

Zur Kenntnis der Wismutperoxyde.

(IX. Mitteilung.)

Von A. Gutbier und R. Bünz.

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Die experimentelle Nachprüfung der so wenig übereinstimmenden älteren Arbeiten über Wismutperoxyde hat uns¹⁾ bisher hauptsächlich zu folgenden Schlüssen geführt:

1. Ein Wismutperoxyd von konstanter Zusammensetzung ist noch nicht dargestellt worden. Die verschiedenen — für Wismuttetroxyd und dessen Hydrate, Wismutpentoxyd, Wismutsäure und deren Salze — aufgestellten Formeln entsprechen keineswegs den nach den einschlägigen Methoden sich bildenden Produkten.

2. Zwei große Klassen von Wismutperoxyden lassen sich unterscheiden: a) Produkte, die hellbraun gefärbt und in heißer konzentrierter Salpetersäure löslich sind, nur eine geringe Menge von aktivem Sauerstoff enthalten und sich sowohl bei Gegenwart von Natronlauge, als von verdünnter Kalilauge bilden; b) Produkte, die dunkelbraun gefärbt und an aktivem Sauerstoff reicher sind, nur bei Gegenwart von konzentrierter Kalilauge entstehen und sich unter der Einwirkung von heißer konzentrierter Salpetersäure in scharlach- bis gelbrot gefärbte Substanzen verwandeln. Zu letzteren ist die sogen. Wismutsäure — das hydratische Wismutpentoxyd — zu rechnen.

3. Sämtliche Oxydationsprodukte sind, nach welcher Methode sie auch dargestellt seien, absolut unhomogen, enthalten Wasser, das sie nur unter Zersetzung abgeben, und lassen sich vom Alkali kaum sicher befreien. Sie besitzen für die vor-

¹⁾ Z. anorg. Chem. 48 (1905), 162 und 294; 49 (1906), 432; 50 (1906), 210; 52 (1906), 124; 59 (1908), 143; diese Sitzungsberichte 39 (1907), 172; 40 (1908), 90.

geschlagenen Formeln einen viel zu geringen Gehalt an aktivem Sauerstoff und werden durch Wasser mit verschieden großer Geschwindigkeit und in komplizierter Weise zersetzt.

4. Daß einem der bisher beschriebenen Wismutperoxyde der Charakter einer Säure zukommt, erscheint ausgeschlossen, da die sogen. Wismutsäure mit Alkalien keine Salze bildet, sondern unter Sauerstoffverlust eine sehr tiefgehende Zersetzung erleidet, und da andererseits die sogen. Alkaliwismutate unter der Einwirkung von Salpetersäure kein einheitliches Reaktionsprodukt liefern.

Schon bei Beginn unserer Untersuchung schien es uns wahrscheinlich, daß eine am wenigsten komplizierte, dafür aber auch nicht sehr weitgehende Oxydation irgendwelcher Wismutverbindungen bei Gegenwart von Alkali mit einer schwach alkalischen Hypochloritlösung bewerkstelligt werden könnte.

Da gerade über diese, für uns wichtige Frage nur vereinzelt Mitteilungen vorlagen, und da diese auch noch Widersprüche aufwiesen, haben wir einige Versuche angestellt, über deren Ergebnisse wir hier kurz berichten wollen.

Aus der einschlägigen Literatur entnehmen wir folgende Angaben:

Arppe¹⁾ schreibt: „Wenn ein Wismutsalz freies Chlor enthält, so entsteht durch Kali nicht ein weißer, sondern ein gelber Niederschlag, welcher das Hydrat von einem höheren Oxyde ist, das aber nie frei von Chlor erhalten werden kann; dieser gelbe Körper bildet sich aus Wismutsalzen immer, wenn unterchlorigsaurer Alkali entweder gegenwärtig oder die Bedingungen zu dessen Bildung vorhanden sind. Wie das Oxydhydrat, so verliert dieses Superoxydhydrat durch Kochen mit Wasser seinen Wassergehalt und wird in einen lichtbraunen Körper verwandelt.“

Zu diesen Angaben bemerkt Schiff²⁾: „Alle diese Verbindungen lassen sich leicht darstellen, wenn man nur sehr schwach alkalische Lösungen der Hypochlorite anwendet, z. B.

