

Zur Kenntniss der Wismuthsäure.

Versuche von Dr. Carl Hoffmann,

mitgetheilt von

A. Geuther.

Ueber die höheren Oxydationsstufen des Wismuths ist, obwohl das Material zu ihrer Darstellung unschwer zu beschaffen und diese selbst keine Schwierigkeiten bietet, doch wenig Genügendes bekannt. Nachdem ihre Existenz durch Buchholz und Brandes aus ihrem Verhalten, mit Salzsäure behandelt Chlor zu entwickeln, erschlossen worden war und Stromeyer ihre Bildung durch Kochen des Wismuthoxydes mit chlorigsauerm Natron, wobei es braun wurde, kennen gelehrt hatte, waren es Jacquelin, Fremy, vorzüglich aber Arppe¹⁾, Heintz²⁾ und Schrader³⁾, welche sich mit ihrer Darstellung und Untersuchung beschäftigten. Arppe und Heintz desshalb, um durch sie Material zur Entscheidung der Frage zu gewinnen, ob dem Wismuthoxyd die Formel BiO oder Bi^2O^3 zukomme.

Arppe glaubte sich berechtigt aus Versuchen, die er früher in Svanberg's und später in Mitscherlich's Laboratorium ausgeführt hatte, Folgendes anzunehmen:

1) Kommen Wismuthsalze mit chlorigsauerm Kali oder mit Chlor und Alkali zusammen, so entsteht ein gelber Körper, Wismuthsuperoxydhydrat, welcher beim Kochen mit Kali Wasser verliert und sich in ein lichtbraunes wasserfreies Wismuthsuperoxyd von der Formel: $\text{Bi}^4\text{O}^7 = 3\text{Bi}^2\text{O}^3 + \text{Bi}^2\text{O}^5$ verwandelt.

¹⁾ Berzelius, Jahresber. 1823 (Bd. 23) p. 123 und Berzelius, Lehrbuch V. Aufl. Bd. II p. 574; ferner: Pogg. Annal. Bd. 64 p. 238.

²⁾ Pogg. Annal. Bd. 63 p. 61.

³⁾ Ueber d. höheren Oxydationsstufen des Wismuths. Inaug.-Dissert. Göttingen 1861.

Wird das gelbe Hydrat dagegen mit einer Auflösung von chlorigsauerm Kali, welches stark alkalisch ist, gekocht, so wird es dunkelbraun und ist nun wasserfreies Wismuthsuperoxyd von der Formel: BiO^2 .

2) Wird Wismuthoxyd mit einer äusserst concentrirten Auflösung von kaustischem Kali in grossem Ueberschuss übergossen und in diese Mischung unter fortwährendem raschen Kochen Chlorgas geleitet, so wird es in ein schön rothes schweres Pulver verwandelt, welches hauptsächlich Wismuthsäurehydrat ist, aber auch Kali und die niedrigeren Oxydationsstufen des Wismuthoxyds eingemengt enthält. Wird der rothe Körper mit nicht zu viel verdünnter Salpetersäure digerirt, so wird er zu $\text{Bi}^2\text{O}^5 + \text{OH}^2$, ohne Farbenänderung. Wird er aber mit mehr Salpetersäure behandelt, so geht er unter Sauerstoffentwicklung in einen Körper von hellerer Farbe und geringerem Sauerstoffgehalt über: $\text{Bi}^2\text{O}^3 + 4\text{Bi}^2\text{O}^5 + 6\text{OH}^2$, und wird er mit Salpetersäure länger gekocht, so verliert er noch mehr Sauerstoff und verwandelt sich in einen orangegelben Körper von der Zusammensetzung: $\text{Bi}^8\text{O}^{18} + 4\text{OH}^2 = \text{Bi}^2\text{O}^3 + 3\text{Bi}^2\text{O}^5 + 4\text{OH}^2$.

3) Wird Wismuthoxyd ebenso wie sub 2. behandelt, aber weniger Kalilösung angewandt, so erhält man die braune, kalifreie und wasserfreie Wismuthsäure: Bi^2O^5 , welche beim Kochen mit Salpetersäure in ein grünes Oxyd von der Formel $\text{Bi}^8\text{O}^{18} = \text{Bi}^2\text{O}^3 + 3\text{Bi}^2\text{O}^5$ verwandelt wird. Die wasserfreie Säure vereinigt sich nicht mit Kali; wenn man sie aber damit kocht und Chlor einleitet, so wird sie allmählig in die rothe wasserhaltige Säure verwandelt.

4) Das Wismuthsäurehydrat ist in kochendem kaustischen Kali etwas auflöslich. Aus der Auflösung, welche farblos ist, wird durch Sättigung mit einer Säure ein weisser oder röthlicher Niederschlag ausgeschieden. Die bei weitem grössere Menge aber, welche nicht aufgelöst worden ist und ihre rothe Farbe beibehalten hat, enthält bedeutend Kali, wovon es durch Waschen nicht befreit werden kann und hat die Formel: $2\text{Bi}^2\text{O}^5, \text{K}^2\text{O}, \text{OH}^2 = \text{Bi}^2\text{O}^5, \text{OK}^2 + \text{Bi}^2\text{O}^5, \text{OH}^2$.

Diese Angaben Arppe's sind in mehrfacher Hinsicht ungenau:

1) erhält man bei der Einwirkung von chlorigsauerm Salz auf Wismuthoxyd stets ein alkalihaltiges und niemals ein alkalifreies Product, wie schon Jacquelin fand, ebenso entstehen stets alkalihaltige Verbindungen, wenn man Chlor zu einer mit Wismuthoxyd vermischten Kalilösung leitet, wie Heintz und Schra-

der bewiesen und es ebenso die unten folgenden Versuche zeigen. Das Wismuthsuperoxydhydrat sowohl als das wasserfreie Superoxyd von Arppe können also nicht kalifrei, sondern müssen kalihaltig gewesen sein. Ebenso muss seine wasserfreie Wismuthsäure Kali enthalten haben ¹⁾).

2) Wird bei der Behandlung der ursprünglich entstandenen Verbindungen mit verdünnter Salpetersäure ihnen nicht bloss das Alkali entzogen, sondern sie verlieren zugleich damit auch Sauerstoff. Desshalb kann das rothe alkalihaltige Wismuthsäurehydrat durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure nicht zu alkalifreien Wismuthsäurehydrat geworden sein. —

Heintz erhielt bei Anwendung von concentrirter Kalilösung nach dem Einleiten von Chlorgas nie ein Product von rother, sondern nur solche von ockergelber Farbe. Diese waren kalihaltig und wurden durch wiederholte sehr gelinde Digestion mit verdünnter Salpetersäure von 1,15 spez. Gew. kalifrei und zu braunem Wismuthsuperoxyd: BiO^2 . Durch Kochen mit concentrirter Essigsäure konnte nicht alles Alkali entfernt werden. Das ockergelbe Product glaubte Heintz als ein Gemenge von Wismuthoxyd und einer kali-wasserhaltigen Verbindung des Wismuthsuperoxyds, nämlich als $4\text{BiO}^2, \text{K}^2\text{O} + 3\text{OH}^2$ ansehen zu müssen.

Schrader erhielt bei der Einwirkung von Chlorgas auf in Kalilauge suspendirtes Wismuthoxyd, während die Kalilauge kochte und das Chlor nur so lange zugeleitet wurde, als die Flüssigkeit noch alkalisch reagirte, chlorfreie aber kalihaltige Producte und zwar:

1) bei Anwendung einer verdünnten Kalilauge von 1,055 spez. Gew. braune kalihaltige Producte, welche um so sauerstoffreicher waren, je mehr im Verhältniss zum Wismuthoxyd Kalilauge angewandt worden war, je länger das Chlor also zugeleitet werden konnte. Diese braunen Producte waren die sauerstoffreichsten, welche er überhaupt erhielt ²⁾).

2) Bei Anwendung einer concentrirteren Kalilauge vom spez. Gew. 1,385 schwarze, gelbe oder orangefarbene kalihaltige Producte, je nachdem weniger oder mehr Kalilösung genommen

¹⁾ Arppe gibt leider meist nicht genau an, wie er die Verbindungen analysirt hat.

