

305. O. Brunck: Die elektrolytische Bestimmung des Wismuths.

(Eingegangen am 5. Mai 1902; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. O. Ruff.)

Fast alle wichtigeren Metalle lassen sich auf dem Wege der Elektrolyse in höchst einfacher und bequemer Weise mit grosser Genauigkeit bestimmen. Nur das Wismuth setzt allen darauf abzielenden Versuchen grosse Schwierigkeiten entgegen durch seine Neigung, sich einerseits an der Kathode in lockerer, nicht festhaftender Form abzuscheiden, andererseits auch, wenn schon nur in geringer Menge, als Superoxyd an der Anode aufzutreten. Zwar existirt eine ganze Reihe von Vorschlägen, welche diese Schwierigkeit durch alle möglichen Zusätze zum Elektrolyten oder besondere Vorrichtungen beheben wollen; indess leiden diese Methoden an dem Mangel, dass sie entweder nur geringe Mengen des Metalls niederschlagen gestatten, oder dass sie nur sehr schwache Ströme zur Ausfällung desselben vorschreiben, wodurch diese natürlich viel Zeit in Anspruch nimmt. Karl Wimmenauer¹⁾ hat unlängst verschiedene dieser Vorschläge auf ihre Brauchbarkeit mit negativem Resultate geprüft; schliesslich gelang ihm die Abscheidung des Metalls in befriedigender Weise aus schwach salpetersaurer Lösung unter Anwendung einer Maximalstromdichte von 0.1 A auf 100 ccm und Einhalten einer Temperatur von 60—70°, wenn der Elektrolyt während der ganzen Dauer der Elektrolyse durch ein Rührwerk in Bewegung gehalten wurde. Eine derartige Methode ist für die Praxis aber ebensowenig verwendbar.

Die bei der Elektrolyse anderer Metalle gemachte Erfahrung, dass bei Anwendung der Winkler'schen Drahtnetzkatode²⁾ Niederschläge in dichter, festhaftender Form unter Bedingungen erhalten wurden, bei denen dies mit Blechkathoden nicht gelang, veranlasste mich, dem Probleme der elektrolytischen Wismuthbestimmung unter Benutzung solcher Kathoden trotz der zahlreichen Misserfolge nochmals näher zu treten. Und in der That gelingt dieselbe in höchst einfacher Weise. Als Lösungsmittel für das Metall oder seine Salze dient Salpetersäure. Die Menge der freien Säure kann das 20—25fache vom Gewichte des Metalls betragen; jedoch soll ihre Concentration in der Lösung 2 pCt. nicht wesentlich übersteigen. Bedingung ist das Einhalten einer Maximalspannung von 2 Volt. Die zulässige Stromdichte richtet sich nach der Concentration der Wismuthionen. Enthält der Elektrolyt in 100 ccm mehr als 0.1 g Wismuth, so kann die Normalstromdichte 0.5 A und mehr betragen; sind in 100 ccm weniger

¹⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 27, 1 [1901].

²⁾ Diese Berichte 32, 2192 [1899].

als 0.05 g gelöst, so geht man zweckmässig nicht über 0.1 A hinaus. Daraus ergibt sich, die Lösung nicht unnöthiger Weise zu verdünnen. Um nicht im Verlaufe der Elektrolyse den Strom des Oefteren reguliren zu müssen, verfährt man am besten in der Weise, dass man die Lösung vor der Elektrolyse auf 70—80° erhitzt, wodurch der Widerstand derselben so weit verringert wird, dass man trotz der niedrigen Spannung ziemlich kräftige Ströme erhält. In dem Maasse, als die Lösung erkaltet und an Metallionen verarmt, nimmt die Stromstärke ab, um schliesslich auf wenige Hundertstel Ampère zu sinken. Die Abscheidung grösserer Metallmengen nimmt so nicht viel mehr Zeit in Anspruch als die geringer; sie ist in 2—3 Stunden beendet. Man erhält das Metall als hellgrauen, dichten und festhaftenden Niederschlag auf der Kathode, der den für Wismuth charakteristischen Stich in's Röthliche hat. Steigert man den Säurezusatz über die oben angegebene Grenze, so scheidet sich das Metall krystallinisch ab und beim Abspülen der Kathode sind mechanische Verluste durch Abbrechen der spröden Krystallnadelchen unvermeidlich. Auch tritt dann mitunter Superoxydbildung an der Anode auf, was sonst nie der Fall ist.