¹⁾ Pogg. Ann. 64 (1845), 237.

²⁾ Lieb. Ann. 119 (1861), 432.

eine gewöhnliche Chlorkalklösung; auch hat man durchaus nicht nötig, erst Wismutoxyd darzustellen, da meine Versuche zeigen, daß das käufliche Nitrat zur Darstellung angewandt werden kann.“

So erhielt Schiff je nach der Dauer der Einwirkung des Oxydationsmittels oder je nach der Höhe der während der Oxydation herrschenden Temperatur gelb, orange und bis rot gefärbte Produkte, die er — allerdings ohne analytische Belege — als „Wismutsäurehydrate“ ansprach. Mitunter konnte er aus den Präparaten das Chlor nicht entfernen, doch erhielt er bei der Einwirkung von stark alkalischen Hypochloritlösungen stets braun gefärbtes „Wismutsuperoxyd“.

Ohne von dieser Arbeit Schiffs Kenntnis zu haben, kam Schrader¹⁾ bei seinen Untersuchungen zu ganz anderen Ergebnissen, als Arppe. Wohl erhielt auch er nach des Letzteren Angaben ein gelb gefärbtes Produkt, doch aktiven Sauerstoff konnte er nach anhaltendem Waschen mit Wasser in der resultierenden Substanz nicht nachweisen. In der Annahme, daß nach Arppe lediglich eine Einwirkung von Alkalihypochlorit auf Wismutoxyd vorliege, schrieb Schrader: „Es geht hieraus hervor, daß unterchlorigsaures Alkali in der Kälte Wismutoxyd nicht höher oxydiert, und daß Letzteres völlig chlorfrei durch Auswaschen erhalten werden kann. Versäumt man jedoch ein vollständiges Auswaschen dieses mit unterchlorigsaurem Alkali erhaltenen Niederschlages und kocht ihn in diesem Zustande mit Wasser, so erhält man, je nachdem mehr oder weniger unterchlorigsaures Alkali in dem Niederschlage zurückgeblieben, hellere oder dunklere Körper. Diese enthalten stets Kali, und sind demnach Gemenge von Wismutoxyd, höheren Oxyden des Wismuts und Kali.“

Deichler²⁾ schließt sich diesem von Schrader ausgesprochenen Urteile an, ohne daß er von einer Wiederholung der Arppeschen Versuche berichtet. Er ließ nur auf in Kalilauge suspendiertes Wismutoxyd Chlor einwirken und wies bei einem Versuche, bei dem er einen ganz bedeutenden Überschuß von Kalilauge anwandte und daher auch längere Zeit

¹⁾ Lieb. Ann. 121 (1862), 206.

²⁾ Z. anorg. Chem. 20 (1899), 94.

Chlor einleiten mußte, in dem dunkelgelb gefärbten Reaktionsprodukt einen, wenn auch nur geringen Gehalt an aktivem Sauerstoff nach. Deichlers Urteil ist daher nicht recht verständlich.

Unsere allerersten Vorversuche schon machten es wahrscheinlich, daß die zeitliche Dauer der Einwirkung von Hypochloritlösungen auf Wismutverbindungen auf den Verlauf einer etwa stattfindenden Oxydation von Einfluß sein könnte, so daß vielleicht hierauf die Differenzen in den Angaben von Arppe und Schrader, da ja doch beide nach dem gleichen Verfahren gearbeitet hatten, zurückzuführen wären. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend glaubten wir feststellen zu müssen, ob wohl einzelne Wismutverbindungen, wie dies nach Schiff der Fall zu sein schien, mit Hypochloritlösungen in verschiedener Weise reagieren, oder ob andererseits die Einwirkungsdauer des Oxydationsmittels auf die Reaktion von entscheidendem Einflusse sei.

