

Erscheinungen bei der Elektrolyse von Wismutsalzlösungen.

Nach Versuchen von L. Birckenbach¹⁾ und R. Bünz²⁾.

Mitgeteilt von A. Gutbier.

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Gelegentlich der elektrolytischen Abscheidung von reinem, zu Atomgewichtsbestimmungen zu verwendenden Wismut wurde beobachtet, daß sich die Anode beim Beginne der Elektrolyse mit einem bronzefarbigem Beschlage bedeckte, von welchem sich bald kleine, glänzende Blättchen loslösten und auf dem Boden des Gefäßes ansammelten, während sich auf der Kathode metallisches Wismut in schönen Kristallen abschied; im weiteren Verlaufe der Elektrolyse verschwand der anodische Beschlag und die losgelösten Teilchen wurden von der Flüssigkeit wieder aufgenommen.

Eine derartige Beobachtung ist an und für sich nicht neu: schon Schucht³⁾, Classen und Reiß⁴⁾, Classen⁵⁾, Deichler⁶⁾, Wimmenauer⁷⁾, Brunck⁸⁾, Luckow⁹⁾ u. a. haben über ähnliche Erscheinungen bereits berichtet. Da aber alle früheren Arbeiten lediglich dem Auffinden einer Methode zur elektrolytischen Wismutbestimmung — bekanntlich hat erst Brunck ein brauchbares Verfahren hierzu geschaffen —, bezw.

¹⁾ Vgl. dessen Dissertation, Erlangen 1905, S. 34 ff.

²⁾ Vgl. dessen Dissertation, Erlangen 1905, S. 165 ff.

³⁾ Berg- u. Hüttenm.-Ztg. **39**, 121. 1880.

⁴⁾ Ber. **14**, 1626. 1881.

⁵⁾ Ber. **23**, 951. 1890.

⁶⁾ Z. anorg. Chem. **20**, 117. 1899.

⁷⁾ Z. anorg. Chemie **27**, 1. 1901.

⁸⁾ Ber. **35**, 1871. 1902.

⁹⁾ Dingl. pol. J. **1865**, 231.

zur Trennung des Wismuts von anderen Metallen gewidmet waren, wurde die anodische Abscheidung als höchst unangenehme Nebenerscheinung angesehen; ohne daß man die entstehenden Produkte einer näheren Untersuchung für wert hielt, suchte man vielmehr ihre Bildung nach Möglichkeit zu verhindern.

Da Schucht den anodischen Beschlag als „gelbe Wismutsäure“ bezeichnet hatte, während man später dafür immer den Namen „Wismutperoxyd“ findet, und da Deichler, welcher zum ersten Male ein derartiges Produkt analysiert hat, den Beschlag für „wasserfreies Wismuttetroxyd“ hält¹⁾, haben wir im Verfolge unserer Studien über die Peroxyde des Wismuts²⁾ eine eingehendere Untersuchung über diese Erscheinungen angestellt. Die erhaltenen Resultate mögen hier in aller Kürze mitgeteilt werden³⁾.

a) Mit einer in 100 ccm 10 g reines Wismut und 20 g freie Salpetersäure enthaltenden Lösung konnte unter Anwendung zweier Elektroden von Platinblech — mit einer Gesamtoberfläche von je 20 qcm — bei den verschiedensten Stromdichten und bei verschiedenen Temperaturen kein anodischer Beschlag hervorgerufen werden.

b) Unter Verwendung einer Lösung von 20 g Wismut in 200 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4, die mit Wasser, das in 2 l 300 ccm konzentriertes Ammoniak enthielt, auf 1500 ccm verdünnt war, bedeckte sich die Anode bei Einschaltung eines Stromes von 1,0 bis $1,5^{-2}$ Amp/qcm mit einem rötlich gefärbten, glänzenden, festhaftenden Beschlage, der jedoch, ohne daß sich einzelne Teilchen losgelöst hätten, bald wieder verschwand und sich auch bei weiter fortgesetzter Elektrolyse nicht wieder bildete.

c) Da die Gegenwart von Ammoniumsalzen sowie eine nicht allzu starke Salpetersäure die Bildung des Beschlages zu

¹⁾ Merkwürdigerweise hat Lorch (Inauguraldissertation, München 1903) trotz aller Bemühungen bei der Elektrolyse von Wismutsalzlösungen weder in saurer, noch in alkalischer Lösung einen Beschlag auf der Anode erhalten.

²⁾ Vgl. A. Gutbier u. R. Bünz. Z. anorg. Chem. 48, 162 und 294. 1905; 49, 432. 1906; 50 210. 1906; 52, 124. 1906.

³⁾ Die ausführliche Schilderung der Versuche findet man in den Dissertationen meiner Mitarbeiter.

begünstigen schien, wählten wir diejenigen Arbeitsbedingungen, welche uns zuerst den Beschlag geliefert hatten.

