Man fügt dann die vorgeschriebene Menge der alkalischen $n/_{100}$ -Permanganatlösung (10 ccm) hinzu, um nach 24 Stunden nach dem Ansäuern mit 10 ccm 25-prozentiger Phosphorsäure und dem nachträglichen Hinzufügen von Kaliumjodid (0,2 g) das Zurückmessen auszuführen, wodurch man vorderhand den annähernden Wert des durch organische Stoffe verursachten Reduktionsvermögens erfährt.

Andererseits gibt man zu einer zweiten gleichen Wasserprobe von 100 ccm auch 1 ccm Natronlauge, lässt wieder 5 Minuten lang stehen, mengt 10 ccm der alkalischen $n/_{100}$ -Permanganatlösung zur Flüssigkeit und säuert dann mit 10 ccm Phosphorsäure (25 %) an. Man wartet auch jetzt 1—2 Minuten, wobei die Nitrite oxydiert, die organischen Stoffe aber noch kaum angegriffen werden, löst in der Flüssigkeit 0,2 g Kaliumjodid und misst das ausgeschiedene Jod. Ist der Verbrauch an Thiosulfatlösung weniger als 10 ccm, so wird der Minderverbrauch vom gefundenen Reduktionsvermögen in Abzug gebracht, ist der Verbrauch an Thiosulfatlösung mehr als 10 ccm, so wird der Mehrverbrauch zum gefundenen Reduktionsvermögen hinzugezählt.

Es möge betont werden, dass das eben beschriebene Verfahren der Bestimmung des Korrektionswertes nur bei entsprechend genauen Untersuchungen nötig ist, für gewöhnlich also nicht.

Zur Streitfrage über die Existenz des Wismutoxyduls.

Von

F. Treubert und L. Vanino.

Das reine Wismutoxydul (Suboxyd), BiO , wollen dargestellt haben: R. Schneider¹⁾, H. Schiff²⁾, S. Tanatar³⁾ und W. Herz und A. Guttmann. Wir haben im Jahre 1898 nachgewiesen, dass das nach Schneider's Vorschrift hergestellte Oxydul kein chemisches Individuum, sondern ein Gemenge von Metall und Oxyd ist und dass es keine charakteristischen Eigenschaften besitzt, welche es von einem solchen Gemenge unterscheiden.

1) Poggendorff's Annalen 88, 45 (1853). Vergl. F. Treubert „Über Wismutoxydul und seine Salze“ (Diss. München 1909). Letztere enthält unsere sämtlichen Arbeiten vollständig und ausführlich. Es soll daher im Folgenden unter „Dissertation“ auf dieselbe verwiesen werden.

2) Annalen d. Pharm. 119, 331 (1861), Diss. 42 ff.

3) Zeitschrift f. anorgan. Chemie 27, 437 (1901), Diss. 50 ff.

Neuere Publikationen geben für die Existenz des Wismutoxyduls ausschliesslich physikalisch-chemische Eigenschaften an, nämlich das thermochemische Verhalten und spezifische Gewicht (Tanatar), oder die Dichte allein (Herz und Guttman). Wie wir nun seiner Zeit nachgewiesen haben, dass die besonderen chemischen Eigenschaften des Oxyduls solche eines Gemenges von Metall und Oxyd sind, werden wir im Folgenden auch beweisen, dass die eben angeführten besonderen physikalischen Eigenschaften ebenfalls nur Eigenschaften der genannten Gemengteile sind.

Herz und Guttman¹⁾ stellten das Oxydul wiederum nach einer Vorschrift R. Schneider's dar. Zu mit Alkalilauge alkalisch gemachter Wismutnitratlösung wird vorsichtig die berechnete Menge Zinnchlorür hinzugegeben. Der bei 120° (im CO₂-Strom) und durch Auswaschen mit Alkohol und Äther getrocknete Niederschlag entspreche nach der Analyse genau der Formel BiO und sei kein Gemenge von Bi + Bi₂O₃, weil die Verbindung ein anderes spezifisches Gewicht (7,9) habe, als sich für das Gemenge berechnen lässt (8,85).

Die Vorgänge bei Einwirkung von Zinnchlorür auf Wismutsalze in Gegenwart von überschüssigem Alkali sind von uns schon vor langer Zeit²⁾ untersucht worden, und das Ergebnis — es fällt metallisches Wismut, kein Wismutoxydul aus — ist fast in sämtliche Lehrbücher³⁾ übergegangen. Das Wismutsalz wird reduziert nach der Formel $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3 \text{SnO} = \text{Bi} + 3 \text{SnO}_2$. Ist nicht genügend Zinnchlorür vorhanden, so fällt der Rest des Wismuts als Hydroxyd aus. Nach dieser Formel lassen sich berechnen und darstellen nicht bloss ein «BiO» $3 \text{Bi}_2\text{O}_3 + 3 \text{SnO} = \text{Bi} + 2 \text{Bi}_2\text{O}_3 + 3 \text{SnO}_2$, sondern auch noch zahllose «Verbindungen» von Bi₂O₀ bis Bi₂O₃, welche qualitativ untersucht einander vollständig gleich sind (Dissertation 24, 25). Nichts berechtigt zu dem Schlusse, dass sich dabei wahre chemische Verbindungen bilden.