Übergießt man Wismutoxyd¹⁾ — wir wandten immer 5 g an — mit frisch bereiteten, schwach alkalischen Lösungen von Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Baryumhypochlorit, so beobachtet man, wenn man das Gemenge von Zeit zu Zeit umschüttelt, bei gewöhnlicher Temperatur erst nach geraumer Zeit, nämlich nach Verlauf einer Woche, eine schwache Dunkelfärbung des Oxyds, die bei weiterer Einwirkung nur langsam an Deutlichkeit zunimmt. Wesentliche Unterschiede in der äußerst langsam eintretenden und sehr träge verlaufenden Reaktion konnten auch nicht konstatiert werden, wenn das Wismutoxyd mit den schwach alkalischen Lösungen der genannten vier Hypochlorite auf höhere Temperaturen gebracht oder schließlich auch bis zum Siedepunkte der Flüssigkeiten erhitzt wurde.

Anders verhielt sich eine stark alkalische Lösung von Kaliumhypochlorit; wengleich auch bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 24 Stunden noch keine Veränderung am Wismutoxyd zu bemerken war, trat die Reaktion doch wesentlich

¹⁾ Wir möchten besonders hervorheben, daß wir ausschließlich mit bleifreien Wismutverbindungen gearbeitet haben.

früher ein und nach Verlauf von vier Wochen hatte sich das Oxyd in ein tief dunkelbraun gefärbtes Produkt verwandelt. In der Wärme, d. h. wenn die mit Wismutoxyd gemengte stark alkalische Lösungen des Hypochlorits aufgekocht wurde, entstanden fast augenblicklich dunkelbraun gefärbte Substanzen.

Die sämtlichen so gewonnenen, gefärbten Präparate können durch fortgesetztes Waschen mit Wasser nur sehr schwer vom Alkali und von den Chlorverbindungen befreit werden und erleiden bei der Behandlung mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur immer eine geringe Farbenveränderung, die auf eine Zersetzung deutlich hinweist. Da die nach dem Auswaschen restierenden Produkte vollkommen unhomogen erschienen, schon bei der Betrachtung mit unbewaffnetem Auge noch deutlich sichtbare Verunreinigungen durch unverändertes Wismutoxyd erkennen ließen und außerdem, wie qualitative Untersuchungen lehrten, noch Kalium oder Chlor, meist aber beide, enthielten, haben wir von quantitativen Analysen Abstand genommen.

Uns interessierte, den Zwecken unserer Untersuchung entsprechend, das Verhalten dieser Produkte gegen Salpetersäure. Wir wuschen daher die einzelnen Präparate mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur so gut als möglich aus und behandelten sie dann mit kalter, konzentrierter Salpetersäure. Hierbei erhielten wir wechselnde Mengen von braun gefärbten, dem Eisenoxyd an Aussehen ähnliche Flocken, die nur schwierig zu isolieren waren und in Berührung mit der Salpetersäure nach und nach unter Sauerstoffentwicklung in Lösung gingen.

Ein einziges Mal aber ist es uns gelungen, eine geringe, zu einer Sauerstoffbestimmung eben ausreichende Menge dieser braun gefärbten Flocken zu isolieren, die wir mit Salpetersäure von zunehmender Verdünnung und schließlich mit Wasser auswaschen und im Exsikkator über Ätzkali bis zur Gewichtskonstanz trockneten.

0,1617 g dieses Präparats verbrauchten bei der titrimetrischen Bestimmung 5,6 ccm n_{10} — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, enthielten also 2,77% aktiven Sauerstoff.

Wenngleich wir natürlich weit davon entfernt sind, auf Grund dieser einen Analyse irgendwelche Schlüsse auf die Zusammensetzung des ursprünglich gewonnenen Produkts

zu ziehen, so deutet doch der Gehalt an aktivem Sauerstoff unbedingt darauf hin, daß Wismutoxyd durch alkalische Hypochloritlösungen unter Umständen, d. h. bei genügend langer Reaktionsdauer, schon bei gewöhnlicher Temperatur zu braun gefärbten Produkten oxydiert wird, aus denen kalte konzentrierte Salpetersäure braun gefärbte, an aktivem Sauerstoff ziemlich reiche Wismutperoxyde in Spuren abscheidet.

