Über die Peroxyde des Wismuts.

Erste Mitteilung:

Die Oxydation von Wismutverbindungen durch gasförmiges Chlor bei Gegenwart von Kalilauge, die sogen. „Wismutsäure“ und das sogen. „Wismuttetroxyddihydrat“.

Von

A. GUTBIER und R. BÜNZ.

Einleitung.

Obwohl die Metallnatur des Wismuts sich deutlich in dem basischen Hydroxyde BiO(OH) und in der Nichtexistenz einer flüchtigen Wasserstoffverbindung äußert, sind einzelnen Sauerstoffverbindungen, in denen das Wismut als fünfwertiges Element auftreten soll, saure Eigenschaften zuerkannt worden.

Bisher kann aber aus keiner Arbeit geschlossen werden, daß wohldefinierte Salze einer gut charakterisierten Säure des Wismuts existieren; zwar hat man in neuerer Zeit ein unlösliches Natrium- und ein ebenso unlösliches Kaliumsalz einer als „Wismutsäure“ aufgefaßten unlöslichen Verbindung beschrieben: aber sämtliche Resultate älterer Forschungen stehen zu diesen Angaben im schroffsten Gegensatze, wie denn überhaupt die Untersuchungsergebnisse der einzelnen Autoren leider einen sehr großen Mangel an Übereinstimmung zeigen.

Fast jeder Forscher, welcher bisher über die Wismutperoxyde gearbeitet hat, hat mindestens über eine neue „Verbindung“ berichtet, und so sind neben den, den Stickstoffsauerstoffverbindungen N_2O_5 und N_2O_4 analogen Oxyden Bi_2O_5 und Bi_2O_4 die manigfaltigsten Zwischenglieder und Hydrate wie Bi_4O_7 , Bi_4O_9 , $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ usw. beschrieben worden.

Allgemeiner Teil.¹

Ein charakteristisches Erfordernis für die Bildung von Wismutperoxyden ist die Anwesenheit von Alkali;² die Konzentration der Lauge spielt eine wichtige Rolle und auch die Natur des Alkalis ist von Einfluß, denn bei der Verwendung des gleichen Oxydationsmittels erhielten wir mit den verschiedenen Alkalien verschiedene Oxydationsprodukte, während verschiedene Oxydationsmittel mit dem gleichen Alkali ziemlich gleiche Präparate lieferten.

Alle unsere Versuche zeigen, daß nur mit Kaliumhydroxyd Produkte entstehen, aus denen mit konzentrierter Salpetersäure gelb bis rot gefärbte Präparate zu isolieren sind, unter denen sich die sogen. „Wismutsäure“ befinden müßte, und daß dieses Verhalten der Wismutperoxyde gegen konzentrierte Salpetersäure als Kriterium für die Höhe der Oxydation anzusehen ist: wir konnten direkt nachweisen, daß diejenigen Produkte den größten Gehalt an aktiven Sauerstoff besaßen, welche mit Salpetersäure die größte Menge des rotgefärbten Peroxyds lieferten.

Derartig höchstoxydierte Produkte lassen sich nun zunächst durch Behandlung von Wismutverbindungen mit gasförmigem Chlor bei Gegenwart von Kalilauge gewinnen.

Da eine derartige Oxydation sehr mannigfaltig gestaltet werden kann, ist es nicht verwunderlich, daß die einfache von JACQUELIN³ zu diesem Zwecke gegebene Vorschrift von den einzelnen Forschern mit so wechselnden Resultaten angewandt worden ist.

DEICHLER⁴ hat bereits versucht, diese Unterschiede zu ergründen und besonders die Konzentration und Menge des Kaliumhydroxyds für wichtig gehalten; aus der von ihm aufgestellten Tabelle ist folgendes zu entnehmen:

1. Bei gewöhnlicher Temperatur wird Wismutoxyd durch Chlor und Kalilauge vom spez. Gew. 1.05—1.5 nicht verändert.

¹ Betr. Literaturübersicht und aller Einzelheiten verweise ich auf die Dissertation von R. BÜNZ, die Interessenten gern zur Verfügung steht.

A. GUTBIER.

² Zwar hat MAILFERT, *Compt. rend.* 1882, 863, bei der Einwirkung von Ozon auf Wismutoxyd die Bildung eines Peroxyds beobachtet und ebenso entsteht ein solches, wie wir später zeigen werden, in geringer Menge bei der Elektrolyse von Wismutnitratlösungen, bei allen anderen Methoden ist aber Alkali nicht zu entbehren.