Die Erklärung für das geringere spezifische Gewicht hätten Herz und Guttman ebenfalls leicht aus unseren früheren Publikationen entnehmen können. Neben Metall fällt zunächst Hydroxyd aus. Hydroxyde haben aber allgemein ein geringeres spezifisches Gewicht als Oxyde.

¹⁾ Zeitschrift f. anorgan. Chemie **53**, 63 (1907), Diss. 60 ff.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **31**, 1113, 2267 (1898); **32**, 1072 (1899).

³⁾ Siehe: Fresenius, Koningk, Miller und H. Kiliani, Treadwell etc.

Nach unserer Untersuchung (Angaben in der Literatur liegen nicht vor) ist das spezifische Gewicht des Hydroxydes $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 4,97$, mit wenig $\text{CO}_2 = 5,5$ (Dissertation 58). Es nimmt leicht CO_2 auf, bei Temperaturen von $120\text{--}150^\circ$ so viel, dass Wasser und Kohlensäure zusammen $5\text{--}7\%$ betragen (S. 58). Das Karbonat $(\text{BiO})_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ hat das spezifische Gewicht $7,80\text{--}7,79$ (S. 59). Das Hydroxyd (und Karbonat) verliert erst bei hohen Temperaturen — $250\text{--}300^\circ$ — Wasser und Kohlensäure vollständig und geht in gelbes Wismutoxyd, Bi_2O_3 , über. Es ist demnach selbstverständlich, dass man das «BiO» bei 120° im Kohlensäurestrom oder durch Auswaschen mit Alkohol und Äther nicht wasser- und kohlensäurefrei erhalten kann, dass das niedrigere spezifische Gewicht sich durch das Vorhandensein von Hydroxyd und Karbonat (statt Oxyd) vollauf erklärt, und dass die Annahme, es liege eine besondere chemische Verbindung BiO vor, nicht die geringste Berechtigung hat.

Tanatar hat 1901¹⁾ das Suboxyd BiO erhalten, indem er Wismutoxyd mit der berechneten Menge Oxalsäure (basisches Wismutoxalat) vorsichtig erhitzte. Es zerfällt in Kohlensäure und Wismutsuboxyd $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{O}_4) = 2\text{BiO} + 2\text{CO}_2$.

Auch dieser Versuch ist nicht neu. Schon im Jahre 1844 versuchte Heintz²⁾ die Darstellung des Oxyduls durch Erhitzen von basisch oxalsaurem Wismutoxyd bis auf 200° bei Luftabschluss. Es entwichen dabei Kohlensäure und wenig Kohlenoxyd. Der grauschwarze Rückstand, der noch Kohlensäure enthielt, war, wie Heintz schon richtig erkannte, ein Gemenge von Wismut mit kohlensaurem Wismutoxyd.

Der der Formel BiO (beziehungsweise $\text{Bi} + \text{Bi}_2\text{O}_3 = 3\text{BiO}$) entsprechende Wismutmetallgehalt erklärt sich nach der allgemeinen Regel, nach welcher (wenig mehr als) 3 Moleküle Oxalsäure beim Erhitzen 1 Molekül Wismutoxyd vollständig zu metallischem Wismut reduzieren.

Das niedrigere spezifische Gewicht ist schon oben erklärt.

Sein Hauptargument erblickt Tanatar in der Lösungswärme des Suboxydes. Diese beträgt bei Bildung von 2 Molekülen BiCl_3 (durch Lösen des BiO in zweifach normaler HCl) zirka 23,8 Kalorien, während die Lösungswärme von 1 Molekül Oxyd (Bi_2O_3 wasser- und kohlensäure-

¹⁾ Zeitschrift f. anorgan. Chemie **27**, 437 (1901).

²⁾ Poggendorff's Annalen **63**, 55 (1844), Diss. 12.

frei) 35,6 Kalorien beträgt. Die Bildungswärme von 3 Molekülen Suboxyd aus Wismutoxyd und Metall, $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi} = 3 \text{BiO}$, ist also gleich 11,8 Kalorien. — Der gleiche Fehler wie beim spezifischen Gewicht! Das Präparat enthält nicht Wismutoxyd, sondern hauptsächlich Hydroxyd und Karbonat. Das geht aus den Angaben von Herz und Guttmann und auch von Tanatar selbst hervor. Wir haben, da keine Angaben in der Literatur vorliegen, diese Lösungswärmen bestimmt und fanden folgendes. Die Lösungswärme des aus 1 Molekül Bi_2O_3 dargestellten Hydroxydes mit 4—10,7% Wassergehalt beträgt 33,47 bis zu 31,86 Kalorien (Mittel 32,78), während die Lösungswärme von 1 Molekül Oxyd (Bi_2O_3) zu 36,00—35,68 Kalorien gefunden wurde in guter Übereinstimmung mit Tanatar (35,63). Das aus 1 Molekül Bi_2O_3 hergestellte Karbonat $(\text{BiO})_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ aber zeigte die viel niedrigeren Lösungswärmen 14,34—14,56—14,23—14,15 Kalorien (Dissertation 58—60). Infolge der Anwesenheit von Karbonat, welches, wie schon Heintz wusste, in reichlicher Menge vorhanden ist, musste also die Lösungswärme bedeutend niedriger sein als in einem entsprechenden Gemenge mit wasser- und kohlensäurefreiem Oxyd. Bei 250—300° verschwinden Wasser und Kohlensäure gänzlich und damit verschwinden die charakteristischen, physikalisch-chemischen Eigenschaften ebenfalls vollständig. Der Schmelzpunkt des Wismuts hat mit dieser Erscheinung nichts zu tun.

