scheinlichste ausgesprochen hatte ¹⁾). Sie zeigen zugleich, daß, in eben jenen Fällen, die dunklen Streifen im Spectrum (*defective lines*) nichts weiter sind als die nothwendige Folge eben dieser Farbenentstehung. An die Unzertrennlichkeit beider Verhältnisse: der Entstehung einer Farbe durch Interferenz, und der Anwesenheit von gesetzmäßig vertheilten schwarzen Streifen in dem Spectrum, welches deren Zerlegung giebt, hat bekanntlich noch in der letzten Zeit Hr. Wrede erinnert in seinem schönen Aufsatz in diesen Annalen, Bd. 33 S. 353. Er hat jedoch nicht versucht durch Messungen zu prüfen, ob die Vertheilung der, schon früher bekannten, Absorptionsstreifen wirklich dasjenige Gesetz befolge, welches, für den Fall der Entstehung durch Interferenz, aus einer sehr einfachen geometrischen Betrachtung als nothwendig einleuchtete.

VI. *Nachträgliche Bemerkungen über einige Verbindungen des Wismuths; von W. Heintz.*

In meiner »Untersuchung einiger Verbindungen des Wismuths« ²⁾ führte ich die Methode, welcher sich, nach der neusten Ausgabe von Berzelius's Lehrbuch der Chemie, Arppe bedient hat, um seine Wismuthsäure darzustellen, wie sie dort beschrieben ist, wörtlich an, weil ich zu demselben Zweck genau dieselbe Methode befolgt hatte, ohne jedoch die Erscheinungen beobachten zu können, welche dort angeführt sind, woraus ich den Schluß zu ziehen mich für berechtigt hielt, daß ir-

1) Daß man dabei die von ihm angenommenen *Anwendungslängen* in dasjenige umzusetzen hat, was sie ein für allemal in der Wellentheorie vertritt, ist in der That keine erwähnungswerthe Abänderung.

2) Diese Annalen, Bd. 63 S. 55

gend eine Verunreinigung der angewendeten Substanzen die Verschiedenheit der Erscheinungen bei Arppe's Versuchen veranlaßt haben müßte.

Dieser Schluß ist unrichtig. Jene Verschiedenheit beruht vielmehr auf einem geringen Unterschiede der Darstellungsmethoden.

Berzelius sagt nämlich nicht darin, daß das Chlorgas in die *kochende* concentrirte Kalilösung, in der Wismuthoxyd aufgeschwemmt ist, geleitet werden solle, während Hr. Arppe, der jetzt hier anwesend ist, mir erklärte, er habe nur in diesem Falle die rothe Verbindung erhalten. Hr. Arppe hatte die Güte mir selbst seinen Versuch mit meinen Materialien zu zeigen, von deren Reinheit ich mich schon früher überzeugt hatte. Er fiel ganz so aus, wie ihn Berzelius beschrieben hat, nur daß die über der rothen Verbindung stehende Kalilösung nicht roth gefärbt war, sondern schwach grünlich. Sie enthielt nur sehr geringe Mengen von Wismuth. Auch bei zwei späteren Versuchen, welche ich selbst anstellte, konnte ich keine Spur von rother Farbe an der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit bemerken.

Die von Hrn. Arppe in meiner Gegenwart dargestellte rothe Verbindung digerirte ich mehrfach mit Salpetersäure von 1,15 bis 1,20 spec. Gewicht, und wusch das Ungelöste mit der in meinem früheren Aufsätze genauer angeführten Vorsicht aus. Der Rückstand gab, bei 100° getrocknet, folgende Resultate.

1,8875 Grm. verloren durch Glühen in einem Strome von Kohlensäure-freier atmosphärischer Luft 0,0345 Grm. Wasser und 0,103 Grm. Sauerstoff, während 1,750 Grm. im Glasschiffchen zurückblieben. Dieser Rückstand enthielt noch etwas Kali, denn im Wasserstoff geglüht, gab er nur 0,189 Grm. Wasser, was 0,168 Grm. Sauerstoff entspricht. 1,750 Grm. Wismuthoxyd müßten aber 0,1773 Grm. Sauerstoff gegeben haben. Auch erhielt ich, als
ich

ich den Rückstand im Schiffchen in Salpetersäure auflöste, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak fällte, und den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag glühte und wog, nur 1,7235 Grm. Wismuthoxyd: es waren also $1,750 - 1,7235 = 0,0265$ Grm. Kali in der Verbindung noch enthalten gewesen. Die directe Bestimmung des Kalis war nicht ausführbar, weil es beim Glühen in Wasserstoff das Glasschiffchen angegriffen hatte.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung in Procenten ist also:

	Procent.
Wismuth	82,06
Sauerstoff	14,71
Kali	1,40
Wasser	1,83
	<hr/> 100.

