

Tabelle IV.

Nr.	Chromeisenstein	Zusammensetzung der flüssigen Phase	Temp.	Ausbeute in % des angew. Cr	Dauer in Stdn.
4	20.65 g	Alkali-Überschüß $1\frac{1}{2}$ -fach, ber. auf $K_2CrO_4$	200—220°	46.1	48
5	20.00 g	desgl.	250°	58.7	48
6	20.00 g	Alkalimenge, ber. auf $K_2CrO_4$	260°	40	48
7	20.00 g	100 ccm $K_2CrO_4$ -Lsg.	260°	keine Oxyd.	48
8	10.00 g	Alkalimenge $\frac{1}{2}$ der für $K_2CrO_4$ nötigen	250°	24	72

Die Oxydation des Chroms im Chromeisenstein vollzieht sich mithin viel langsamer als die des Chromhydroxyds; sie wird beschleunigt durch erhöhte Temperatur und Gegenwart eines Alkali-Überschusses. In  $K_2CrO_4$ -Lsg. findet keine Oxydation statt.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. W. N. Ipatiew unsern Dank auszudrücken für seinen wertvollen Rat und die Unterstützung bei der Bearbeitung des gegebenen Themas.

**112. W. W. Ipatiew jun. und W. P. Teodorowitsch: Zur Theorie der Verdrängung der Metalle durch Wasserstoff unter Druck, II. Mitteil.: Abscheidung der Metalle der 5. Gruppe aus den Lösungen ihrer Chloride unter Druck.**

(Eingegangen am 14. Juli 1931.)

In der ersten Mitteilung unter dieser Überschrift<sup>1)</sup>, sowie in weiteren besonderen Arbeiten<sup>2)</sup> sind genau die Bedingungen geschildert worden, unter denen Antimon, Arsen und Wismut aus den Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff unter Druck verdrängt werden.

Die vorliegende Untersuchung wurde in der Absicht unternommen, in Ergänzung früherer Veröffentlichungen<sup>1), 2)</sup> bezüglich der Elemente Antimon, Arsen und Wismut aufzuklären: 1) wie sie sich bei gleichzeitiger Verdrängung nebeneinander durch Wasserstoff unter Druck zueinander verhalten; 2) ob es möglich ist, sie mittels komprimierten Wasserstoffs voneinander zu trennen; 3) welche relative Stellung sie in der Spannungsreihe einnehmen. Hierbei kamen zwei Methoden zur Anwendung: Bei der ersten wurden die Versuche in einer gewöhnlichen Ipatiewschen Bombe angesetzt; für einen Versuch wurden jedesmal 20 ccm Flüssigkeit genommen, in welcher das eine oder andere Salz oder eine Mischung beider gelöst wurde. Bei der anderen Arbeitsweise wurden die Lösungen während der Druck-Reaktion turbiniert. Im zweiten Falle war die Menge der Lösung bedeutend größer,

<sup>1)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **63**, 537 [1931].

<sup>2)</sup> B. **64**, 1951, 1959, 1964 [1931].

da der Inhalt des Autoklaven größer war. Da die Gase unter Druck äußerst langsam diffundieren, so könnte bei kleiner Diffusionsgeschwindigkeit und geringer Verschiedenheit der Affinität der Salze zweier Metalle zu Wasserstoff die Reaktion hauptsächlich in den Schichten nahe der Oberfläche verlaufen; die so bewirkte Inhomogenität der Lösung könnte gleichzeitige Abscheidung beider Metalle hervorrufen, was auch tatsächlich beobachtet wurde. Deshalb wurde so gearbeitet, daß die Flüssigkeit mit großer Geschwindigkeit durchgerührt wurde; hierdurch wurde erreicht, daß in allen Teilen der Lösung die Konzentration des gelösten Gases dieselbe war, und zwar entsprechend der Löslichkeit des Gases beim gegebenen Druck. Bei einem anderen Versuch wurde die Lösung in ein Probierglas von etwa 5 cm Durchmesser gebracht, das in einen Autoklaven mit Rührwerk gestellt wurde, der sich in einem Öl-Thermostaten befand, in dem sich die Temperatur bis auf 0,5° konstant erhalten ließ. Die Tourenzahl des Rührwerks betrug etwa 200/Min. Für einen Versuch wurden 100 bzw. 200 bzw. 400 ccm Flüssigkeit benutzt. Bei den Parallelversuchen erwies sich der Anteil an ausgefällt Metall als konstant und unabhängig von der Flüssigkeitsmenge — ein Beweis, daß die Reaktion durch den ganzen Flüssigkeitsraum hindurch gleichmäßig vor sich ging.

