Über Wismutoxyd.

Von

W. GUERTLER.

Mit 1 Figur im Text.

Schmilzt man Wismutoxyd, erhalten durch Glühen des basischen Nitrats, so erglüht beim Abkühlen die Masse, nachdem sie schon krystallisiert und die Glut bei Tageslicht nicht mehr sichtbar ist. Das vollständig krystallisierte Wismutoxyd erscheint hierbei bei Tagesbeleuchtung vorübergehend dunkelrot, im Dunkeln hellrot.

Die Erscheinung beginnt von den peripheren Teilen der Masse und verbreitet sich mit einer Geschwindigkeit, die von der Menge des angewandten Wismutoxyds abhängt.

Mittels des Thermoelements¹ wurden die Temperaturen des Schmelzpunktes und des Umwandlungspunktes bestimmt. Die Lötstelle wurde in das geschmolzene Wismutoxyd eingetaucht und die Temperatur während der Abkühlung alle 5 Sekunden notiert. Mit diesen Daten wurden die Abkühlungskurven konstruiert (Fig. 1). Es ergab sich, daß während der Krystallisation die Temperatur auf $820 \pm 2^\circ$ sich konstant erhielt (a), dann auf $680 \pm 2^\circ$ fiel (b), sodann bis auf $704 \pm 4^\circ$ stieg (c), um alsbald stark zu fallen. Bei 704° liegt also ein Umwandlungspunkt. Oberhalb desselben liegt das stabile Zustandsgebiet der einen Modifikation (sie möge I genannt werden), unterhalb das der anderen (II).

Diese Bestimmungen wurden durch Aufnahme der Erhitzungskurven kontrolliert. Es ergab sich, daß die Geschwindigkeit der

¹ Das Thermoelement war mit einem von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüften verglichen worden. Die Differenz der Angaben beider Instrumente betrug nie mehr als $\pm 5^\circ$.

Temperatursteigerung (pro 5 Sek.) im Wismutoxyd bei $705 \pm 1^\circ$ (d) und bei $820 \pm 5^\circ$ (f) einen Minimalwert erreicht. An diesen Punkten beginnen also die Wärmeabsorptionen, welche die Umwandlung resp. Schmelzung begleiten. Bei den Punkten e und g sind diese Prozesse beendet.

Zu bemerken ist noch, daß selbst bei einer Temperatur von 900° und mehr in dem geschmolzenen Wismutoxyd kleine feste Partikeln vorhanden waren, die sich rasch absetzten.

Ferner wurde mehrmals beobachtet, daß bei der Umwandlung von I in II zwei Glutwellen dicht hintereinander das krystallisierte Wismutoxyd durchliefen.

Es wurde mehrmals versucht, Modifikation I durch Abschrecken auch bei gewöhnlicher Temperatur zu erhalten, doch trat immer die Umwandlung in II ein.

Eine Wiederholung der Versuche im Porzellantiegel gab wesentlich andere Resultate. Die Schmelze krystallisierte hier in langen hellgelben nadelförmigen Krystallen (Modifikation III). Der Schmelzpunkt wurde durch Aufnahme einer Abkühlungskurve zuerst zu 860° bestimmt. Derselbe sank dann aber, je länger das Schmelzen fortgesetzt wurde um so tiefer, nach $\frac{1}{4}$ Stunde auf 815° . Eine Analyse ergab einen Gehalt der Schmelze nach $\frac{1}{4}$ stündiger Schmelzung an Kieselsäure von 1.3% . Es ist deshalb anzunehmen, daß die Beimischung von Kieselsäure im Wismutoxyd die Kernbildung der Modifikation I hintenanhält und die der dritten (III) befördert.

Die Krystallart III hat keinen Umwandlungspunkt. Impft man III mit I oder I mit III bei 800° bis 700° , so ist in einigen Minuten eine Wirkung der Impfung nicht wahrnehmbar. Die Krystallart III ist stabiler als II, weil sie den höheren Schmelzpunkt besitzt. Hiermit stimmt auch die Tatsache überein, daß die Krystallart II eine größere Lösungsgeschwindigkeit hat als III.

Die Farbe von II ist in Stücken braun, im Bruch graubraun, als Pulver gelbbraun. Die Krystalle von III sind hellgelb, als Pulver grauweißlich. Ungeschmolzenes Wismutoxyd ist schwefelgelb, wird beim Erhitzen braun und beim Abkühlen wieder schwefelgelb.

Die Lösungsgeschwindigkeit der beiden Modifikationen in Säuren ist verschieden. In verdünnter Salzsäure lösen sich beide fast gleichschnell, in verdünnter Salpetersäure löst sich II bedeutend schneller als III. In verdünnter Schwefelsäure löst sich II ebenfalls schneller als III. Die Lösung von II scheidet nach einigen Minuten einen voluminösen flockigen Niederschlag (basisches Sulfat) aus. Nachdem diese Ausscheidung bei II bereits nach einer halben Stunde vollendet war, begann sie auch in der Lösung von III, nachdem von III etwa ebensoviel sich gelöst hat als von II.

Das spezifische Gewicht ergab sich für die Modifikation II zu 8.20 ± 0.10 , für III zu 8.55 ± 0.05 .

Herrn Professor TAMMANN sage ich für die hilfreiche Förderung und Leitung meiner Arbeit meinen herzlichsten Dank.

Laboratorium für anorganische Chemie, Universität Göttingen.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. August 1903.