Über die Einwirkung von ammoniakalischem Hydroperoxyd auf Wismutsalze.

Von A. Gutbier und R. Bünz.

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Nachdem Berzelius[1]) festgestellt hatte, daß saure Wismutsalzlösungen durch Hydroperoxyd nicht verändert werden, teilte Schönbein[2]) mit, daß Wismuthydroxyd durch Hydroperoxyd unter Sauerstoffentwicklung zersetzt und in ein gelb gefärbtes Produkt verwandelt werde, das angesäuerten Kaliumjodidstärkekleister blau färbt. Im Jahre 1887 beschrieb dann Hasebroek[3]) ein Verfahren zur Darstellung von „Wismutsäure", das auf der Einwirkung von Ammoniak auf eine mit Hydroperoxyd in großem Überschusse versetzte saure Lösung von basischem Wismutnitrat beruht und dem Entdecker ein überraschend hoch oxydiertes Wismutperoxyd lieferte. Jannasch[4]) hat sich des charakteristischen Verhaltens von Wismutsalzlösungen gegen ammoniakalisches Hydroperoxyd in manchen Fällen mit Erfolg zu gewichtsanalytischen Zwecken bedient und den gelb gefärbten Niederschlag als „Wismuthyperoxydhydrat" bezeichnet.

Lorch[5]) hat schon im Jahre 1893 darauf aufmerksam gemacht, daß die Beobachtungen von Hasebroek keinesfalls richtig sein können; es gelang ihm nicht, auf diese Weise Wismutperoxyde darzustellen.

---

[1]) Dessen Lehrbuch, 4. Auflage, III, 326.

[2]) J. prakt. Chem. **93** (1864), 59.

[3]) Ber. **20** (1887), 213.

[4]) Vgl. dessen Leitfaden.

[5]) Inaug.-Dissertation. München 1893.

Wir haben im Verlaufe unserer Untersuchungen über die Wismutperoxyde[1]) die Arbeit Hasebroeks ebenfalls mit negativem Erfolge nachgeprüft und über diese Resultate in der Dissertation des einen von uns[2]) bereits vorläufige Mitteilung gemacht. Vor kurzem sind dann auch noch Rupp[3]), Hauser und Vanino[4]), sowie Moser[5]) zu denselben Schlüssen gekommen, wie Lorch und wir.

Gelegentlich anderer Versuche haben wir kürzlich unsere bereits im Jahre 1904 abgeschlossenen Experimente ergänzt und wollen nun über die Resultate im Zusammenhange berichten.

Ließ man nach der Vorschrift von Hasebroek eine saure, mit Hydroperoxyd[6]) in grossem Überschusse versetzte Lösung von basischem Wismutnitrat in kleinen Portionen durch ein Filter zu konzentriertem Ammoniakwasser fließen, so bildete sich ein orangegelb gefärbter Niederschlag, während unausgesetzt Sauerstoff aus der Flüssigkeit entwich. Das Gemisch wurde, genau wie Hasebroek vorschreibt, wenn die Gasentwicklung etwas nachgelassen hatte, unter eine Glasglocke gestellt und 24 Stunden sich selbst überlassen. Dann wurde filtriert, der Niederschlag möglichst rasch ausgewaschen und zunächst im Exsikkator über Schwefelsäure im Vakuum und schließlich bei 120° getrocknet.

Die sämtlichen, von uns auf diese Weise erhaltenen Produkte waren gelb gefärbt und in konzentrierter Salpetersäure ohne Rückstand löslich. Diese Eigenschaften deuteten schon darauf hin, daß hier hochoxydierte Wismutperoxyde keinesfalls vorliegen konnten. Würde das nach Hasebroeks Methode entstehende Präparat wirklich zu den Peroxyden gehören, von denen sich die sogen. „Wismutsäure“ ableitet, so müßte es dunkel-

---

[1]) Z. anorg. Chem. **48** (1905), 162 und 294; **49** (1906), 432; **50** (1906), 210; **52** (1906), 124; **59** (1908), 143; diese Sitzungsber. **39** (1907), 172.

[2]) R. Bünz, Inaug.-Diss. Erlangen 1905.

[3]) Z. anal. Chem. **42** (1903), 732.

[4]) Z. anorg. Chem. **39** (1904), 382.

[5]) Z. anorg. Chem. **50** (1906), 33.