²⁾ Ein solches enthielt 78,9 Proc. Wismuth, 13,3 Proc. Sauerstoff, 8,1 Proc. Kali, entspricht also nahezu der Formel: $7\text{Bi}^2\text{O}^5 + 2\text{Bi}^2\text{O}^3 + 4\text{K}^2\text{O} = 8\text{BiO}^3\text{K} + 3\text{Bi}^2\text{O}^5 + 2\text{Bi}^2\text{O}^3$, welche verlangt: 78,6 Proc. Wismuth, 13,6 Proc. Sauerstoff und 7,8 Proc. Kali.

worden war, von nahezu derselben Zusammensetzung aber geringerem Sauerstoffgehalt als die vorhergehenden, welche von verdünnter Salpetersäure wenig angegriffen, von concentrirter dagegen in orangegelbes Wismuthsuperoxydhydrat: $\text{BiO}^2 + \text{OH}^2$ verwandelt werden. Am meisten von diesem Letzteren lieferte das orangefarbene Product, am wenigsten das schwarze.

3) Bei Anwendung einer so concentrirten Kalilauge, dass sie beim Erkalten erstarrt, rothe kalihaltige Producte, welche noch sauerstoffärmer als die vorhergehenden waren, auch bei wiederholter Behandlung mit gleicher Kalilauge und Chlor nicht sauerstoffreicher wurden und mit concentrirter Salpetersäure gekocht dasselbe Wismuthsuperoxydhydrat: $\text{BiO}^2 + \text{OH}^2$, wie die vorigen, hinterliessen.

Die Versuche von Schrader zeigen also, dass, um zu der höchsten Oxydationsstufe des Wismuths zu gelangen, es nicht wohl räthlich erscheint zu concentrirte Lösungen von Kalilauge anzuwenden, weil sonst an Stelle des in alkalischer Flüssigkeit kräftig oxydirend wirkenden Hypochlorits das unter diesen Umständen nicht oxydirend wirkende Chlorat in grösserer Menge entsteht, und dass es nothwendig ist die Einwirkung bei Siedhitze längere Zeit dauern zu lassen oder, was dasselbe ist, das erhaltene Product derselben Einwirkung wiederholt von Neuem auszusetzen.

Zuletzt hat Boedecker¹⁾ eine „Darstellung der Wismuthsäure“ angegeben. Nach ihm soll das „dunkelbraune Pulver, welches sich abscheidet, wenn man eine Lösung von Wismuthnitrat mit einer concentrirten Lösung von Cyankalium im Ueberschuss versetzt,“ Wismuthsäurehydrat: $\text{Bi}^2\text{O}^7\text{H}^4$ sein. Weiter unten wird gezeigt werden, dass dieses dunkelbraune Pulver, welches nur entsteht, wenn man sulfocyanathaltiges Cyankalium anwendet, Wismuthbisulfid: Bi^2S^2 , nicht aber Wismuthsäure ist.

I. Versuche mit Kalilauge vom spez. Gew. 1,08 und Wismuthhydroxyd.

Das zu den Versuchen benutzte Kaliumhydroxyd war gewöhnliches Stangenkali, von dem die durch Asbest filtrirte ganz klare Lösung (1 Th. Kali, 9 Th. Wasser) angewandt wurde. Das Wismuthhydroxyd wurde noch feucht in diese gegeben.

1. Versuch. Angewandt wurden: 20 Gramm Wismuthhy-

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 123 p. 61.

droxyd und 500 Gramm Kalilauge. Das Chlor wurde in die kalte Flüssigkeit eingeleitet. Das Wismuthhydroxyd wurde erst schmutzig gelb, später dunkelgelb und zuletzt lichtbraun. Da die Farbe des Oxyds sich nicht weiter veränderte und die Flüssigkeit nach unterchloriger Säure roch, so wurde mit dem Einleiten von Chlor aufgehört, Kalilauge so lange zugefügt, bis der Geruch nach unterchloriger Säure verschwunden und alkalische Reaction eingetreten war. Darauf wurde bis zum Sieden erhitzt und so lange gekocht, bis die nun viel dunkler werdende Verbindung sich nicht weiter veränderte. Ueberschüssiges Kaliumhypochlorit war vorhanden, denn eine Probe der Flüssigkeit färbte Wismuthhydroxyd in der Kälte gelb und beim Erwärmen dunkelbraun. Die dunkelbraune Wismuthverbindung war schwer und setzte sich leicht ab. Die überstehende Lauge war von einem Mangengehalt des käuflichen Kalis rosenroth gefärbt. Der entstandene braune Körper wurde nun mit Wasser so oft ausgekocht, bis dasselbe eine alkalische Reaction nicht mehr zeigte. Dabei wurde der Körper etwas heller von Farbe und vertheilte sich zum Theil so fein, dass er durchs Filter lief und sich sehr viel langsamer absetzte.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurde der nun rothbraune unkrystallinische Körper der Analyse unterworfen. Zu dem Ende wurde eine abgewogene Menge zunächst auf 100° und später auf 150° erhitzt, wobei das Gewicht unverändert blieb. Da beim Erhitzen im Röhrchen auch kein Wasser zu bemerken war, so ist der Körper über Schwefelsäure getrocknet also wasserfrei. Sodann wurde er in der kleinsten Menge Salzsäure bei gelinder Wärme gelöst, die Lösung hierauf mit viel kaltem Wasser versetzt und das ausgeschiedene Wismuthoxychlorid, nachdem es durch längeres Stehen sich fast vollständig abgesetzt hatte, auf einem gewogenen Filter gesammelt und nach dem Trocknen bei 100° gewogen. In das Filtrat wurde sodann Schwefelwasserstoffgas geleitet, wobei gewöhnlich kein Niederschlag mehr entstand, dasselbe dann, zuletzt im Platintiegel, zur Trockne gebracht, der Rückstand von Kaliumchlorid in neutr. Sulfat übergeführt und gewogen.

a. 0,4395 Gramm gaben 0,452 Gramm BiOCl , entspr. 0,36298 Gramm = 82,6 Proc. Wismuth und 0,0245 Gramm SO^4K^2 , entspr. 2,5 Proc. Kalium.

b. 0,4165 Gramm gaben 0,428 Gramm BiOCl , entspr. 0,3433

Gramm = 82,4 Proc. Wismuth und 0,0235 Gramm SO^4K^2 , entspr. 2,5 Proc. Kalium.

Diese Resultate entsprechen nahezu der Formel: $\text{Bi}^{12}\text{O}^{29}\text{K}^2 = 2\text{BiO}^3\text{K}, 4\text{Bi}^2\text{O}^5, \text{Bi}^2\text{O}^3$, welche verlangt: 82,3 Proc. Wismuth und 2,5 Proc. Kalium. Daraus geht hervor, dass zwar der grösste Theil des Wismuths in der Verbindung als Wismuthsäure vorhanden war, aber doch auch noch ein Theil als Wismuthoxyd.

Die Frage, ob durch wiederholte Behandlung des so erhaltenen Productes mit Kalilauge und Chlor der ganze Wismuthgehalt desselben in Wismuthsäure übergeführt werden könne, wird durch den nachfolgenden Versuch beantwortet. Das erhaltene Product wurde benutzt um sein Verhalten Säuren gegenüber zu prüfen, resp. zu sehen, ob es durch diese ohne Zersetzung von Kali befreit werden könne.

Salpetersäure war dazu nicht geeignet, denn schon von verdünnter wurde der Körper unter Sauerstoffentwicklung auch schon in der Kälte verändert, wobei seine Farbe in Gelbroth übergieng, schliesslich wurde er fast ganz gelöst. Desshalb wurde eine schwächere Säure als Salpetersäure angewandt, nämlich verdünnte Essigsäure, und der Körper so lange mit immer neuen Mengen derselben gekocht, als sich noch Wismuth darin gelöst nachweisen liess. Um nicht zu grosse Menge der Säure zu gebrauchen, wurde von Zeit zu Zeit die Säure abdestillirt, wobei sich dann in farblosen atlasglänzenden Blättchen Wismuthacetat von der Formel: $\text{BiO}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)$ ausschied¹⁾. Zuletzt blieb, durch die Essigsäure nicht weiter veränderlich, übrig ein orangefarbenes homogenes amorphes Pulver, welches beim Trocknen über Schwefelsäure etwas dunkler von Farbe wurde. Seine Menge betrug auf 20 Gramm angewandtes Wismuthhydroxyd nur 1 Gramm.