³ *Ann. chim. phys.* 66, 113.

⁴ *Z. anorg. Chem.* 20, 102.

2. Bei 95—100° entstehen bei dem Verhältnis $\text{KOH}:\text{Bi}_2\text{O}_3 = 10\text{—}20:1$ und bei Verwendung von Kalilauge bis zum spez. Gew. 1.35 Gemenge von „ Bi_2O_4 “ und Bi_2O_3 ; verdünnte heiße Salpetersäure verwandelt das Gemenge in „ Bi_2O_4 “, dessen Ausbeute mit dem Überschufs und der Konzentration der Lauge zunimmt.

3. Benutzt man Kalilauge vom spez. Gew. 1.35—1.38, so werden bei dem Verhältnis $\text{KOH}:\text{Bi}_2\text{O}_3 = 10\text{—}20:1$ bei 100—110° Gemenge von „ KBiO_3 “, „ Bi_2O_4 “ und Bi_2O_3 gebildet; aus diesen bildet heiße verdünnte Salpetersäure Gemenge von „ Bi_2O_4 “ und „ $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ “, heiße konzentrierte Salpetersäure dagegen in ganz geringer Ausbeute „ $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ “.

4. Bei dem Verhältnis $\text{KOH}:\text{Bi}_2\text{O}_3 = 20\text{—}30:1$, Kalilauge vom spez. Gew. 1.39—1.5 und bei 110—120° entstehen Gemenge von „ KBiO_3 “, niederen Oxyden und Wasser, in denen die Ausbeute an „ KBiO_3 “ mit dem Überschufs und der Konzentration der Lauge zunimmt; aus diesem Gemenge bildet heiße, verdünnte Salpetersäure unhomogene Gemische von „ Bi_2O_4 “, „ HBiO_3 “, „ KBiO_3 “ usw., heiße konzentrierte Salpetersäure bei kurzer Einwirkung „ HBiO_3 “ bei längerer „ $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ “.

5. Gemenge von „ KBiO_3 “ und kalihaltigen niederen Oxyden, aus denen durch verdünnte, heiße Salpetersäure unhomogene Gemische, durch konzentrierte heiße Salpetersäure aber Gemische von „ HBiO_3 “, deren Ausbeute mit der Konzentration der Lauge abnimmt und „ $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ “ entstehen, bilden sich bei 120—125°, einem Verhältnis $\text{KOH}:\text{Bi}_2\text{O}_3 = 10\text{—}30:1$ und bei Verwendung von Kalilauge vom spez. Gew. 1.52—1.62.

Abgesehen davon, dafs DEICHLER den ersten Punkt durch einen eigenen Versuch¹ widerlegt hat, und dafs wir uns mit den willkürlichen Formeln nicht einverstanden erklären können, ist nicht zu bestreiten, dafs er, soweit die direkt entstehenden Mengen in Betracht kommen, den Verhältnissen bis zu einem gewissen Grade gerecht wird; dafs aber die Grenzen von ihm viel zu eng gezogen sind, wird sich aus unseren Untersuchungen ergeben. Hier mögen nur noch zwei Tatsachen angeführt werden.

Wir erhielten z. B. bei der Einwirkung von heißer, konzentrierter Salpetersäure sehr wohl bei einem ursprünglichen Verhältnisse $\text{KOH}:\text{Bi}_2\text{O}_3 = 3:1$ und mit Kalilauge vom spez. Gew. 1.38 Produkte, für deren Darstellung DEICHLER Kalilauge vom spez. Gew. 1.4 und

¹ Z. anorg. Chem. 20, 94.

das Verhältnis $\text{KOH}:\text{Bi}_2\text{O}_3 = 20-30:1$ verlangt. Unser Präparat enthielt 4.28 % O, 90.27 % Bi_2O_3 und 4.99 % H_2O , während nach DEICHLER höchstens „ $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ “ mit 3.1 % O, 89.9 % Bi_2O_3 und 7.0 % H_2O hätte vorliegen dürfen. Und ebenso erhielten wir bei den Versuchen, nach MUIR¹ „ Bi_2O_4 “ darzustellen, mit Kalilauge vom spez. Gew. 1.35 keine Reaktionsprodukte, die, wie es nach DEICHLER möglich sein mußte, durch Wasser von Kalium hätten befreit werden können.