[6]) Wir stellten zu diesen Zwecken aus Merckschen Perhydrol eine 3%ige Hydroperoxydlösung her.

braun gefärbt sein und unter der Einwirkung von Salpetersäure eine rotgefärbte Substanz liefern.

Andererseits aber fanden wir durch qualitative Versuche, daß die trocknen Niederschläge sämtlich anscheinend aktiven Sauerstoff enthielten, denn sie färbten tatsächlich Kaliumjodidstärkekleister blau. Wir haben sie daher quantitativ untersucht und dabei folgendes gefunden:

1. 0.3202 g Sbst.: 2.1 ccm $n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$-Lösung = 0.51 % akt. O.

2. 0.1383 g Sbst.: 0.6 ccm $n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$-Lösung = 0.34 % akt. O.

3. 0.2032 g Sbst.: 1.0 ccm $n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$-Lösung = 0.39 % akt. O.

4. 0.8826 g Sbst.: 6.6 ccm $n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$-Lösung = 0.59 % akt. O.

5. 0.4963 g Sbst.: 3.7 ccm $n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$-Lösung = 0.59 % akt. O.

6. 0.5250 g Sbst.: 4.3 ccm $n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$-Lösung = 0.65 % akt. O.

Der Gehalt an dem scheinbar vorhandenen aktiven Sauerstoff war also bei sämtlichen nach Hasebroeks Vorschrift dargestellten Präparaten außerordentlich gering. Wir glaubten zunächst, dies dem Umstande zuschreiben zu müssen, daß die Substanzen bei 120° getrocknet worden waren. Wir hatten nämlich früher gefunden[1]), daß die Wismutperoxyde bei wenig über 100° schon einen bedeutenden Sauerstoffverlust erleiden. Infolgedessen änderten wir das Verfahren dahin ab, daß wir die Präparate nur im Vakuum über Phosphorpentoxyd trockneten.

Wohl waren die nun gewonnenen Produkte etwas dunkler gefärbt, aber viel reicher an scheinbar vorhandenem aktiven Sauerstoff waren sie auch nicht, wie folgende Analysen zeigten:

7. 0.3363 g Sbst.: 4.2 ccm $n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$-Lösung = 0.99 % akt. O.

8. 0.1940 g Sbst.: 2.3 ccm $n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$-Lösung = 0.94 % akt. O.

9. 0.1200 g Sbst.: 1.4 ccm $n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$-Lösung = 0.93 % akt. O.

---

[1]) Z. anorg. Chem. 48 (1905), 184.

Weiter wurde ein nach Hasebroeks Methode dargestelltes Präparat nach Jannaschs Vorschrift ausgewaschen, d. h. zunächst mit einer aus 1 Vol. Hydroperoxyd, 1 Vol. konzentriertem Ammoniak und 5 bis 6 Vol. Wasser bestehenden Waschflüssigkeit 6 bis 8mal und dann erst mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur in der üblichen Weise behandelt. Das Präparat wurde bei 120° getrocknet, erwies sich in Salpetersäure löslich und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

10. 0.8286 g Sbst.: 4.2 ccm $n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$-Lösung = 0.40% akt. O.

11. 0.5806 g Sbst.: 3.0 ccm $n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$-Lösung = 0.41% akt. O.

12. 0.3530 g Sbst.: 2.0 ccm $n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$-Lösung = 0.45% akt. O.

Ein in der zuletzt beschriebenen Weise gewonnenes Präparat wurde nur im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Es war dann auch in konzentrierter Salpetersäure löslich und ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

13. 0.5100 g Sbst.: 5.0 ccm $n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$-Lösung = 0.78% akt. O.

14. 0.1461 g Sbst.: 1.5 ccm $n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$-Lösung = 0.82% akt. O.

15. 0.8442 g Sbst.: 8.9 ccm $n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$-Lösung = 0.84% akt. O.

16. 0.6324 g Sbst.: 0.6260 g Bi_2O_3 = 98.98% Bi_2O_3.