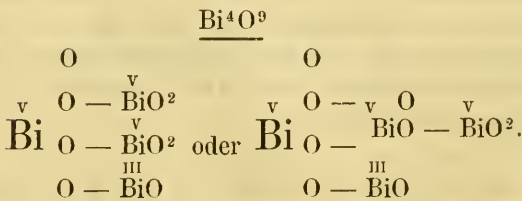
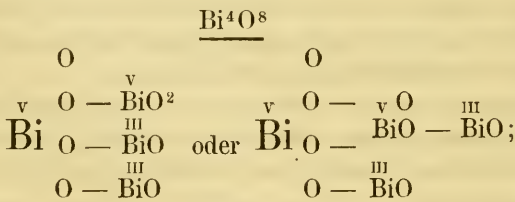
0,551 Gramm des bei 100° bis zum constanten Gewicht getrockneten Körpers gaben 0,581 Gramm BiOCl , entspr. 0,4665 Gramm = 84,7 Proc. Wismuth und 0,0065 Gramm SO^4K^2 , entspr. 0,5 Proc. Kalium.

Zieht man den Kaliumgehalt als Kali ab, so behält man 84,7 Proc. Wismuth auf 14,7 Proc. Sauerstoff übrig, was einem Mischungsgewichtsverhältniss von Bi^4O^9 entspricht, d. h. einer Verbindung von $3\text{Bi}^2\text{O}^5, \text{Bi}^2\text{O}^3$.

¹⁾ Die Analyse ergab: 72,8 Proc. und 73,6 Proc. Wismuth, die Formel verlangt: 73,7 Proc. Wismuth.

	ber.	gef.
Bi ⁴	= 85,4	85,2
O ⁹	= 14,6	—
	<u>100,0</u>	

Schrader¹⁾ erhielt einen „nach dem Trocknen tiefbraunen Körper“, welcher 8,1 Proc. K²O enthielt, als er den grössten Ueberschuss verdünnter Kalilauge vom spez. Gew. 1,055 angewandt hatte, welcher kalifrei berechnet demselben Verhältniss von Wismuth und Sauerstoff (Bi⁴O⁹) entsprach und welcher, als er „mit so verdünnter Salpetersäure, als irgend zulänglich, um die Abscheidung von basischem Salz zu verhindern, so lange macerirt wurde, bis er von homogener brauner Farbe war“, wobei Sauerstoffentwicklung sich bemerkbar machte, nun „kalifrei“ wurde, ergab immer noch bei der Analyse auf 4 Mgte Wismuth: 8,5 Mgte Sauerstoff. Auch selbst, als er mit verdünnter Salpetersäure rasch aufgeköcht worden war, entsprach die Zusammensetzung noch dem Verhältniss: 4 Mgte Wismuth : 8,36 Mgte Sauerstoff, und erst das er mit „verdünnter Salpetersäure einen Tag lang in sehr gelinder Wärme digerirt“ wurde, war seine Zusammensetzung der Formel: BiO² entsprechend. Darnach kann es also keinem Zweifel unterliegen, dass die bei der Einwirkung von Chlor und einer genügenden Menge verdünnter Kalilauge in der Siedhitze entstehenden Producte durch verdünnte Säuren, am besten Essigsäure in Wismuthsuperoxyde übergehen, deren Sauerstoffgehalt grösser ist, als der Formel BiO² entspricht. Die Verbindungen Bi⁴O⁸ und Bi⁴O⁹ können folgende Constitution haben:



¹⁾ a. a. O. p. 14.

Möglich wäre es, dass auch noch die Verbindung: $\text{Bi}^4\text{O}^7 = \text{Bi}^2\text{O}^5, 3\text{Bi}^2\text{O}^3$ d. i. $\overset{\text{v}}{\text{Bi}} \begin{matrix} \text{O} \\ (\text{O} - \text{BiO})^3 \end{matrix}$ existirte, welche Zusammensetzung Arppe seinem einem Wismuthsuperoxyd (vergl. oben) zuschreibt.

2. Versuch. Da, wie oben mitgetheilt wurde, die nach dem ersten Versuch dargestellte Verbindung nicht alles Wismuth in Form von Wismuthsäure d. h. als pentavalentes, sondern noch einen Theil als Wismuthoxyd d. h. als trivalentes enthielt, so wurde nun bei einer neuen Darstellung versucht, ob das gewonnene dunkelbraune Product, wenn man es, ohne zu trocknen, mehreremale derselben Einwirkung aussetzt, nicht so sauerstoffreich erhalten werden könne, dass alles Wismuth nun als pentavalentes in der Verbindung enthalten sei. Desshalb wurde das aus 20 Gramm Wismuthhydroxyd dargestellte Product dreimal wieder so behandelt, als zu seiner Darstellung verfahren war. Dies Product war etwas dunkler von Farbe geworden. Es wurde nun ebenso, wie das frühere behandelt. Es ist amorph. Ueber Schwefelsäure getrocknet besitzt es eine dunkelrothbraune Farbe.

a. 0,501 Gramm der über Schwefelsäure getrockneten Substanz verloren bei 100° : 0,0025 Gramm und bei 150° noch 0,0035 Gramm, so dass sie also zu 0,495 Gramm geworden war. Diess gab 0,5040 Gramm BiOCl , entspr. 0,4047 Gramm = 81,8 Proc. Wismuth auf die völlig getrocknete Substanz berechnet und 0,029 Gramm SO^4K^2 , entspr. 2,6 Proc. Kalium.

b. 0,5185 Gramm der über Schwefelsäure länger als a. getrockneten Substanz verloren bei 100° : 0,002 Gramm und bei 150° noch 0,002 Gramm, so dass sie also zu 0,5145 Gramm geworden war. Sie gab 0,524 Gramm BiOCl , entspr. 0,4208 Gramm = 81,8 Proc. Wismuth und 0,0305 Gramm SO^4K^2 , entspr. 2,7 Proc. Kalium, auf völlig trockne Substanz berechnet.

Daraus berechnet sich für die Substanz die Formel: $\text{Bi}^{12}\text{O}^{31}\text{K}^2 = 2\text{BiO}^3\text{K} + 5\text{Bi}^2\text{O}^5$, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	ber.	gef.	
		a.	b.
Bi^{12} =	81,4	81,8	81,8
O^{31} =	16,0	—	—
K^2 =	2,6	2,6	2,7
	100,0		

Die Substanz ist also durch wiederholte Behandlung mit unterchlorigsaurem Salz in der That sauerstofffrei-

cher und zu einer Verbindung geworden, welche nun alles Wismuth als pentavalentes enthält.

Die Säure, von welcher der erhaltene Körper das Kalisalz darstellt, ist nach dem Typus: $2\text{BiO}^3\text{H} + n\text{Bi}^2\text{O}^5$ zusammengesetzt, ein Typus, der sich bei Salzen verschiedener ähnlichen Säuren, wie der Vanadinsäure ($2\text{VO}^3\text{H} + \text{V}^2\text{O}^5$ und $2\text{VO}^3\text{H} + 2\text{V}^2\text{O}^5$) und der Niobsäure ($2\text{NbO}^3\text{H} + 2\text{Nb}^2\text{O}^5$) wiederfindet.

Dieses dunkelrothbraune Kalium-hexa-Bismuthat zeigt folgendes Verhalten:

1) von verdünnter Salpetersäure wird es schon in der Kälte angegriffen, indem seine Farbe heller roth wird und in der Siedhitze vollständig unter Sauerstoffentwicklung zu Wismuthnitrat gelöst.

2) Von verdünnter Chlorwasserstoffsäure wird es in der Kälte rasch unter Chlorentwicklung aufgelöst.

3) Von Oxalsäure wird es, in der Kälte schon, unter Bildung von Kohlensäure zu weissem krystallinischem unlöslichen Wismuthoxalat.

4) Von verdünnter Schwefelsäure wird es weder in der Kälte, noch in der Siedhitze vollständig aufgelöst, sondern nur zum Theil und unter Sauerstoffentwicklung in einen lichtbraunen Körper, offenbar BiO^2 übergeführt.