So müssen denn die Gründe für derartige abweichende Resultate noch in anderen Faktoren gesucht werden.²

Zunächst verdient das Ausgangsmaterial Beachtung; abgesehen davon, daß natürlich nur chemisch reine Wismutverbindungen verwendet werden dürfen, ist es durchaus nicht gleichgültig, ob man als Ausgangsmaterial Wismutoxyd, basisches Wismuthydroxyd, Wismutoxychlorid usw. benützt. Zwar sollen nach den Angaben älterer Forscher, wie STROMEYER³, JACQUELIN⁴, H. ROSE⁵ u. a. sämtliche Wismutsalze beim Kochen mit starken Alkalilaugen Oxyd liefern, doch erhält man niemals gleiche Reaktionsprodukte, wenn man Wismutoxyd selbst benützt oder dieses erst im Verlaufe der Reaktion bildet; ohne Zweifel ist das frisch gefällte, feuchte, basische Wismuthydroxyd für die Darstellung der Wismutperoxyde am meisten geeignet.⁶

¹ *Chem. Soc. Journ.* **39**, 21 und **51**, 77.

² Die von DEICHLER, l. c. S. 103, aufgestellte Forderung: „Es ist eben zur Erzielung gleichmäßiger Produkte eine peinlich genaue Angabe und Einhaltung der Versuchsbedingungen unumgänglich“ ist einfach unausführbar! Man hat sich immer zu vergegenwärtigen, daß man es hier doch nicht mit einem fertig gebildetem Oxydationsmittel zu tun hat; durch die im statu nascendi reagierenden Sauerstoffverbindungen des Chlors werden zwar einzelne, für die Bildung der Wismutperoxyde einflußreiche Faktoren sehr viel wirksamer gestaltet, dadurch aber gleichzeitig für den Experimentator vollständig unkontrollierbar.

Daß unter den herrschenden Verhältnissen das Chlor je nach Menge und Geschwindigkeit des Gasstromes und je nach der Temperatur verschieden auf die Suspension einwirken kann, und daß Veränderungen in der Konzentration der Kalilauge während der Oxydation absolut nicht zu vermeiden sind, dürfte ohne weiteres einleuchten; wenn nun aber nach DEICHLERs übrigen Angaben, die wir z. T. bestätigen können, eine Veränderung im Gehalt der Lauge um 4 % bereits ganz verschiedene Produkte liefert, so muß die Möglichkeit, direkt gleichmäßige Oxydationsprodukte zu erhalten, schon hiernach ausgeschlossen sein.

³ *Pogg. Ann.* **26**, 553.

⁴ *Ann. chim. phys.* **66**, 133.

⁵ Vergl. GMELIN-KRAUT, II. 2, S. 999.

⁶ Der Vorteil, in dem feinst angeschlammten Produkte ein für die Oxy-

Ferner ist ein von früheren Forschern stark vernachlässigter Punkt, die Art der Suspension von Einfluß: die Schwierigkeit, das suspendierte Produkt vollständig zu oxydieren, hatte man wohl erkannt, aber nicht durch Wahl eines geeigneten, feinverteilten Ausgangsmateriales, sondern entweder durch wiederholte Oxydation, oder durch Herauslösen des nicht angegriffenen Ausgangsmateriales zu überwinden gesucht.¹

Wir haben außer mit frisch gefälltem, basischen Wismuthhydroxyd sehr schön gefärbte und wenigstens auch einigermaßen homogene Produkte erhalten, als wir unter Einleiten von Chlor tropfenweise in siedende Kalilauge vom spez. Gew. 1.4 eine Lösung von reinem Wismut in der gerade notwendigen Menge Salpetersäure gaben und durch lebhaftes Umrühren die denkbar beste Verteilung erzielten.

Bei Ausführung einer derartigen Oxydation erhält man, selbst bei Einhaltung gleicher Bedingungen, stets ungleichmäßig gefärbte und verschieden zusammengesetzte Produkte, die sich durch Auswaschen wohl vom Chlor, aber niemals quantitativ vom Kalium befreien lassen; das Waschwasser reagiert noch nach wochenlangem Auswaschen alkalisch!