Bei der Ausführung der Versuche nach der ersten Methode wurden 20 ccm Lösung in ein Probierglas von 2,5—3 cm Durchmesser eingefüllt und, abgesehen vom Durchrühren, alles ebenso ausgeführt, wie nach der zweiten Methode.

Nach Beendigung des Versuchs wurden stets die Lösung und auch der Niederschlag analysiert. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Antimon und Wismut in einer Lösung wurde das Antimon durch die übliche jodometrische Titration in Gegenwart von Seignettesalz bestimmt. Der Metall-Niederschlag wurde in starker Schwefelsäure gelöst und das Antimon mit  $KMnO_4$  in Gegenwart von  $MnSO_4$  und Phosphorsäure titriert. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Arsen und Antimon wurden der Lösung zwei Proben entnommen. Die eine wurde mit Brom oxydiert und das Oxydationsprodukt mit Magnesiamischung in Gegenwart von Seignettesalz niedergeschlagen (doppelte Fällung); hierdurch wurde das Arsen bestimmt. Die Titration der anderen Probe mit Jod lieferte die Summe von Arsen und Antimon; das Antimon ergab sich aus der Differenz. Ein aus diesen Elementen bestehender Niederschlag wurde in Königswasser gelöst und das Arsen mit Magnesiamischung abgeschieden (doppelte Fällung). Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Arsen und Wismut in einer Lösung wurde die Analyse analog wie bei der Mischung Antimon-Wismut ausgeführt, nur wurde der Niederschlag in Königswasser gelöst und das Arsen mit Magnesiamischung bestimmt.

Die Potentialdifferenz zwischen Arsen und Wismut ist so groß, daß Arsen auch ohne Umrühren des Elektrolyten völlig aus der Lösung beider Metalle abgetrennt werden kann, Arsen und Antimon erfordern schon Umrühren des Elektrolyten, und nur dann ist die Trennung des Arsens vom Antimon möglich; die Potentialdifferenz zwischen Wismut und Antimon ist so gering, daß nur unter Umrühren bei sorgfältiger Einhaltung gewisser Bedingungen ihre quantitative Trennung möglich ist. Sonst fallen diese beiden Metalle aus der Lösung immer gleichzeitig aus, wenn man das Konzentrations-Verhältnis beibehält.

Trennung von Arsen und Wismut aus Lösungen ihrer Chloride durch Wasserstoff unter Druck.

Bei der Trennung von Arsen und Wismut in salzsaurer Lösung wurde in der gewöhnlichen Ipatiewschen Bombe gearbeitet, und zwar wurden wie immer in ein Probierglas von 25–30 mm Durchmesser 20 ccm Lösung eingefüllt, die Arsen- und Wismutchlorid enthielt. Temperatur 225°, Wasserstoffdruck 100 Atm. Aus der Tabelle I geht hervor, daß unter diesen Um-

Tabelle I.

Versuchs- dauer Stdn.	As-Konzentrat. Äquiv.		Bi-Konzentrat. Äquiv.		HCl-Kon- zentrat. Äquiv.	Ausgefallen %	
	Anfang	Ende	Anfang	Ende		As	Bi
18.5	0.5	0.013	0.5	0.5	7	97.4	—
18.5	0.5	—	0.5	0.4926	4	100	1.48
18.5	0.5	—	0.5	0.5	4	100	0.75
7	0.5	0.05	0.5	0.5	2	89.96	—

ständen zuerst das Arsen gefällt wird; ist es als metallischer Niederschlag abgeschieden, so beginnt auch Wismut auszufallen. Die ersten Versuche zur Trennung von Arsen und Wismut wurden absichtlich in stark saurer Flüssigkeit angestellt, um das Wismut in Lösung zu halten. Wie aus Tabelle I ersichtlich, fällt dann fast das ganze Arsen aus. Hiernach wurden weitere Abscheidungsversuche in schwächer saurer Flüssigkeit angestellt, d. h. in 4-n. und 2-n. Salzsäure; obgleich aus 2-n. Salzsäure metallisches Wismut sich gut ausfällen läßt, haben wir im Niederschlag nur metallisches Arsen, und in der Lösung Wismutchlorid gefunden. Man kann hieraus schließen, daß Wasserstoff unter Druck zur Trennung von Arsen und Wismut benutzt werden kann, da Arsen als metallischer Niederschlag ausfällt.