5) Von schwefliger Säure werden selbst in der Siedhitze nur Spuren gelöst; die Farbe des Rückstandes wird heller. Bei Gegenwart von wenig einer stärkeren Säure, wie Schwefelsäure, geht die Lösung dagegen rasch von statten.

6) Durch Schwefelwasserstoffwasser wird es zu schwarzem Wismuthsulfid und Schwefel.

7) Von unterschwefligsaurem Natron wird es nicht verändert.

8) Von einer Lösung des sauren Kaliumsulfats wird es schon bei 40° — 50° , rascher beim Kochen unter Sauerstoffentwicklung zersetzt, wobei es gelblich weiss wird. Diese Substanz enthält Kalium, Wismuth und Schwefelsäure. Aus der sauren Sulfatlösung scheidet sich beim Erkalten ein weisses, grob krystallinisches, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliches Pulver ab, das ebenfalls Kalium, Wismuth und Schwefelsäure enthält.

II. Versuch mit Kalilauge vom spez. Gewicht 1,128 und Wismuthhydroxyd.

Angewandt wurden 25 Grammm frisch gefälltes noch feuchtes Wismuthhydroxyd und 400 Grammm Kalilauge (4 Th. Kali, 25 Th.

Wasser). Im Uebrigen wurde genau verfahren, wie bei den vorigen Versuchen. Das Endproduct von der einmaligen Einwirkung war ein dunkelkaffeebraunes Pulver, das mit Wasser anhaltend und so oft ausgekocht wurde, als eine alkalische Reaction der Flüssigkeit noch zu bemerken war. Ueber Schwefelsäure getrocknet und analysirt gab es folgende Resultate.

0,545 Gramm verloren bei 100° noch 0,008 Gramm Wasser und bei 150° nichts mehr. Diese 0,537 Gramm lieferten 0,550 Gramm BiOCl, entspr. 0,4416 Gramm = 82,2 Proc. Wismuth und 0,039 Gramm SO⁴K², entspr. 3,25 Proc. Kalium.

Da diese Zusammensetzung nicht ganz, aber doch nahe mit der übereinstimmt, welche das Salz: Bi¹²O³¹K² erfordert, so wurde, um es noch sauerstoffreicher zu machen, die trockne Substanz in dieselbe Menge neuer Kalilauge gebracht und abermals der Einwirkung von Chlor etc. unterworfen. Das nun erhaltene durch siedendes Wasser vollkommen ausgewaschene und über Schwefelsäure getrocknete Product ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

a. 0,5475 Gramm verloren beim Erhitzen auf 100°: 0,0085 Gramm und beim Erhitzen auf 150° noch weitere 0,002 Gramm. Diese 0,537 Gramm trockne Substanz gaben 0,543 Gramm BiOCl, entspr. 0,43606 Gramm = 81,2 Proc. Wismuth und 0,0335 Gramm SO⁴K², entspr. 2,8 Proc. Kalium.

b. 0,5675 Gramm verloren bei 100°: 0,0090 Gramm und beim Erhitzen auf 150° noch 0,001 Gramm. Diese 0,5575 Gramm trockne Substanz lieferten 0,568 Gramm BiOCl, entspr. 0,4561 Gramm = 81,8 Proc. Wismuth und 0,035 Gramm SO⁴K², entspr. 2,8 Proc. Kalium.

Daraus ergibt sich, dass der erhaltenen Substanz in der That die Zusammensetzung Bi¹²O³¹K² zukommt, dass also auch bei Anwendung einer concentrirteren Kalilauge, als bei den früheren Versuchen angewandt worden war, wenn man das erst entstandene Product nur wiederholt der oxydirenden Wirkung des Chlors aussetzt, dieselbe Verbindung entsteht.

	ber.	gef.	
		a.	b.
Bi ¹² =	81,4	81,2	81,8
O ³¹ =	16,0	—	—
K ² =	2,6	2,8	2,8
	100,0		

III. Versuch mit Kalilauge vom spez. Gewicht 1,539 und Wismuthhydroxyd.

40 Gramm feuchtes Wismuthhydroxyd wurden in 450 Gramm Kalilauge (1 Th. Kali, 2 Th. Wasser) suspendirt und Chlor eingeleitet. Das weisse Wismuthhydroxyd wurde dabei gelb. Die nach unterchloriger Säure riechende Flüssigkeit wurde nun, ebenso wie früher, mit so viel Kalilauge derselben Concentration versetzt, bis der Geruch verschwunden war und alles zusammen gekocht. Das gelb gewordene Wismuthhydroxyd wurde nun weiter verändert, zuerst wurde es dunkelgelb, dann gelblichbraun, dunkelbraun und zuletzt dunkelviolettbraun. Die vom Mangan röthlich gefärbte Flüssigkeit wurde vom schweren Pulver leicht durch Decantation getrennt, das Letztere von Neuem mit derselben Menge Kalilauge wie zuerst übergossen, wieder Chlor zugeleitet und ganz so verfahren wie beim erstenmale. Viermal wurde diese gleiche Behandlung mit ihm wiederholt. Darauf wurde es mit siedendem Wasser so lange behandelt, als dasselbe noch eine alkalische Reaction erkennen liess und das nun dunkelrothbraun gewordene amorphe Pulver über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

a. 0,560 Gramm verloren beim Erhitzen auf 150° noch 0,007 Gramm Wasser und diese verbleibenden 0,5530 Gramm gaben 0,544 Gramm BiOCl, entspr. 0,4368 Gramm = 79,0 Proc. Wismuth und 0,061 Gramm SO⁴K², entspr. 4,9 Proc. Kalium.

b. 0,6025 Gramm verloren beim Erhitzen auf 150° noch 0,0095 Gramm Wasser und diese verbleibenden 0,593 Gramm gaben 0,583 Gramm BiOCl, entspr. 0,468 Gramm = 78,9 Proc. Wismuth und 0,02918 Gramm SO⁴K², entspr. 4,9 Proc. Kalium.

Darnach kommt dem Salz die Formel Bi³O⁸K = BiO³K + Bi²O⁵ zu.

	ber.	gef.	
		a.	b.
Bi ³ =	79,0	79,0	78,9
O ⁸ =	16,1	—	—
K =	4,9	4,9	4,9
	100,0		

Dieses Salz stimmt mit dem früher bei Anwendung verdünnter Lauge erhaltenen Salz darin überein, dass es alles Wismuth im pentavalenten Zustande enthält, unterscheidet sich aber von ihm dadurch, dass es bei fast gleichem Sauerstoffgehalt kaliumreicher und wismuthärmer als jenes ist.

Einwirkung von Kohlensäure auf das Salz.

Aus diesem Salz wurde nun versucht das Kali zu entfernen und die Wismuthsäure rein zu erhalten. Da, wie die Versuche mit dem früher erhaltenen Salz, in Uebereinstimmung auch mit den Angaben anderer Forscher zeigen, diess durch stärkere Säure nicht ohne gleichzeitige Zersetzung des Restes zu erreichen ist, so wurde versucht es mit einer der schwächsten Säuren, nämlich der Kohlensäure zu ermöglichen. Das Salz wurde also einer wiederholten Behandlung mit wässriger Kohlensäure-Lösung in der Art unterworfen, dass es in einem geräumigen Kolben, welcher zwei Dritttheile mit Wasser gefüllt, in welches anhaltend Kohlensäuregas geleitet worden war, in gelinder Wärme unter öfterem Umschütteln je 24 Stunden digerirt wurde. Die jedesmal abgegossene Flüssigkeit wurde filtrirt, zur Trockne eingedampft und das vorhandene Kali durch Weinsäure nachgewiesen. Da das Glas des Kolbens etwas mit angegriffen wurde, so war im Rückstand neben Kaliumcarbonat auch Kieselsäure vorhanden. Nachdem das Salz 24 mal auf diese Weise behandelt worden war und, während anfangs verhältnissmässig viel Kaliumcarbonat in Lösung gegangen war, die letztenmale aber durch Weinsäure weder ein Aufbrausen noch ein Niederschlag, auch nach Zusatz von absol. Alkohol, bemerkt werden konnte, wurde die Einwirkung als beendet angesehen, und die nun an Farbe viel heller gewordene Substanz über Schwefelsäure getrocknet und analysirt. Sie stellte so ein hellleberbraunes amorphes Pulver dar.

a. 0,631 Gramm verloren auf 100° erhitzt nichts an Gewicht, beim Erhitzen auf 150° nur 0,0015 Gramm. Diese 0,6295 Gramm lieferten 0,650 Gramm BiOCl, entspr. 0,5219 Gramm = 82,9 Proc. Wismuth und 0,018 Gramm SO^4K^2 , entspr. 1,3 Proc. Kalium.

b. 0,6255 Gramm verloren bei 100° nichts an Gewicht, beim Erhitzen auf 150° noch 0,0025 Gramm. Diese 0,6230 Gramm gaben 0,643 Gramm BiOCl, entspr. 0,5163 Gramm = 82,9 Proc. Wismuth und 0,0165 Gramm SO^4K^2 , entspr. 1,2 Proc. Kalium.

c. 0,4325 Gramm bei 150° getrocknete Substanz gaben im Sauerstoffgas geglüht kein Wasser und erlitten 0,029 Gramm Glühverlust = 6,6 Proc. Sauerstoff.