Berechnet man hiernach die Zusammensetzung des Wismuthoxyds für sich in Procenten mit Weglassung des Kalis und des Wassers, so erhält man:

	Gefunden.	Berechnet.	
Wismuth	84,80	84,18	2 Bi
Sauerstoff	15,20	15,82	5 O
	<hr/> 100	<hr/> 100.	

Aus dieser Analyse folgt offenbar, dafs die nach Arppe's Methode dargestellte Wismuthverbindung jedenfalls mehr Sauerstoff enthält, als die, deren Analyse ich in meiner früheren Arbeit angeführt habe. Diese besteht nämlich aus:

Wismuth	86,93 Proc.	Bi
Sauerstoff	13,07 Proc.	2 O
	<hr/> 100.	

Auf der anderen Seite fehlen aber noch 0,62 Proc. Sauerstoff, um das Resultat der Analyse mit der Berech-

nung nach der Formel Bi genau übereinstimmend zu machen. Da ich deshalb vermuthete, durch das anhaltende Trocknen bei 100° möchte auch etwas Sauerstoff mit fortgegangen seyn, so analysirte ich eine andere Portion derselben Substanz noch einmal, ohne sie vorher einer Wärme von 100° auszusetzen. Ich unterliefs jedoch bei dieser Analyse, wie bei den folgenden, die Reduction des Wismuthoxyds, welches nach dem Glühen der Substanz im Luftstrome im Glasschiffchen zurückgeblieben war, weil dadurch die directe Bestimmung des Kalis unmöglich gemacht worden wäre. Statt dessen löste ich denselben in Salpetersäure auf, schlug das Wismuthoxyd mit kohlsaurem Ammoniak nieder, und bestimmte das in der abfiltrirten Flüssigkeit enthaltene Kali als schwefelsaures Salz.

Auf diese Weise erhielt ich aus 0,856 Grm. der Substanz 0,7315 Grm. Wismuthoxyd, 0,0443 Grm. Sauerstoff, 0,060 Grm. Wasser und 0,0194 Grm. Kali. Dieß entspricht folgender procentischen Zusammensetzung:

Wismuth	76,80
Sauerstoff	13,83
Kali	2,27
Wasser	7,01
	<hr/> 99,91.

Berechnet man hiernach die Zusammensetzung des Wismuthoxyds, das in dieser Verbindung enthalten ist, für sich, so erhält man:

	Gefunden.	Berechnet.	
Wismuth	84,74	84,18	2 Bi
Sauerstoff	15,26	15,82	5 O
	<hr/> 100	<hr/> 100	

Dieß stimmt mit der ersten Analyse vollkommen überein, so daß also durch Sauerstoffverlust beim Trocknen der Substanz die Differenz in der gefundenen und

berechneten Zusammensetzung derselben nicht erklärt werden kann.

Ich stellte daher die Verbindung auf dieselbe Weise nochmals dar, jedoch mit dem Unterschiede, daß ich die Digestion mit Salpetersäure sehr lange fortsetzte, in der Voraussetzung, daß dadurch mehr Wismuthoxyd ausgezogen würde. Die Analyse der so erhaltenen Wismuthsäure gab aber noch weniger Sauerstoff, als ich in den beiden vorigen erhielt.

2,8813 Grm. derselben bestanden aus 2,6315 Grm. Wismuthoxyd, 0,145 Grm. Sauerstoff, 0,0227 Grm. Kali und 0,0758 Grm. Wasser. Diefß giebt folgende procentische Zusammensetzung:

Wismuth	81,99
Sauerstoff	14,27
Kali	0,79
Wasser	2,63
	<hr/>
	99,68.

Wird hieraus die Zusammensetzung der in der Verbindung vorhanden gewesenen Wismuthsäure berechnet, so findet man:

	Gefunden.	Berechnet.	
Wismuth	85,18	84,18	2 Bi
Sauerstoff	14,82	15,82	5 O
	<hr/>	<hr/>	
	100.	100.	

Da ich so durch anhaltende Digestion mit Salpetersäure das Entgegengesetzte von dem bewirkt hatte, was ich bewirken wollte, so hoffte ich durch Untersuchung des noch gar nicht mit Salpetersäure behandelten dunkelrothen Pulvers zu einem besseren Resultate zu gelangen. Ich stellte dasselbe daher mit der Vorsicht dar, daß ich das Hindurchleiten eines schnellen Stroms von Chlorgas durch das Gemisch von Kalihydrat und Wismuthoxyd sehr lange fortsetzte, weshalb ich auch eine

sehr große Quantität Kali zu dem Versuche anwenden mußte.