Trennung von Arsen und Antimon.

Bei der Trennung von Arsen und Antimon war die Mischung der Chloride beider Metalle 0.5-n. in bezug auf jedes Metall, die HCl-Konzentration war 2-n. Vorbereitende Versuche hatten gezeigt, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von Arsen und Antimon in der Lösung zunächst metallisches Arsen ausgefällt wird, daß aber die Reaktion nicht glatt verläuft, da der Niederschlag sehr oft erhebliche Mengen Antimon enthält. Die beschriebenen Versuche wurden in der gewöhnlichen Ipatiewschen Bombe ausgeführt; infolge der Verarmung der Lösung an Wasserstoff, langsamer Diffusion und ungleichmäßigen Fortschreitens des Prozesses könnte aus den oberen Schichten der Flüssigkeit das Arsen völlig ausgeschieden sein, während es in den tieferen Schichten noch reichlich vorhanden ist. Das würde dazu führen, daß Antimon aus den oberen Schichten und gleichzeitig Arsen aus den tieferen Schichten abgeschieden wird. Zur Verhinderung dieses Übelstandes wurde ein mit Rührwerk versehener Autoklav (150–200 Touren/Min.) benutzt. Dieser erlaubte eine viel sorgfältigere Durchführung der Versuche zur Trennung von Arsen und Antimon (vergl. Tabelle II). In diesem Falle wurden 100 bis 200 ccm Reaktionsgemisch angesetzt; die Salzsäure-Konzentration betrug durchweg 2-n., der Wasserstoffdruck 100 Atm., Temperatur 160 bzw. 175°.

Tabelle II.

Temperatur	Stdn.	Arsen-Konzentrat. Äquiv.		Antimon-Konzentrat. Äquiv.		Ausgefallen %	
		Anfang	Ende	Anfang	Ende	As	Sb
160	17.5	0.5	0.25	0.5	0.5	49.6	—
160	3	0.12	0.1068	0.5	0.5	11	—
160	18	0.25	0.0852	0.5	0.5	65	—
160	5.5	0.25	0.1950	0.25	0.25	21.9	—
160	18	0.12	0.0096	0.25	0.25	92.1	—
175	22	0.5	—	0.5	0.33	100	34
175	46	0.5	—	0.5	0.27	100	46

Aus den Versuchen ist ersichtlich, daß Arsen sich von Antimon in salzsaurer Lösung trennen läßt. In einem der letzten Versuche wird noch Arsen abgeschieden bei einer Konzentration von 0.25-n. an  $\text{SbCl}_3$  und 0.0096-n. an  $\text{AsCl}_3$ . Anscheinend verläuft auch diese Reaktion quantitativ, und metallisches Antimon beginnt erst auszufallen, wenn das Arsen aus der Lösung völlig entfernt ist. Dies wird durch die letzten beiden Versuche bestätigt, bei denen sich Antimon aus der Lösung ausscheidet, während Arsen völlig ausgefällt ist. In den beiden letzten Lösungen konnte nach Beendigung der Versuche kein Arsen aufgefunden werden.

#### Trennung von Antimon und Wismut.

Bei der Trennung von Antimon und Wismut wurde die gleiche Methode angewendet wie zur Trennung von Arsen und Antimon. Da aber der Nieder-

Tabelle III.