Aus diesen Resultaten ersieht man, dass die Substanz noch eine kleine Menge Kali enthält. Für dieselbe lässt sich, dieses als wesentlich mit berücksichtigt, die Formel: $\text{Bi}^1\text{O}^3\text{K} = \text{BiO}^3\text{K} + 6\text{Bi}^2\text{O}^5$ aufstellen.

	ber.	gef.	
		a.	b.
Bi ¹³ =	82,8	82,9	82,9
O ³³ =	16,0	—	—
K =	1,2	1,2	1,4
	100,0		

Berechnet man die Substanz kalifrei, so erhält man

	ber.	gef.		ber.	gef.
		a.	b.		
Bi ² =	84,0	84,2	84,1	Bi ² O ³ =	93,6 93,1
O ⁵ =	16,0	—	—	O ² =	6,4 6,6
	100,0				100,0

Ob der letzte Rest von Kalium durch Kohlensäure noch wegzunehmen ist und die Substanz durch etwas Kaliumbismuthat unreinigte Wismuthsäure zu betrachten ist, muss dahin gestellt bleiben, jedenfalls wird diess nur schwierig möglich sein. Auf alle Fälle ist aber so viel aus diesem Versuch bestimmt zu erkennen, dass es kein Wismuthsäurehydrat, sondern nur einen Wismuthsäureanhydrid giebt, ebenso, wie es kein Vanadinsäurehydrat, sondern nur einen Vanadinsäureanhydrid giebt.

IV. Versuche mit Kalilauge vom spez. Gew. 1,539 und Wismuthoxyd.

Arppe wandte bei seinen Versuchen stets Wismuthoxyd und nicht Hydroxyd an, und will so kalihaltiges Wismuthsäurehydrat oder kalifreies Wismuthsäureanhydrid erhalten haben, je nachdem er mehr oder weniger so concentrirter Kalilauge anwandte, dass sie beim Erkalten erstarrte. Schrader erhielt dagegen sehr kalireiche (6—12 Proc. K²O haltend) und nicht sehr sauerstoffreiche Producte.

1. Versuch. Um den Unterschied kennen zu lernen, den die Anwendung des gelben krystallinischen Wismuthoxyds an Stelle des weissen Wismuthhydroxyds bewirke, wurde auch bei diesen Versuchen Kalilauge, die durch Auflösen von 1 Th. Kali in 2 Th. Wasser erhalten worden war, angewandt. Hierbei wurde, während die Flüssigkeit siedete, das Chlor eingeleitet, im Uebrigen aber so, wie bei den vorhergehenden Versuchen verfahren. Das Wismuthoxyd wurde dabei zuerst dunkelgelb, dann lichtbraun, dunkelbraun, rothbraun und zuletzt dunkelviolettblau. Eine schön rothe Verbindung, wie sie Arppe und Schrader bei Anwendung der höchst concentrirtesten Kalilösung beobachteten, entsteht

hierbei nicht. Die Flüssigkeit roch nach unterchloriger Säure. Sie wurde nach dem Absitzen des schweren, die krystallinische Beschaffenheit des angewandten Wismuthoxydes noch besitzenden dunkelviolettblauen Pulvers decantirt und das Letztere mit kaltem Wasser rasch ausgewaschen, bis dasselbe keine alkalische Reaction mehr zeigte. Als jetzt siedendes Wasser auf das Pulver gegossen wurde trat von Neuem eine bedeutende alkalische Reaction auf, so dass also heisses Wasser schon einen Theil des gebundenen Kalis aus der Verbindung wegzunehmen vermag. Es wurde nun die Substanz so lange mit siedendem Wasser behandelt, als das Letztere noch alkalische Reaction annahm. Um diess zu erreichen war ein 90—100maliges Auskochen nöthig. Der Körper hatte seine krystallinische Structur dabei nicht verloren, sondern nur einen Stich ins bronzefarbene angenommen.

a. 0,5185 Gramm der über Schwefelsäure getrockneten Substanz verloren beim Erhitzen auf 100° noch 0,001 Gramm und beim Erhitzen auf 150° weitere 0,009 Gramm Wasser. Die nun so getrockneten 0,5075 Gramm Substanz gaben 0,5205 Gramm BiOCl, entspr. 0,41799 Gramm = 82,4 Proc. Wismuth und 0,0370 Gramm SO⁴K², entspr. 3,14 Proc. Kalium.

b. 0,5095 Gramm über Schwefelsäure getrocknete Substanz verloren beim Erhitzen auf 100° noch 0,001 Gramm und beim Erhitzen auf 150° weitere 0,0075 Gramm Wasser. Die so getrockneten 0,5010 Gramm Substanz gaben 0,5135 Gramm BiOCl, entspr. 0,41237 Gramm = 82,4 Proc. Wismuth und 0,0365 Gramm SO⁴K², entspr. 3,25 Proc. Kalium.

Aus diesen Resultaten berechnet sich nahezu die Formel:



welche verlangt 81,2 Proc. Wismuth, 15,4 Proc. Sauerstoff und 3,3 Proc. Kalium.

2. Versuch. Da das erhaltene Product nach diesen analytischen Resultaten wahrscheinlich noch trivalentes Wismuth enthielt, so wurde, um auch dieses noch mit mehr Sauerstoff zu verbinden, ein neuer Versuch angestellt.

40 Gramm Wismuthoxyd wurden wieder mit 450 Gramm Kalilauge zusammengebracht und in der Siedhitze Chlor eingeleitet. Die Erscheinungen waren dieselben wie im vorigen Versuch. Nach dem Decantiren der ersten Flüssigkeit wurde der dunkelvioletle Körper abermals mit der gleichen Menge Kalilauge übergossen und Chlor in der Siedhitze zugeleitet. Das nun erhaltene Pro-

duct wurde jetzt nur mit kaltem Wasser gewaschen, bis dasselbe keine alkalische Reaction mehr zeigte, auf einem Filter gesammelt, zwischen Fliesspapier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Darnach war es fast schwarz und von krystallinischem Aussehen.

a. 0,505 Gramm solcher Substanz verloren beim Erhitzen auf 100° nur 0,0015 Gramm und beim Erhitzen auf 150° nur noch weitere 0,002 Gramm. Diese 0,5015 Gramm lieferten 0,5115 Gramm BiOCl, entspr. 0,41076 Gramm = 81,9 Proc. Wismuth und 0,0565 Gramm SO⁴K², entspr. 5,0 Proc. Kalium.

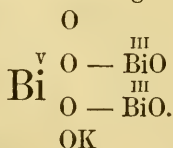
b. 0,4645 Gramm desgl. verloren beim Erhitzen auf 100° nur 0,0015 Gramm und bei 150° noch weitere 0,002 Gramm. Diese 0,4615 Gramm lieferten 0,4710 Gramm BiOCl, entspr. 0,3782 Gramm = 82,0 Proc. Wismuth und 0,052 Gramm SO⁴K², entspr. 5,0 Proc. Kalium.

