte zu. Hat man nun alles Wismuth möglichst nach vorn gedrängt, so kehrt man mit der Flamme zurück an das Schiffchen, erhitzt wieder bis zum Schmelzen und sieht, ob dabei noch gelber Anflug im Rohre erscheint. Zwei- bis dreimal wird dies meist geschehen; sieht man aber bei der Schmelztemperatur des Bleibromids nichts mehr übergehen, so erhitze man keinenfalls stärker, sondern lasse jetzt ruhig im Bromstrome erkalten. Der ganze oben beschriebene Vorgang dauert $\frac{3}{4}$ Stunden bis 1 Stunde.

Die Wägung des Bleis und des Wismuths. Das Blei wurde einmal direct im Porzellanschiffchen als Bromid gewogen und später endgültig als Sulfat, in welche letztere Form dasselbe durch Erwärmung des Bromids mit gesättigtem Chlor-Wasser und Fällen der erhaltenen Lösung von Bleichlorid durch Schwefelsäure übergeführt wird. Gegen Salpetersäure verhielt sich das erhaltene geschmolzene Bleibromid äusserst widerstandsfähig, so dass eine Lösung damit nicht bewerkstelligt werden konnte. Wismuth war in dem Präparat nicht nachweisbar.

Die salpetersaure Wismuthlösung aus den Vorlagen wird nach entsprechender Concentration in der Kochhitze mit Ammoncarbonat gefällt und als Wismuthoxyd gewogen. Das geglühte Oxyd übergiesst man zweckmässig mit etwas Ammoncarbonatlösung, verdampft auf dem Wasserbade, erhitzt sodann im Luftbade stärker und glüht am Ende, um auf diese Weise geringe Mengen beigemengter Schwefelsäure zu entfernen. In dem gewogenen Wismuthoxyd konnte kein Blei nachgewiesen werden.

Resultate der Analysen.

I. Analyse.

0.4642 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und 0.3060 g met. Wismuth gaben 0.5156 g PbBr_2 = 0.2908 g Blei; ferner 0.4250 g PbSO_4 = 0.3127 g Bleioxyd und 0.3406 g Bi_2O_3 = 0.3054 g Bi.

II. Analyse.

0.4954 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und 0.2998 g met. Wismuth lieferten 0.5474 g PbBr_2 = 0.3087 g Blei; ferner 0.4491 g PbSO_4 = 0.3304 g Bleioxyd und 0.3335 Bi_2O_3 = 0.2990 g Bi.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Pb	62.64 ¹⁾	62.31	62.50 pCt.
PbO	67.36 ²⁾	66.70	67.34 »
Bi	99.80	99.73	100.00 »

¹⁾ Aus dem im Schiffchen gewogenen Bleibromid berechnet.

²⁾ Aus dem gewogenen Bleisulfat berechnet.