0,9025 Grm. der bei 100° getrockneten, mit Salpetersäure nicht behandelten Substanz gaben bei der Untersuchung 0,719 Grm. Wismuthoxyd, 0,0122 Grm. Sauerstoff, 0,1168 Grm. Kali und 0,021 Grm. Wasser. Diefs beträgt in Procenten:

Wismuth	71,59
Sauerstoff	12,75
Kali	12,94
Wasser	2,33
	<hr/> 99,61.

Berechnet man sonach die Zusammensetzung der Wismuthsäure, welche in dieser Verbindung vorhanden war, so erhält man:

	Gefunden.	Berechnet.	
Wismuth	84,88	84,18	2 Bi
Sauerstoff	15,12	15,82	5 O
	<hr/> 100	<hr/> 100.	

Auch auf diese Weise ist es mir also nicht gelungen eine Wismuthsäure darzustellen, deren Analyse Zahlen lieferte, die mit der nach der Formel berechneten genau übereinstimmten. Dennoch scheint mir dieselbe dadurch bestätigt zu werden, da wohl nichts wahrscheinlicher ist, als daß eine geringe Menge Wismuthoxyd oder im Allgemeinen von einer niedrigeren Oxydationsstufe des Wismuths dem wismuthsauren Kali beigemengt gewesen seyn möchte.

Folgende Betrachtung bestätigt diefs. Der Sauerstoffgehalt des Kalis verhält sich nach der Analyse in dieser Verbindung zu dem des Wassers ziemlich genau wie 1 : 1. In der gefundenen Quantität Kali sind 2,19, im Wasser 2,07 Sauerstoff enthalten. Nimmt man nun an, ein Atom Kali sey in der analysirten Substanz mit

einem Atom Wasser und einem Atom Wismuthsäure =Bi vereinigt, und berechnet man danach die Quantität derselben, so findet man 69,34 dieser Verbindung, welche aus 10,97 Sauerstoff und 58,37 Wismuth bestehen würde. Gefunden war aber 12,75 Sauerstoff und 71,59 Wismuth. Es bleiben also noch 1,78 Sauerstoff und 13,22 Wismuth übrig, welche nicht in Verbindung mit dem Kali und Wasser gewesen seyn konnten. 13,22 Wismuth würden aber 1,49 Sauerstoff aufnehmen, um Wismuthoxyd zu bilden, also nur um 0,29 weniger, als die Rechnung ergeben hat. Es scheint also daraus hervorzugehen, daß die analysirte Substanz in der That eine Mischung von Wismuthoxyd =Bi und wasserhaltigem wismuthsauren Kali =Bi K + H sey.

Wenn ich auch auf diese Rechnung nicht großen Werth legen will, so scheint mir doch mit Bestimmtheit aus der Analyse hervorzugehen, daß der Name Säure dieser Oxydationsstufe des Wismuths mit Recht ertheilt wird, da sie eine so bedeutende Menge Kali zu binden im Stande ist. Ob aber wirklich die rothe Substanz ein Gemenge von Wismuthoxyd und wasserhaltigem wismuthsauren Kali ist, das kann erst dann als bewiesen betrachtet werden, wenn es gelungen seyn wird, die Verbindung frei von Wismuthoxyd darzustellen.

Ich kann jedoch nicht unterlassen bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam zu machen, wie groß die Analogie ist, welche, nach Arppe's und meinen Versuchen, zwischen den Verbindungen des Wismuths und denen des Antimons stattfindet. Von beiden Metallen kennen wir keine niedrigere Oxydationsstufe, als die des Oxyds =R darstellen. Die große Aehnlichkeit vieler entsprechenden Verbindungen dieser Oxyde mit Säuren ist allgemein bekannt. Ferner bilden beide Metalle ein Oxyd, das auf ein Atom Metall zwei Atome Sauerstoff enthält. Diese Verbindungen haben beide die Eigenschaft, sich

mit Kali zu unlöslichen Körpern zu vereinigen, ohne daß man daraus den Schluß ziehen könnte, daß sie eigenthümliche Säuren seyen. Man kann sie wenigstens auch als Verbindungen der folgenden Säure mit dem Oxyde betrachten. Endlich bilden beide eine wahre Säure, die auf zwei Atome Metall fünf Atome Sauerstoff enthält und in Wasser unlöslich ist.