Daraus berechnet sich die Formel: Bi³O⁶K = BiO³K + Bi²O³.

	ber.	gef.	
		a.	b.
Bi ³ =	82,1	81,9	82,0
O ⁶ =	12,6	—	—
K =	5,1	5,0	5,0
	100,0		

Durch diese erneute Behandlung der Substanz mit concentrirter Kalilauge und Chlor in der Siedhitze hat sich also ihr Sauerstoffgehalt nicht vergrößert, sondern im Gegentheil vermindert, dagegen ihr Wismuth- und Kalium-Gehalt vermehrt¹⁾.

Dieser Körper ist analog zusammengesetzt wie die Verbindung Bi³O⁸K = BiO³K + Bi²O⁵ (vergl. oben p. 158), nur dass in ihm an Stelle des Wismuthsäureanhydrids Wismuthoxyd enthalten ist. Man kann ihm die Formel geben:



3. Versuch. 40 Gramm noch feuchtes Wismuthhydroxyd wurden in 450 Gramm Kalilauge suspendirt, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und während dieselbe beständig kochte, Chlor

¹⁾ Zu ähnlichen Resultaten gelangte auch Schrader a. a. O. p. 29.

eingeleitet. Das anfangs weisse Hydroxyd wurde lichtgelb, dann dunkelgelb, dann schmutzig braun, dann dunkelbraun und schliesslich violettbraun. Da die Flüssigkeit noch kaum nach unterchloriger Säure roch wurde mit dem Einleiten von Chlor fortgeführt. Dabei ging die violettbraune Farbe in eine grünlichbraune und schliesslich in eine graugrüne über, welche nun blieb. Die Lauge roch stark nach unterchloriger Säure.

Die Lauge wurde abgehoben, der graugrüne Körper mit Wasser von 50° — 60° so lange gewaschen als noch eine alkalische Reaction zu bemerken war, und dann über Schwefelsäure getrocknet. Jetzt stellte er ein olivengrünes Pulver dar. Er hatte krystallinische Beschaffenheit, ein Zeichen offenbar, dass das angewandte Wismuthhydroxyd durch die siedende Kalilauge erst in krystallinisches Wismuthoxyd übergeführt worden war, ehe das Chlor auf dasselbe höher oxydirend einwirkte. Er enthielt keine Spur von Chlor, wohl aber etwas Kohlensäure, welche beim Uebergiessen mit verdünnter Salpetersäure, vorzüglich beim gelinden Erwärmen, entweicht. Dabei wird der Körper rothbraun und löst sich nach längerem Kochen mit der Säure völlig farblos auf.

Ein Product von graugrüner Farbe, welches bei der unmittelbaren Einwirkung von Kalilauge und Chlor auf Wismuth-Hydroxyd oder -Oxyd entsteht, ist bis jetzt nicht beobachtet worden. Arppe¹⁾ gibt an, durch Behandlung der von ihm als „Wismuthsäure“ bezeichneten braunen Verbindung (bei deren Darstellung er eine geringere Menge conc. Kalilauge, als zur Darstellung seines rothen kalihaltigen „Wismuthsäurehydrates“ anwandte) ein „grünes Oxyd“ beim Kochen derselben mit Salpetersäure erhalten zu haben, durch welches Verhalten sich die „Wismuthsäure bestimmt von allen andern Oxyden des Wismuth unterscheiden“ soll²⁾. Weder Heintz, noch Schrader aber haben ein solches grünes Oxyd später, als sie wie Arppe verfahren, erhalten können. Dagegen beobachtete Schrader³⁾ in den entstandenen ro-

1) a. a. O. p. 242.

2) Von diesem grünen Oxyd gibt Arppe an, dass er es nicht „vollkommen rein erhalten habe; es sei immer mit etwas Salpetersäure verunreinigt gewesen.“ „Es löste sich nur mit der grössten Schwierigkeit in Salpetersäure auf und theilte der Auflösung eine hellrothe Farbe mit.“ Diese rührte doch von wohl einem Manganengehalt her!

3) a. a. O. p. 27.

then Producten einen bis 2 Proc. betragenden Kohlensäuregehalt derselben.

a. 0,469 Gramm Substanz verloren beim Trocknen bei 100° 0,006 Gramm und bei weiterem Trocknen bei 150° nur noch 0,0005 Gramm Wasser. Die verbleibenden 0,4625 Gramm lieferten 0,464 Gramm BiOCl, entspr. 0,3726 Gramm = 80,7 Proc. Wismuth und 0,0785 Gramm SO⁴K², entspr. 7,6 Proc. Kalium.

b. 0,5015 Gramm Substanz verloren bei 100° noch 0,0115 Gramm und bei 150° nur noch 0,001 Gramm Wasser. Die verbleibenden 0,489 Gramm lieferten 0,4905 Gramm BiOCl, entspr. 0,3939 Gramm = 80,6 Proc. Wismuth und 0,0367 Gramm SO⁴K², entspr. 7,5 Proc. Kalium.

Der geringe Kohlensäuregehalt der Verbindung wurde nicht bestimmt.

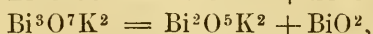
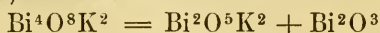
Daraus lässt sich für die trockne Substanz die Formel: Bi²O⁴K ableiten.

	ber.	gef.	
		a.	b.
Bi ² =	80,3	80,7	80,6
O ⁴ =	12,2	—	—
K =	7,5	7,6	7,5
	100,0		

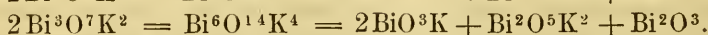
Die Substanz kann demnach betrachtet werden, als bestehend aus Bi²O⁵K² + Bi²O³ = 2 Bi²O⁴K.

Die Verbindung wurde nur einmal erhalten. Wiederholte Versuche sie darzustellen lieferten immer nur rothbraune Producte.

Einen ähnlich zusammengesetzten aber rothen Körper erhielt Schrader¹⁾ als er die mit Hilfe von ganz concentrirter Kalilauge dargestellte rothe Substanz einer erneuten Einwirkung aussetzte. Dieselbe fand er nahezu der Formel: Bi³O⁷K² + 2 OH² = Bi²O⁵K² + BiO² + 2 OH² zusammengesetzt. Sieht man vom Wassergehalt ab, so hat man:



oder

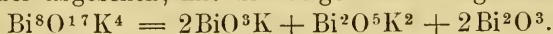


Auch die von Heintz²⁾ auf analoge Weise erhaltenen ocker-

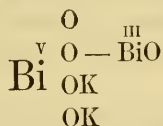
¹⁾ a. a. O. p. 28.

²⁾ a. a. O. p. 67.

gelben Verbindungen, für welche er die Formel: $4\text{BiO}^2 + \text{K}^2\text{O} + 3\text{OH}^2 = \text{Bi}^4\text{O}^9\text{K}^2 + 3\text{OH}^2$ aufstellt, gehören hierher. Sie haben aber wahrscheinlich die Formel: $\text{Bi}^8\text{O}^{17}\text{K}^4 + 3\text{OH}^2$ und sind, vom Wasser abgesehen, mit den obigen wohl vergleichbar, denn:

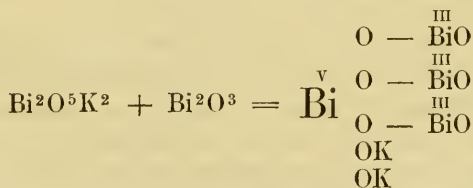
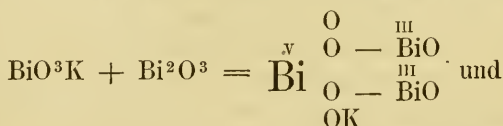


Der in diesen Formeln ausser neutralem Kaliumbismuthat und Wismuthoxyd vorkommende besondere Theil ist die Verbindung: $\text{Bi}^2\text{O}^5\text{K}^2$. Dieselbe erscheint als das Kalium-Wismuthoxyd-Salz der dreibasischen Wismuthsäure:



oder was dasselbe ist als eine Verbindung von Kaliumbismuthat mit der dem Wismuthhydroxyd entsprechenden Kaliumverbindung nämlich als $\text{BiO}^3\text{K} + \text{BiO}^2\text{K}$.