Es erschien uns auf Grund aller dieser Analysenresultate nicht mehr zweifelhaft, daß in den Präparaten überhaupt keine Wismutperoxyde vorlagen, sondern daß der scheinbare aktive Sauerstoffgehalt von Verunreinigungen herrührt. Wir haben schon früher mitgeteilt[1]), daß die sämtlichen Analysen, die man mit Wismutperoxyden ausführt, mit einem konstanten Fehler behaftet sind, da sich die Salpetersäure bzw. die Nitrate aus den Produkten quantitativ nicht entfernen lassen. Man mißt in allen diesen Fällen neben dem wahren aktiven Sauerstoff noch das Chlor mit, das sich beim Erhitzen der mit Salpetersäure bzw. Nitrat verunreinigten Substanzen unter der Einwirkung der Salzsäure entwickelt.

---

[1]) Z. anorg. Chem. 48 (1905), 169.

Tatsächlich ist das auch hier der Fall: Wir konnten in unseren sämtlichen Präparaten Salpetersäure nachweisen. Von der Bildung eines „Wismuthyperoxydhydrats“ oder gar von „Wismutsäure“ kann also bei dem Hasebroekschen Verfahren nicht die Rede sein.

Zu den gleichen Resultaten ist auch Moser gelangt; auch er hat, allerdings auf einem anderen Wege als wir, in seinen Präparaten Salpetersäure einwandsfrei nachgewiesen. Er verfuhr aber bei der Darstellung seiner Produkte etwas anders, erhielt einen viel höheren Gehalt an scheinbarem aktiven Sauerstoff, nämlich 3.64 und 3.74 %, und spricht das Präparat als basisches Wismuthydroxyd, $BiO \cdot OH$, an. Unsere einzige Wismutbestimmung ließ einen solchen Schluß aber nicht zu.

Wir haben uns daher noch einmal mit dieser Reaktion befaßt, und, wie Moser, eine saure Wismutlösung in überschüssiges ammoniakalisches Hydroperoxyd eingetröpfelt, den Niederschlag mit kaltem Wasser vollständig ausgewaschen und dann über Schwefelsäure getrocknet.

Diese Präparate entsprachen, was Farbe und Verhalten gegen Salpetersäure betrifft, vollkommen den von uns früher erhaltenen, und auch die Analysenresultate differierten mit Ausnahme des Wismutgehalts nicht in weiten Grenzen.

Wir fanden folgendes:

17. 0.2040 g Sbst.: 4.1 ccm $n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$-Lösung = 1.6 % akt. O.

18. 0.2396 g Sbst.: 5.8 ccm $n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$-Lösung = 1.9 % akt. O.

19. 0.1900 g Sbst.: 0.1805 g Bi_2O_3 = 95 % Bi_2O_3.

Ein anderes auf gleiche Weise dargestelltes Präparat ergab bei der Analyse:

20. 0.1424 g Sbst.: 3.5 ccm $n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$-Lösung = 1.9 % akt. O.

21. 0.1030 g Sbst.: 2.6 ccm $n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$-Lösung = 2.0 % akt. O.

22. 0.2222 g Sbst.: 0.2109 g Bi_2O_3 = 94,91 % Bi_2O_3.

Wir können uns nicht entschließen, diesen Produkten die Formel des basischen Wismuthydroxyds, $BiO \cdot OH$ zuzuerkennen,

weil das Letztere, im reinen Zustande von Arppe[1]), Thibault[2]) und Muir[3]) erhalten und analysiert, sich als weißes Pulver erwies. Alle die hier erwähnten Präparate aber sind gelb gefärbt und wahrscheinlich wie so viele andere Wismutverbindungen je nach den Bildungsbedingungen verschieden kompliziert zusammengesetzt.

Wenn wir somit auch über die Natur der bei der Einwirkung von ammoniakalischen Hydroperoxyd auf Wismutsalzlösungen nichts ganz Bestimmtes aussagen können, soviel haben doch unsere Untersuchungen mit denen von Lorch, Rupp, Hauser und Vanino und Moser gezeigt, daß der von Berzelius stammende Ausspruch: „Mit dem Wasserstoffsuperoxyd läßt sich das Wismutsuperoxyd nicht darstellen“ unter allen Umständen richtig ist.

Erlangen und Hamburg, im Oktober 1908.

---

[1]) Pogg. Ann. **64** (1845), 237.
[2]) J. Pharm. Chim. [6] **12** (1900), 559.
[3]) J. Chem. Soc. **39** (1881), 25.

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: 1908

Band/Volume: 40

Autor(en)/Author(s): Gutbier Alexander, Bünz R.

Artikel/Article: Über die Einwirkung von ammoniakalischem Hydroperoxyd auf Wismutsalze. 90-95