Wie nothwendig es ist, eine sehr concentrirte Kalilösung zur Erzeugung der Wismuthsäure anzuwenden, zeigte mir ein allein um deswillen verunglückter Versuch sie darzustellen. Eine nur um Weniges vermehrte Verdünnung derselben hatte zur Folge, daß das Wismuthoxyd durch Chlorgas nicht in ein rothes, sondern in ein fast schwarzes Pulver verwandelt wurde. Als darauf der ausgewaschene Niederschlag mit Salpetersäure mehrfach digerirt wurde, nahm er die braune Farbe an, welche dem Wismuthsuperoxyd eigen ist. Es schien mir daher wohl der Mühe werth zu seyn, zu untersuchen, ob dieser Niederschlag nicht in der That Wismuthsuperoxyd sey.

Aus 1,233 Grm. dieser Substanz erhielt ich 1,147 Grm. Wismuthoxyd, 0,0443 Grm. Sauerstoff, 0,025 Grm. Kali und 0,0192 Grm. Wasser. Dieß giebt in Procenten:

Wismuth	83,60
Sauerstoff	13,03
Kali	2,03
Wasser	1,56
	<hr/>
	100,22.

Berechnet man hiernach die Zusammensetzung des in der Verbindung enthaltenen Oxyds des Wismuths mit Weglassung des Kalis und des Wassers, so findet man:

	Gefunden.	Berechnet.	
Wismuth	86,52	86,93	Bi
Sauerstoff	13,48	13,07	2O
	<hr/>	<hr/>	
	100	100.	

Es geht hieraus hervor, daß in der That auch auf diese Weise dasselbe Wismuthsuperoxyd erhalten wird, welches ich früher durch Einwirkung von Chlor auf ein Gemenge von Wismuthoxyd und warmer, höchst concentrirter Kalilösung, und nachherige Digestion des ausgewaschenen Niederschlags mit Salpetersäure dargestellt habe. Die Zusammensetzung des in dem vorliegenden Falle vor der Digestion mit Salpetersäure erhaltenen schwarzen Pulvers habe ich nicht ermittelt. Wahrscheinlich ist es eine Verbindung von Wismuthsuperoxyd mit Kali in einem anderen Verhältniß, als dasjenige, welches dem in meiner früheren Abhandlung über diesen Gegenstand besprochenen Wismuthsuperoxyd-Kali entspricht.

Da ich weiß, daß Hr. Arppe im Laboratorium des Hrn. Geh. Raths Mitscherlich mit weiterem Verfolg seiner Arbeit über die Verbindungen des Wismuths beschäftigt ist, andererseits aber meine Zeit durch verschiedene Arbeiten aus dem Gebiete der organischen Chemie in Anspruch genommen ist, so überlasse ich gern jenem talentvollen Chemiker dieses nicht uninteressante Feld zur Untersuchung. Ich habe nur noch einige Versuche kinzuzufügen, die ich zur Darstellung eines Wismuthoxyduls angestellt habe.

Ich hoffte nämlich, daß das phosphorsaure Wismuthoxyd durch reducirende Mittel nur so weit von Sauerstoff befreit werden würde, daß daraus ein phosphorsaures Wismuthoxydul sich erzeugte. Wenn auch in Beziehung darauf die folgenden Versuche verneinend antworteten, so kann ich doch nicht unterlassen ihre Resultate hier anzuführen.

Das zu den Versuchen angewendete phosphorsaure Wismuthoxyd wurde durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in Salpetersäure mit phosphorsaurem Natron dargestellt. Da es in Salpetersäure nur sehr schwer sich auflöst, so erhält man es durch

Auswaschen mit nach und nach immer verdünnterer Salpetersäure leicht rein. Es ist ein weißes krystallinisches Pulver, das, über einer Berzelius'schen Lampe erhitzt, nur Spuren von Wasser abgiebt, und dabei nicht schmilzt.

Wird es in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, so reducirt sich sowohl das Wismuthoxyd als die Phosphorsäure; es entsteht Phosphorwismuth, das aber wiederum bei der angewendeten Hitze den Phosphor zum Theil fahren läßt. Es bleibt also ein phosphorhaltiges Wismuth zurück, während Wasser und Phosphor sich verflüchtigen.

Ganz anders verhält sich das Kohlenoxydgas. In einem aus Oxalsäure und Schwefelsäure erzeugten Gemisch desselben mit Kohlensäure konnte bei der Hitze, welche ein Glasrohr aushält, keine Veränderung an diesem Salze bemerkt werden. Es zeigt sich also auch hier, daß dieses Gas weit schwächer reducirend wirkt, als Wasserstoffgas.