Das in den obigen Formeln enthaltene Wismuthoxyd kann sowohl mit dem Salz BiO^3K , als mit dem Salz $\text{Bi}^2\text{O}^5\text{K}^2$ in Verbindung sein, nämlich damit vereinigt zu Kalium- und Bismuthyl-Abkömmlingen der drei- und fünf-basischen Wismuthsäure oder nach altem Sprachgebrauch zu basischen Salzen der Wismuthsäure:



Diese Auffassungsweise der Verbindungen führt uns zur Erkenntniss des Vorgangs, welcher bei der Oxydation des Wismuthoxyds in alkalischer Flüssigkeit vor sich geht:

Ein n-faches davon wird unter Aufnahme von Sauerstoff zunächst zu basischen Kalium-Bismuthyl-Salzen, welche je nach den Umständen (Concentration der Kalilösung und dauernde Behandlung) mehr Sauerstoff aufnehmen und zuletzt in die Kalium-Salze einer n-fachen Wismuthsäure übergehen.

V. Versuche die Wismuthsäure mit Cyankalium darzustellen.

Wie schon oben erwähnt behauptet Boedeker beim Versetzen einer conc. Lösung von Cyankalium im Ueberschuss die Abscheidung eines dunkelbraunen Pulvers, welches nur wenig heller als Bleisuperoxyd ist, während die überstehende Flüssigkeit dunkelbraunroth gefärbt ist, erhalten zu haben, welches nach seiner, in Gemeinschaft mit O. Deichmann ausgeführten Untersuchung des Niederschlags „das beachtenswerthe Resultat ergab, dass hier nicht eine der Verbindungen entsteht, die nach C. Schrader hauptsächlich aus BiO^4 (jetzt BiO^2) bestehen, sondern $\text{BiO}^5 + 2\text{HO}$ (jetzt $\text{Bi}^2\text{O}^7\text{H}^4$)“.

Wenngleich es keinem denkenden Chemiker entgehen konnte, dass bei dieser Einwirkung eine Oxydation ausgeübt werden sollte durch eine sonst nur reducirend wirkende (weil niemals oxydirend wirken könnende) Substanz, nämlich durch das Cyankalium, so hat es offenbar bis jetzt keiner der Mühe Werth gehalten, dieses von Boedeker erhaltene und allerdings sehr „beachtenswerthe“ weil von ihm ganz unerklärt gelassene Resultat, einer Prüfung zu unterziehen, vielleicht gerade deshalb, weil es ein so wunderbares und also wenig vertrauenerweckendes war. Das hat sich denn in der That auch bestätigt, denn das vermeintliche Wismuthsäurehydrat der Herren Boedeker und Deichmann ist nichts weiter als, durch einen Schwefelcyankalium-Gehalt des ordinären Cyankaliums entstandenes Wismuthbisulfid: Bi^2S^2 , wie aus den nachfolgenden Versuchen ersichtlich ist.

1. Versuch. Bringt man frisch gefälltes noch feuchtes Wismuthhydroxyd zu reiner concentrirter Cyankaliumlösung oder lässt man Wismuthnitratlösung in dieselbe tropfen, so erhält man niemals eine schwarze Substanz, sondern das angewandte oder durch Umsetzung gebildete Wismuthhydroxyd bleibt auch während einer Digestion in der Wärme weiss und unverändert.

2. Versuch. Bringt man dagegen Wismuthhydroxyd zu einer Lösung von überschüssigem concentr. Cyankalium, welches mit gewöhnlicher Pottasche bereitet ist, oder lässt man Wismuthnitratlösung in dieselbe tropfen, so entsteht eine dunkelbraune Substanz, welche durch Auswaschen, zuletzt mit siedendem Wasser gereinigt wurde.

0,365 Gramm dieser über Schwefelsäure getrockneten Substanz blieben bei 100° unverändert, verloren aber bei 150° an Gewicht 0,002 Gramm. Als diese 0,363 Gramm Substanz im Porzellan-

tiegel über freiem Feuer erhitzt wurden, um sie in Bi^2O^3 überzuführen, wurde beobachtet: einmal, dass die heisse Substanz von oben nach unten, also von der kälteren zur wärmeren Stelle ihre Farbe in „Gelb“ veränderte, was, wenn diese Veränderung einem durch die Hitze bedingten Uebergang unter Sauerstoffverlust in eine niedrigere Oxydationsstufe zuzuschreiben gewesen wäre, umgekehrt, nämlich von der heisseren Stelle aus, hätte vor sich gehen müssen und sodann, dass bei diesem Erhitzen der Geruch nach schwefliger Säure ganz intensiv auftrat. Die Verbindung musste also schwefelhaltig sein.

Nach dieser Erfahrung wurde die braune Substanz mit verdünnter Salzsäure behandelt. In dieser Säure lösen sich alle höheren Wismuthoxyde und deren Verbindungen mit Kali unter Chlorentwicklung leicht auf. Die braune Substanz wurde nur zum geringsten Theil verändert, unter Kohlensäureentwicklung löste sich etwas auf, während der grösste Theil ganz unverändert und ungelöst blieb. Die Substanz war also ein Gemenge von Wismuthcarbonat mit einem Schwefelwismuth.

3,000 Gramm dieser so behandelten, ausgewaschenen und wieder über Schwefelsäure getrockneten Substanz verloren beim Erhitzen auf 100° nichts an Gewicht, beim Erhitzen auf 150° nur 0,001 Gramm. Darnach wurde sie im Porzellantiegel bei Luftzutritt erhitzt, bis sich keine schweflige Säure mehr entwickelte und sie ein homogen gelbes Aussehen angenommen hatte. Nach dem Erkalten wurde gewogen, es war eine Gewichtsabnahme von 0,0585 Gramm eingetreten, d. h. von 19 Proc. Wäre die Substanz Bi^2O^5 , 2OH^2 gewesen, so hätte sie bei ihrem Uebergang in Bi^2O^3 einen Verlust von 12,7 Proc. und wenn sie nach dem Erhitzen auf 150° etwa wasserfrei geworden wäre, doch noch einen Gewichtsverlust von 6,4 Proc. erleiden müssen. Sie konnte also auch darnach keine Wismuthsäure sein.

Neue mit Hülfe von Wismuthhydroxyd dargestellte, mit verdünnter Salzsäure im Ueberschuss behandelte braune Substanz wurde über Schwefelsäure getrocknet. Davon wurden 0,350 Gramm, welche bei 100° nichts an Gewicht verloren hatten, bei 150° getrocknet, wobei sie 0,001 Gramm abnahmen. Das restirende dunkelschwarzbraune Pulver wurde nun zur quantitativen Nachweisung des Schwefels in concentrirter Salpetersäure gelöst, wobei rothe Dämpfe auftraten, dann zur Trockne eingedampft, in verdünnter Salpetersäure wieder gelöst, wobei etwas unlösliche (offenbar aus dem Cyankalium stammende) weisse Kieselsäure zurück-

blieb, davon abfiltrirt, der Rückstand ausgewaschen, das Filtrat mit etwas überschüssigem Schwefelammonium und darauf mit viel Wasser zur Abscheidung des Wismuths versetzt. Im Filtrat war reichlich Schwefelsäure vorhanden.

Zur quantitativen Untersuchung wurden folgende Mengen verwandt:

a. 0,179 Gramm der bei 150° getrockneten Substanz liessen zurück 0,008 Gramm Kieselsäure. Die verbleibenden 0,171 Gramm gaben 0,165 Gramm SO^4Ba^2 , entspr. 0,0226 Gramm = 13,2 Proc. Schwefel.

b. 0,1985 Gramm desgl. hinterliessen 0,0095 Gramm Kieselsäure. Die verbleibenden 0,189 Gramm lieferten 0,182 Gramm SO^4Ba^2 , entspr. 0,02499 Gramm = 13,2 Proc. Schwefel.

Darnach ist die Substanz also Wismuthbisulfid: Bi^2S^2

ber.	gef.	
	a.	b.
$\text{Bi}^2 = 86,8$	—	—
$\text{S}^2 = 13,2$	13,2	13,2
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,0		

Dieses Wismuthbisulfid konnte sich aus dem Wismuthhydroxyd od. Wismuthnitrat nur bilden, wenn das angewandte Cyankalium aus roher kaliumsulfat-haltiger Pottasche¹⁾ dargestellt worden war, also Sulfoeyankalium enthielt und wenn noch eine reducirende Substanz, wie das Cyankalium vorhanden war, welche das Wismuthoxyd erst reducirte ehe es sich umsetzte, oder das erst gebildete Wismuthstrisulfid in Wismuthbisulfid unter Wegnahme von Schwefel verwandelte.