Die gleichen Versuche haben wir nun auch noch mit Wismutoxychlorid, mit basischem Wismutnitrat und mit basischem Wismuthydroxyd angestellt.

Wird Wismutoxychlorid mit schwach alkalischen Lösungen der genannten Hypochlorite übergossen, so tritt auch hier nur langsam Veränderung auf. Immerhin verläuft die Reaktion etwas schneller, als beim Wismutoxyd; schon nach drei bis vier Tagen nimmt der suspendierte Niederschlag eine dunklere Färbung an. Auch bei Verwendung von stark alkalischen Hypochloritlösungen verläuft die Reaktion sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch in der Wärme nicht viel schneller. Es war nicht daran zu denken, jemals ein einheitliches Präparat zu erhalten, das mit Aussicht auf Erfolg hätte analysiert werden können. Immerhin spricht aber die Dunkelfärbung des Oxychlorids für den Eintritt einer Oxydation.

Sehr viel energischer reagiert basisches Wismutnitrat mit Hypochloriten. Man braucht das Präparat nur mit einer schwach alkalischen Natriumhypochloritlösung bei gewöhnlicher Temperatur zu übergießen, um beobachten zu können, daß sich das weiße Pulver fast augenblicklich lebhaft gelb, bald orange und schließlich dunkelrot färbt. Gleichzeitig tritt eine allmählich stärker werdende und dann wieder langsam nachlassende Sauerstoffentwicklung ein. Nach zwölf Stunden war an dem Reaktionsprodukte eine Veränderung nicht mehr wahrzunehmen. In der Wärme erfährt nur die Reaktionsgeschwindigkeit eine Beschleunigung; das Endprodukt ist ebenfalls dunkelrot gefärbt.

Auch bei der Einwirkung von stark alkalischer Natriumhypochloritlösung wurde bei gewöhnlicher Temperatur nur

ein etwas schnellerer Verlauf der Reaktion beobachtet, während in der Wärme derartige Gemische stets braun gefärbte Oxydationsprodukte lieferten. Die übrigen Hypochlorite riefen mit geringen Unterschieden in den Farbentönen dieselben Erscheinungen hervor, wie sie von Schiff¹⁾ bereits beschrieben worden sind.

Die Oxydationsprodukte waren aber sämtlich wieder unhomogen. Wir haben uns deshalb auf eine sorgfältige qualitative Untersuchung beschränkt und dabei nachweisen können, daß wir es mit Gemischen des Ausgangsmaterials mit Wismutoxyd, Wismutperoxyden und Chlorverbindungen in wechselnden Mengen zu tun hatten. Daß Wismutperoxyde mit vorhanden waren, erkannten wir an dem Verhalten der Präparate gegen kalte, konzentrierte Salpetersäure: hierbei entstanden immer die charakteristischen, braungefärbten Flocken, deren Peroxydcharakter durch die oben mitgeteilte Analyse dargetan wurde.

Auch frisch bereitetes basisches Wismuthydroxyd reagiert mit den Hypochloritlösungen in ähnlicher Weise. Nur bei der Einwirkung von schwach alkalischer Natriumhypochloritlösung machten wir eine merkwürdige Beobachtung, die wir noch beschreiben wollen.

Wir übergossen das Präparat mit der Lösung und ließen das Gemisch in einem Kölbchen einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen. So entstanden aus dem fein verteilten Hydroxyd neben amorphen braun gefärbten Flocken in der Flüssigkeit kleine, bronzeglänzende, flimmernde Kriställchen, und mit ihrer Bildung trat gleichzeitig eine nach und nach stärker werdende und allmählich wieder nachlassende Sauerstoffentwicklung ein. Als wir nach Beendigung der Reaktion das teils amorphe, teils kristallinische Reaktionsprodukt auf dem Filter mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur auszuwaschen versuchten, trat zunächst nur eine geringe Veränderung des Niederschlags ein, indem die kristallinische Beschaffenheit an der Oberfläche zu schwinden begann. Allmählich wurde, lange bevor das Alkali und die Chlorverbindungen entfernt waren, das Präparat vollständig amorph²⁾.