Anschliessend daran möchten wir doch darauf hinweisen, dass auch die Existenz der Bismutsalze mehr als fragwürdig erscheint, dieselbe sogar oftmals von ihren eigenen Darstellern später angezweifelt wurde. Schneider war einer der ersten, der ein Bismutochlorid dargestellt haben will. Die Analyse Schneider's¹⁾ ergab folgende Zahlen:

Bi: Gef. 74,93; 74,38; 74,54 Ber. 74,8

Cl: < 23,74; 24,70 < 25,72.

Das Chlor stimmt also etwa auf 2, beziehungsweise 1% nicht.

Später beschäftigten sich W. Herz und A. Guttmann²⁾ mit der Darstellung der Bismutohalogenide und behaupteten die Existenz derselben auf Grund von Schmelzversuchen. B. E. Egging³⁾ kommt jedoch nach Prüfung dieser Arbeiten zu der Ansicht, dass keine derartigen Salze existieren.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie **67**, 36 (1856).

²⁾ Zeitschrift f. anorgan. Chemie **56**, 422 (1907).

³⁾ Zeitschrift f. physikal. Chemie **64**, 449.

Ferner will *Schneider* ein Bismutostannat¹⁾ und Bismutosulfuret²⁾ dargestellt haben. Dass er sich bezüglich des Bismutostannates in einem gewaltigen Irrtum befand, ist von uns bereits nachgewiesen worden, und unsere experimentellen Versuche sind von anderen Chemikern bestätigt worden. Das Bismutosulfuret wollen ebenfalls *Herz* und *Guttman*³⁾ erhalten haben. Sie schreiben: Wir haben für den Versuch, das Sulfür zu erhalten, die *Schneider'sche* Methode

benutzt. Der auf diese Weise erhaltene Körper entspricht nach ihren ersten Angaben der Formel BiS . Das Präparat ist schiefergrau und unterscheidet sich in seinem Aussehen deutlich von einem äquivalenten Gemenge von Wismutsulfid und Wismut, das stets schwarzbraun ist. Im Achatmörser gerieben, erscheint Metallglanz. Diese Erscheinung spricht ohne Zweifel nach unserer Ansicht doch mehr für eine metallische Beimengung. Das spezifische Gewicht beträgt bei Zimmertemperatur $7,6—7,8^0$. In diesem Falle kann man nach *Herz* und *Guttman* die Dichte nicht als ein Moment heranziehen, durch das man die chemische Verbindung BiS von einem Gemenge $1 \text{ Bi}_2\text{S}_3 + 1 \text{ Bi}$ unterscheiden kann, denn der für das Gemenge berechnete Wert des spezifischen Gewichtes entspricht etwa den obigen Zahlen. Wir glauben aber auch, schreiben genannte Autoren, eines besonderen Beweises dafür, dass der von uns hergestellte Körper das Sulfür vorstellt, nicht zu benötigen, da wir keinen Grund sehen, nach dem bei der Zersetzung des als einheitlich charakterisierten Oxyduls durch Schwefelwasserstoff ein Gemenge von gerade äquivalenten Verhältnissen Metall und Sulfid entstehen soll.

In einer späteren Mitteilung bemerken sie, dass die Frage nach der Existenz dieses Körpers in Übereinstimmung mit *Vanino* und *Treubert* zur Zeit als eine offene zu bezeichnen ist⁴⁾.

Soviel über die Salze des vermeintlichen Wismutoxyduls. Dass dasselbe zur Salzbildung so wenig Neigung zeigt, erscheint uns mehr als merkwürdig. Nicht minder merkwürdig dünkt es uns, dass gerade das starke Reduktionsmittel Zinnchlorür die Reduktion nur bis BiO gehen lassen soll, während die unterphosphorige Säure sowohl, als auch eine alkalische Formaldehydlösung quantitativ metallisches Wismut aus seinen Lösungen abscheidet. Letztere Methoden benutzt man bekanntlich zur quantitativen Bestimmung des Wismuts.

1) *Poggendorff's Annalen* 88, 61 ff. Diss. 31.

2) *Poggendorff's Annalen* 97, 480 (1856). Diss. 46.

3) *Zeitschrift f. anorgan. Chemie* 53, 71 (1907).

4) *Zeitschrift f. anorgan. Chemie* 56, 426 (1907).