Um zu sehen, ob diese beiden möglichen Fälle in Wirklichkeit statthaben, oder aber, wenn nur einer von beiden sich realisirt, welcher es ist, wurden weitere Versuche angestellt.

3. Versuch. Reines aus einer Wismuthoxydsalzlösung durch Fällung mit Schwefelwasserstoffgas dargestelltes Bi^2S^3 wurde noch feucht mit einer concentr. reinen Cyankaliumlösung im Ueberschuss zusammengebracht und in einem bedeckten Becherglase erst bei gewöhnlicher Temperatur, sodann in gelinder Wärme mehrere Tage zusammen digerirt und schliesslich gekocht. Eine Veränderung der Substanz war nicht wahrzunehmen. Im Filtrat war keine Spur

¹⁾ Diejenige, welche zur Bereitung des gewöhnlichen unreinen Cyankaliums benutzt worden war ergab bei einer Bestimmung der Schwefelsäure: 1,1 Proc. SO^3 .

einer Sulfoeyanverbindung nachzuweisen. Das Wismuthtrisulfid war ganz unverändert geblieben, denn seine Analyse ergab nach dem Trocknen: 81,3 Proc. resp. 81,1 Proc. Wismuth und 18,5 resp. 18,4 Proc. Schwefel. Das Trisulfid verlangt: 81,4 Proc. Wismuth und 18,6 Proc. Schwefel. Wismuthtrisulfid wird also durch Cyankaliumlösung nicht zu Wismuthbisulfid reducirt.

4. Versuch. Frisch bereitetes feuchtes Wismuthhydroxyd wurde mit einer gemischten Lösung¹⁾ von schwefelfreiem Cyankalium und Sulfoeyankalium im Ueberschuss in einem Becherglase zusammengebracht und nach dem Bedecken des Letzteren etwa 12 Stunden lang bei 50°—60° digerirt und schliesslich bis zum Kochen erhitzt. Sobald das Wismuthhydroxyd in die gemischte Lösung kam, nahm es eine dunklere Färbung an, deren Intensität sich immer mehr steigerte. Darnach wurde die Flüssigkeit vom braunschwarzen Rückstand getrennt und dieser abermals derselben Behandlung mit einem neuen Gemische unterworfen.

Der nun auf dem Filter gut ausgewaschene braunschwarze Körper wurde zur Entfernung von etwa vorhandenem durch Zersetzung von Kaliumcyanat gebildetem Wismuthcarbonat mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei in der That Kohlensäureentwicklung wahrgenommen wurde, sodann abermals vollkommen ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

a. 0,235 Gramm der bei 150° getrockneten Substanz (bei 100° war kein Gewichtsverlust, bei 150° nur ein solcher von 0,003 Gr. eingetreten) hinterliessen nach dem Lösen in Salpetersäure, Verdampfen zur Trockne und Wiederlösen in verdünnter Salpetersäure 0,017 Gramm unlösl. Rückstand (Kieselsäure) und die 0,218 Gramm in Lösung gegangene Substanz gaben 0,231 Gramm BiOCl, entspr. 0,1855 Gramm = 85,1 Proc. Wismuth und 0,207 Gramm SO⁴Ba², entspr. 0,0284 Gramm = 13,2 Proc. Schwefel.

b. 0,3495 Gramm Substanz verloren bei 100° nichts an Gewicht, bei 150° aber noch 0,005 Gramm. Die 0,3445 Gramm hinterliessen nach dem Lösen in Salpetersäure 0,025 Gramm Rückstand (Kieselsäure) und die in Lösung sich befindenden 0,3195 Gramm lieferten 0,3385 Gramm BiOCl, entspr. 0,2718 Gramm = 85,1 Proc. Bismuth und 0,306 Gramm SO⁴Ba², entspr. 0,042025 Gramm = 13,1 Proc. Schwefel.

¹⁾ Eine Lösung von reinem Sulfoeyankalium verändert Wismuthhydroxyd gar nicht, ebensowenig wie es eine Lösung von reinem Cyankalium thut.

Daraus folgt also für die Substanz die Zusammensetzung: Bi^2S^2

	ber.	gef.	
$\text{Bi}^2 =$	86,8	85,1	85,1
$\text{S}^2 =$	13,2	13,0	13,1
	100,0		

Die Resultate vorstehender Untersuchungen sind folgende:

1. Die höchste Oxydationsstufe des Wismuths die Wismuthsäure ist nach der Formel: Bi^2O^5 zusammengesetzt. Kali-Verbindungen derselben entstehen, wenn Wismuthhydroxyd in einer nicht zu concentrirten Kaulilauge (bis vom spez. Gew. 1,539) vertheilt, Chlor in der Kälte eingeleitet und darauf, nach Zusatz von Kalilauge bis die Flüssigkeit alkalisch reagirt, gekocht wird. Diese Operation ist mit der erhaltenen Wismuthverbindung unter Anwendung neuer Mengen Kalilauge wiederholt (etwa drei mal) vorzunehmen.

2. Die so entstehenden Kalium-Bismuthate sind nach dem Typus $2\text{BiO}^3\text{K} + n\text{Bi}^2\text{O}^5$ zusammengesetzt, von rothbrauner bis dunkelviolettblauer Farbe und um so kalireicher, je concentrirter die Kalilauge angewandt wurde. Durch siedendes Wasser gehen sie in etwas heller aussehende kali-ärmere Salze über.

3. Beim vielfach wiederholten Behandeln dieser Salze mit kohlen säurehaltigem Wasser in gelinder Wärme geht der grösste Theil des Kalis aus der Verbindung, aber vielleicht nicht der ganze und es entsteht eine hell-leberbraune sehr kali-arme Verbindung der Wismuthsäure.

Alle diese Verbindungen sind wasserfrei. Mit Essigsäure behandelt hinterlassen sie das orangefarbene Bismuthyl-Bismuthat: Bi^4O^9 , mit verdünnter Salpetersäure gekocht das gelbbraune Bismuthyl-Bismuthat: Bi^4O^8 .

4. Wendet man Wismuthhydroxyd und so starke Kalilauge an, dass sie beim Erkalten krystallisirt und leitet in die siedende Lösung das Chlor, so erhält man ockergelbe bis rothe Kali-Verbindungen welche basische Kali-Wismuthoxydsalze der Wismuthsäure oder Kali-Bismuthyl-Bismuthate der drei- oder fünf-basischen Wismuthsäure sind. In ihnen ist also nicht alles Wismuth pentavalent, sondern z. Th. noch trivalent enthalten. Eben solche Verbindungen entstehen, wenn man krystal-

linisches Wismuthoxyd anwendet und in der Siedehitze das Chlor zuleitet. Das Wismuthoxyd wird also allmählig und unter gleichzeitiger Aufnahme von Kali in die höchste Oxydationsstufe verwandelt. Die erst entstehenden ockergelben und rothen Körper sind Zwischenverbindungen, welche auch bei wiederholter Behandlung mit neuer ebenso concentrirter Kalilauge und Chlor nicht höher oxydirt werden und also nicht in reine Kalium-Bismuthate übergehen.

Sie liefern beim Kochen mit conc. Salpetersäure das orangegelbe wasserhaltige Bismuthyl-Bismuthat: $\text{Bi}^{\text{v}}\text{O}^{\text{v}} + 2 \text{OH}^{\text{v}} = \text{BiO}^{\text{v}} (\text{BiO}^{\text{iii}}) + 2 \text{OH}^{\text{v}}$ (das „Wismuthsuperoxydhydrat“ $\text{BiO}^{\text{v}} + \text{OH}^{\text{v}}$ von Heintz und Schrader).

Jena, August 1878.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaft](#)

Jahr/Year: 1879

Band/Volume: [NF_6_Supp_I](#)

Autor(en)/Author(s): Geuther A.

Artikel/Article: [Zur Kenntniss der Wismuthsäure. Versuche 148-171](#)