Zeit in Stdn.	Anfangswerte			Zusammen- setzung des Nieder- schlages % Sb	Endwerte		
	N <sub>Bi</sub>	N <sub>Sb</sub>	N <sub>Bi</sub> /N <sub>Sb</sub>		N <sub>Bi</sub>	N <sub>Sb</sub>	N <sub>Bi</sub> /N <sub>Sb</sub>
19	0.25	0.5	0.5	98.6	0.25	0.3	0.81
20	0.25	0.5	0.5	95	0.25	0.3	0.81
43	0.25	0.5	0.5	99.5	0.25	0.25	1
20	0.5	0.5	1	95.3	0.5	0.125	4
43	0.25	0.25	1	66	0.24	0.059	4
3	0.5	0.25	2	71.5	0.5	0.24	2.1
18	0.25	0.125	2	66	0.225	0.04	5.6
18	0.25	0.125	2	72	0.2425	0.04887	4.94
18.5	0.25	0.125	2	63	0.22	0.0375	5.8
43	0.5	0.25	2	55	0.39	0.07	5.6
42	0.25	0.0625	4	18.8	0.1625	0.0287	5.6
8.5	0.25	0.05	5	24.6	0.204	0.0246	8.7
18	0.5	0.1	5	10.6	0.32	0.07	4.6
18.5	0.25	0.05	5	28	0.21	0.0231	8.9
4	0.5	0.05	10	3.8	0.4355	0.04725	9.63
18	0.5	0.05	10	4.5	0.3125	0.0399	7.83
44	0.5	0.05	10	4.13	0.2030	0.0221	9.18
19	0.5	0.01	50	0.46	0.269	0.00762	35.3

schlag meistens nicht nur Antimon, sondern auch Wismut enthielt, wurden zur völligen Trennung der Metalle von einander Versuche in größerer Anzahl unter verschiedenen Konzentrations-Verhältnissen angestellt. In Spalte 4 der Tabelle III sind die Ergebnisse nach zunehmendem Verhältnis Bi:Sb geordnet; Spalte 5 enthält den Prozentgehalt an Antimon im Niederschlag. Die Resultate erlauben folgende Schlußfolgerungen: 1. Das Potential des Antimons ist „edler“ als das des Wismuts; deshalb fällt fast in allen Fällen bei gleichen Konzentrationen das Antimon zuerst aus. 2. Das Potential des Wismuts liegt dem des Antimons nahe, da bei geringer Erschöpfung der Lösung an Antimon Wismut auszufallen beginnt; infolgedessen strebt auch, in Übereinstimmung mit den heutigen elektrochemischen Anschauungen, das Verhältnis der Konzentrationen der Salze beider Metalle einem bestimmten Wert zu, der zwischen 5 und 10 liegt. Dies geht aus dem Vergleich der 4. und 8. Spalte der Tabelle III hervor. 3. Beim Vorherrschen von Antimon in der Lösung (Verhältnis 0.5) fällt aus der Lösung fast reines Antimon aus; wenn die Reaktion bis zu 50% abgelaufen ist, enthält der Niederschlag 95–99.5% metallisches Antimon. Beim Vorherrschen von Wismut in der Lösung (Verhältnis 10) fällt fast reines Wismut, das nur 3–4% Antimon enthält, aus. Wenn also in der Lösung viel Antimon neben wenig Wismut vorhanden ist, so sind die Umstände günstig für die Abscheidung der Hauptmenge des Antimons. Die Abscheidung ist nur dann möglich, wenn das Verhältnis der Konzentrationen Wismutsalz : Antimonsalz  $\geq 0.5$ . Ist dieses Verhältnis aber = 5, so sind die Bedingungen ungünstig. Wenn im Gegensatz hierzu in der Lösung viel Wismut neben wenig Antimon vorhanden ist, so sind die Umstände ebenfalls ungünstig, da Antimon edler als Wismut ist und bei gleichzeitigem Vorhandensein leichter aus der Lösung ausfällt. Die erhaltenen Resultate stimmen nicht ganz zu den vorliegenden (insbesondere den älteren) Angaben über die elektrischen Potentiale von Wismut und Antimon. Diesen Angaben zufolge ist das Potential des Wismuts edler als das des Antimons, während wir das Gegenteil ermittelten. Berücksichtigt man die von uns angewandte Methode, so kann kein Zweifel darüber bestehen, daß das Potential des Antimons das edlere ist, und daß deshalb die Angaben der Literatur als unrichtig anzusehen sind. Von unserem Gesichtspunkt aus erscheint in der Spannungsreihe hinter Wasserstoff erst Wismut, dann Antimon, dann Arsen.

Leningrad, Staatl. Hochdruck-Institut.