Schmilzt man Wismuthoxyd mit Phosphorsalz zusammen, und erhitzt die Masse im Wasserstoffstrom, so wird gleichfalls metallisches Wismuth ausgeschieden. Im Kohlenoxydgase dagegen konnte ich keine deutliche Reduction des Oxyds hervorbringen; das Platinschiffchen, in welchem die geschmolzene Masse sich befand, zeigte nur an einigen Stellen dunklere Flecke, als wenn hier eine Legirung von Platin mit Wismuth entstanden wäre. Wurde die geschmolzene Masse mit Wasser ausgekocht und der unlösliche Rückstand abfiltrirt und ausgewaschen, so blieb ein weißes pulvriges phosphorsaures Wismuthoxyd zurück, das mit dem durch phosphorsaures Natron gefällten in seinen Eigenschaften übereinstimmte, nur war es vor dem Löthrobre schmelzbar, was das auf nassem Wege bereitete nicht ist.

Endlich habe ich noch die Analyse des auf nassem Wege dargestellten Wismuthoxyds anzuführen.

0,7153 Grm. des geglühten Salzes wurden in Salz-

säure worin es weit leichter löslich ist, als in Salpetersäure, aufgelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoffgas gefällt, und auf die gewöhnliche Weise das Wismuthoxyd bestimmt. Ich erhielt 0,549 Grm. Aus der vom Schwefelwismuth abfiltrirten Flüssigkeit suchte ich die Phosphorsäure nach der Berthier'schen Methode mittelst Eisen zu bestimmen: allein obgleich ich auf eine Menge von 0,1663 Grm. Phosphorsäure, die höchstens vorhanden seyn konnten, fast 0,5 Grm. Eisen anwendete, so enthielt doch die von dem Phosphorsäure enthaltenden Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit noch ziemlich viel von dieser Säure, woraus hervorgeht, daß man nach dieser Methode nicht ein genaues Resultat zu erhalten hoffen darf. Berechnet man aber die Phosphorsäure nach Bestimmung des Wismuthoxyds aus dem Verlust, so erhält man folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.	Berechnet.	
Wismuthoxyd	76,75	76,84	Bi
Phosphorsäure	23,25	23,16	P
	<hr/> 100	<hr/> 100.	

Um aber die Phosphorsäure auch direct zu bestimmen, analysirte ich eine neu dargestellte Probe des Salzes auf die Weise, daß ich nach Abscheidung des Wismuthoxyds die Phosphorsäure mit Chlorcalcium und Ammoniak bei möglichstem Abschlufs der Luft fällte. Der so erhaltene phosphorsaure Kalk wurde geglüht und gewogen, dann in Salzsäure wieder aufgelöst, wobei keine Spur von Kohlensäure sich entwickelte, und mit Schwefelsäure und Alkohol der Kalk niedergeschlagen und bestimmt. Ich fand also die Menge der Phosphorsäure dadurch, daß ich die so gefundene Quantität Kalkerde von der des phosphorsauren Kalks abzog.

Aus 0,7215 Grm. des geglühten Salzes erhielt ich 0,552 Grm. Wismuthoxyd und 0,364 Grm. phosphorsauren Kalk, der, wie oben erwähnt, behandelt, 0,4755

Grm. schwefelsaure Kalkerde lieferte. Es waren also 0,1665 Grm. Phosphorsäure in der Verbindung gewesen. Diefs entspricht folgender Zusammensetzung:

	Gefunden.	Berechnet.	
Wismuthoxyd	76,51	76,84	$\ddot{\text{Bi}}$
Phosphorsäure	23,08	23,16	$\ddot{\text{P}}$
	<u>99,59</u>	<u>100.</u>	

Die Formel für diese Verbindung ist also:

Berlin, den 19. December 1844.

VII. *Ueber das Terpentinsölhydrat;* *von C. Rammelsberg.*

Blanchet und Sell ¹⁾ haben diese Substanz zuerst untersucht, und darin gefunden:

Kohlenstoff	70,91
Wasserstoff	12,05
Sauerstoff	17,04
	<u>100.</u>

woraus sie die Formel $\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{O}^2$ oder $\text{C}^{10}\text{H}^{16}+2\text{H}^2\text{O}$ ableiteten.

Dumas und Peligot ²⁾ erwähnten später eines krystallisirten Hydrates des Terpentinsöls, dessen Zusammensetzung war:

Kohlenstoff	63,8
Wasserstoff	11,4
Sauerstoff	24,8
	<u>100</u>

1) *Annalen der Pharm.* Bd. 6, S. 267.

2) *Annal. Chim. Phys. T. LVII* p. 334.