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Trotz mehrmaliger Wiederholung der Versuche und verschiedener Modifikation des Auswaschungsverfahrens ist es uns nicht ge-

Bei der Behandlung mit kalter konzentrierter Salpetersäure lieferten auch die so erhaltenen Produkte braun gefärbte Flocken, aber niemals eine rot gefärbte Substanz.

Die Frage, welcher chemische Charakter allen diesen gefärbten Produkten zuzuerteilen ist, läßt sich nicht erörtern, da diese Präparate nicht analysenrein erhalten werden können. Wenn diese Produkte auch vielleicht geeignet sein mögen, bei einer eingehenderen Untersuchung, die außerhalb des Rahmens unserer eigenen Bestrebungen liegt, nähere Kenntnis der basischen Wismutverbindungen und der Hypochlorite zu vermitteln, so lassen die von uns mitgeteilten Versuche doch keinen anderen Schluß zu, als den, daß diese Präparate mit der sogen. „Wismutsäure“ nicht im geringsten Zusammenhange stehen.

Wohl geht aber aus unserer Arbeit hervor, daß alkalische Hypochloritlösungen Wismutverbindungen bei gewöhnlicher Temperatur zu oxydieren vermögen, und daß eine in Hand- und Lehrbüchern oftmals angetroffene Verallgemeinerung: „Bei gewöhnlicher Temperatur wirken die Hypochlorite auf Wismutverbindungen nicht oxydierend“ recht wenig zutreffend ist.

Muir¹⁾ hat beobachtet, daß Wismutsuboxyd und Wismut-
oxyd auch durch Kaliumpermanganat unter Umständen oxydiert werden. Er schreibt: When hypobismuthous oxyde was warmed with aqueous potassium permanganate, either alone or in presence of potash, the permanganate was reduced to manganate, and a dark brownish-red heavy substance was formed, which, after washing, dissolved slowly in concentrated nitric acid with evolution of oxygen, showing it to be Bi_2O_4 or, more probably, a mixture of this oxyde and Bi_2O_3 . Bismuthous oxyde was not oxidised by boiling with aqueous permanganate; when potash was added and boiling was continued for some time, there was a very slight production of a higher oxyde²⁾.

lungen, eine zur Analyse ausreichende Menge des kristallinischen Produktes zu erhalten.

¹⁾ J. Chem. Soc. 39 (1881), 27.

Läßt man auf Wismutsuboxyd¹⁾ neutrale oder alkalische Kaliumpermanganatlösung in der Wärme einwirken, so schlägt die rote Farbe des Permanganats in die grüne des Manganats um, und gleichzeitig bildet sich aus dem ursprünglich schwarzen ein dunkelbraun gefärbtes, in Salpetersäure nicht vollkommen lösliches Pulver. Dieses besteht der Analyse nach aus Wismutoxyd, das stark mit Mangandioxyd verunreinigt und alkalihaltig ist; von der Bildung eines Wismutperoxyds haben wir nichts bemerken können.

Auf Wismutoxyd wirkt neutrale Permanganatlösung unter keinen Umständen ein; eine alkalische Lösung des Oxydationsmittel wird beim Kochen mit Wismutoxyd unter Abscheidung von Mangandioxyd reduziert, ohne daß es gelänge, aus dem mit Alkali und Mangandioxyd verunreinigten Wismutoxyd irgendein Peroxyd zu isolieren.

Es würde den Rahmen dieser kurzen Mitteilung allzuweit überschreiten, wenn wir noch die mit anderen Wismutverbindungen angestellten Versuche beschreiben wollten. Wir müssen uns mit der Angabe begnügen, daß Kaliumpermanganat nicht imstande ist, aus Wismuttrioxydverbindungen Wismutperoxyde entstehen zu lassen.

Erlangen und Hamburg, im Oktober 1908.

¹⁾ Nach Tanatar, Z. anorg. Chem. 27 (1901), 437 dargestellt.

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: [Zur Kenntnis der Wismutperoxyde. \(IX. Mitteilung\). 96-104](#)