Eine Lösung von 40 g reinem Wismut in 100 ccm 65 %iger Salpetersäure wurde mit verdünntem Ammoniak bis zur Abscheidung eines geringen Niederschlages, der sofort wieder durch einige Tropfen Salpetersäure gelöst wurde, versetzt und, mit 50 ccm Salpetersäure und etwas Wasser vermischt, bei 40° bis 50° der Elektrolyse unterworfen. Sofort nach Einschaltung eines Stromes von 1,2 bis 1,5⁻² Amp/qcm und bei einer Spannung von 2,5 bis 3 Volt trat die anodische Abscheidung auf; der Beschlag löste sich bald ab und sammelte sich am Boden des Gefäßes.

Als sich die Menge des Produktes nicht mehr zu vermehren, sondern augenscheinlich zu verringern schien, wurde der Strom unterbrochen, die Flüssigkeit nach Entfernung der Elektroden abgegossen und das Reaktionsprodukt mit Salpetersäure von zunehmender Verdünnung ausgewaschen; als die letzten, anhängenden Spuren von Salpetersäure mit einigen Tropfen Wasser von gewöhnlicher Temperatur entfernt werden sollten, verschwand der metallische Glanz und die charakteristische Form der Blättchen, so daß schließlich eine geringe Menge eines durchaus amorphen, hellbraun gefärbten Pulvers vorlag.

Zu einer quantitativen Untersuchung reichte die Menge nicht aus, doch konnten wir nachweisen, daß ein Peroxyd vorlag, denn das salpetersäurefreie Präparat entwickelte beim Befechten mit Salzsäure Chlor¹⁾; die Prüfung auf Blei fiel, wie bei allen anderen darauf untersuchten Präparaten, negativ aus.

d) Um eine bessere und womöglich vollständige Trennung des kathodisch niedergeschlagenen Wismuts von dem anodischen Beschlage zu erzielen, führten wir eine neue Elektrolyse unter den bei c) angegebenen Bedingungen aus, umgaben aber die Kathode mit einem Tondiaphragma.

Tatsächlich resultierte eine größere Menge des Beschlages, der wieder mit Salpetersäure von zunehmender Verdünnung und

¹⁾ Allerdings löste es sich in der Salzsäure beim Erwärmen nicht vollständig auf, sondern es blieb eine geringe Menge von metallischem Wismut zurück; diese, später nie wieder beobachtete Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß sich beim Herausnehmen der Elektroden eine Spur von metallischem Wismut von der Kathode abgelöst hatte.

schießlich mit etwas Wasser ausgewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet wurde.

Die Analyse der Substanz — es wurden 0,75 g erhalten — ergab:

0,2490 g: 8,9 ccm n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2,86\%$ akt. O.

0,2322 g: 0,2253 g $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 97,03\%$ Bi_2O_3 .

e) Die unter den gleichen Bedingungen erfolgte Wiederholung des Versuches lieferte in einer Ausbeute von 0,6 g ein hellbraun gefärbtes Reaktionsprodukt, dessen Analyse folgende Zahlen ergab:

0,1206 g: 3,0 ccm n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1,93\%$ akt. O.

0,1161 g: 0,1137 g $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 97,93\%$ Bi_2O_3 .

0,1000 g: 2,5 ccm n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2,00\%$ akt. O.

Die so entstandenen Peroxyde waren, was sehr wichtig ist, bleifrei; sie enthalten keine Stickstoffverbindungen, aber wohl einen geringen Gehalt an Wasser; dessen Menge war aber so gering, daß wir zu einer quantitativen Bestimmung sicher die zehnfache Menge der Substanz, welche wir bei den Versuchen im ganzen erhielten, hätten anwenden müssen.

Tatsächlich entstehen also unter den von uns gewählten Bedingungen Wismutperoxyde, wie sie auch Deichler im Gegensatze zu Lorch bereits erhalten hat; nur scheint es uns, als seien diese Produkte nicht ganz so gleichmäßig zusammengesetzt wie das von Deichler erhaltene. Charakteristisch ist für das auf elektrolytischem Wege erhaltene Peroxyd seine Löslichkeit in verdünnter Salpetersäure.

Wenn wir auch sonst die von Deichler gegebene Schilderung bestätigen können, so vermögen wir uns doch seiner Ansicht, daß diese Produkte „wasserfreies Wismuttetroxyd“ darstellen, nicht anzuschließen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen](#)

Jahr/Year: 1907

Band/Volume: [39](#)

Autor(en)/Author(s): Gutbier Alexander

Artikel/Article: [Erscheinungen bei der Elektrolyse von Wismutsalzlösungen. Nach Versuchen von L. Birckenbach und K. Bünz 172-175](#)