Die elektrolytische Bestimmung führt man am besten in der Weise aus, dass man das Metall oder seine Verbindung in Salpetersäure löst, wobei man zweckmässig nur soviel Säure zugiebt, dass beim Verdünnen auf etwa 100 ccm sich kein basisches Salz abscheidet. Dann erhitzt man die Lösung bis nahe zum Sieden und elektrolysiert, ohne das Erhitzen fortzusetzen, unter Einhaltung der oben angegebenen Stromdichten. Verwendet man eine Stromquelle, deren elektromotorische Kraft nicht mehr als 2 Volt beträgt, z. B. eine Batterie neben einander geschalteter Accumulatorzellen, so braucht man sich um die Spannung garnicht zu kümmern und kann ohne Voltmeter auskommen, das leider vielfach noch als ein für praktische Zwecke entbehrliches Instrument angesehen wird. Da das auf dem Platin niedergeschlagene Wismuth ausserordentlich leicht von Salpetersäure angegriffen wird, viel leichter als Kupfer, kann man nach Beendigung der Elektrolyse nicht in der von mir früher¹⁾ beschriebenen Weise verfahren, nämlich beide Elektroden sammt dem Stative aus der Flüssigkeit herausheben und behende in ein Bechergläschen mit Wasser tauchen, um dann erst den Strom zu unterbrechen. Die an den Elektroden haftenden Säuretheilchen würden genügen, um nicht unbeträchtliche Mengen des Metalls wieder zu lösen. Setzt man aber die Elektrolyse in diesem zweiten Gefässe noch kurze Zeit fort, so wird alles gelöste Metall wieder ausgefällt,

¹⁾ Diese Berichte 34, 1607 [1901].

und man kann dann ohne Verlust die Kathode herausnehmen, mit Wasser und schliesslich mit Alkohol und Aether abspülen.

Zur folgenden Versuchsreihe diente chemisch reines Wismuth, das aus dem reinsten Metall des Handels nach bekannten Methoden dargestellt war. Die Angaben der freien Salpetersäure in der zweiten Columne der Tabelle beziehen sich nicht auf concentrirte Säure, sondern auf reines Salpetersäurehydrat. Wie die letzten beiden Versuche zeigen, gelingt die elektrolytische Bestimmung auch bei Gegenwart von Schwefelsäure. In einer rein schwefelsauren Lösung zu arbeiten empfiehlt sich jedoch nicht, da unverhältnissmässig viel Säure nothwendig ist, um die Bildung basischen Salzes zu verhindern. Die angegebenen Stromdichten sind die, mit welchen die Elektrolyse begonnen wurde. Die Klemmenspannung betrug bei allen Versuchen 1.8—2.0 Volt und ist daher nicht mehr besonders angeführt.

No.	Angew. Bi	HNO ₃ g	Vol. ccm	D ¹⁰⁰ A	Gef. Bi	Differenz
1	0.1012	0.35	100	0.5	0.1009	— 0.0003
2	0.1012	0.35	100	0.5	0.1010	— 0.0002
3	0.2024	0.70	110	0.6	0.2021	— 0.0003
4	0.0809	0.28	100	0.36	0.0810	+ 0.0001
5	0.0405	1.0	100	0.06	0.0409	+ 0.0004
6	0.1618	0.56	100	0.4	0.1617	— 0.0001
7	0.1821	0.63	110	0.4	0.1819	— 0.0002
8	0.1012	1.0	100	0.4	0.1010	— 0.0002
9	0.0809	2.0	100	0.4	0.0808	— 0.0001
10	0.1012	2.13	110	0.4	0.1012	± 0
11	0.2024	2.48	110	0.4	0.2027	+ 0.0003
12	0.3036	2.0	100	0.6	0.3035	— 0.0001
13	0.1012	{ 0.35 2.0 H ₂ SO ₄	110	0.4	0.1012	± 0
14	0.0809	{ 0.28 3.0 H ₂ SO ₄	110	0.4	0.0804	— 0.0005

Leider misslangen alle Versuche, Wismuth und Blei neben einander zu bestimmen, oder doch wenigstens Wismuth bei Gegenwart kleiner Mengen von Blei quantitativ abzuscheiden; das Bleisuperoxyd fällt stets wismuthhaltig aus.

Freiberg. Chem. Laboratorium der Kgl. Bergakademie.