Bei Verwendung von Kalilauge bis zum spez. Gew. 1.3 in sehr großem Überschusse wurden braun gefärbte Produkte mit sehr geringem Gehalte an aktivem Sauerstoff gewonnen; sie waren in heißer konzentrierter Salpetersäure glatt löslich. (Versuch 18—22).

Wurde Kalilauge vom spez. Gew. 1.38 angewandt — Verhältnis $\text{KOH}:\text{Bi}_2\text{O}_3 = 3.3:1$ — so erhielten wir durchschnittlich dunkelrotbraun gefärbte Gemenge von etwas höherem, aber wechselnden Sauerstoffgehalt; aus ihnen entstanden unter Einwirkung von heißer konzentrierter Salpetersäure gelb- bis rotgefärbte Produkte in wechselnder Ausbeute (Versuch 1 bis 11).

Bei einem spez. Gew. der Lauge von 1.4 und dem Verhältnis $\text{KOH}:\text{Bi}_2\text{O}_3 = 20:1$ wurden schön dunkelrot gefärbte Gemenge mit ziemlich hohem Gehalt an aktivem Sauerstoff gewonnen, welche

dation in Suspension außerordentlich geeignetes Ausgangsmaterial zu besitzen, ist gar nicht hoch genug anzuschlagen, wenngleich die Mengenverhältnisse mit der uns wünschenswert erschienenen Genauigkeit nicht bestimmt werden können.

¹ LORCH, Inaug.-Dissertation, München 1893 und HOFMANN, *Lieb. Ann.* 223, 110, führen die Oxydation dreimal nacheinander aus, und MUIR, *Chem. Soc. Journ.* 51, 77; sowie SCHRADER, Inaug.-Dissertation, Göttingen 1861, schlagen für das Herauslösen des unveränderten Wismutoxyds Salpetersäure von verschiedener Konzentration, bezw. Essigsäure vor.

bei der Behandlung mit Wasser insofern eine merkwürdige Zersetzung erlitten, als plötzlich unter geringer Sauerstoffentwicklung ein gelbfärbtes, sehr feines Pulver durch das Filter ging; die Präparate lieferten mit heifser konzentrierte Salpetersäure rotgefärbte Reaktionsprodukte. (Versuch 12—15.)

Als nun schliesslich in siedende Kalilauge vom spez. Gew. 1.4 unter Einleitung von Chlor eine salpetersaure Wismutlösung tropfenweise gegeben wurde — Verhältnis $\text{KOH}:\text{Bi} = 60:1$, resp. $\text{KOH}:\text{Bi}_2\text{O}_3 = 60:1$ — wurden scharlachrotgefärbte Oxydationsprodukte von hohem Sauerstoffgehalte gewonnen; aus ihnen isolierte heifse Salpetersäure in guter Ausbeute rotgefärbte Peroxyde. (Versuch 16 und 17.)

Somit waren die bei den Versuchen 18—22 erhaltenen, gleichmäfsig dunkelbraun gefärbten Präparate durch ihre Löslichkeit in Salpetersäure scharf von den mit der sog. „Wismutsäure“ im Zusammenhang stehenden Substanzen unterschieden, welche mit heifser, konzentrierter Salpetersäure sämtlich diese sogen. „Säure“ in Gestalt eines rotgefärbten, schwerlöslichen Pulvers liefern müfsen!

Aus den Versuchen folgt ferner, dafs im Gegensatz zu DEICHLERS Ansicht für die Bildung der höchstoxydierten Produkte lediglich die Konzentration der Lauge maafsgebend ist, während das Mengenverhältnis zwischen Kalilauge und Wismutverbindung für die Ausbeute von Bedeutung ist, so dafs ein grofser Überschufs von Kalilauge nur erwünscht sein kann!

Andererseits mufs DEICHLER unbedingt darin zugestimmt werden, dafs es auf diesem Wege unmöglich ist, direkt zu homogenen Produkten zu gelangen; wenn er aber trotzdem der Meinung ist,¹ dafs die Gemenge das „Kaliumsalz der Wismutsäure KBiO_3 “ enthalten, so sind seine Gründe für diese Annahme u. E. sehr wenig stichhaltig.²

Die meisten älteren Forscher haben überhaupt gar nicht daran gedacht, Substanzen mit konstantem Kaliumgehalt darstellen zu können, sondern waren lediglich auf die quantitative Entfernung des Kaliums bedacht, um so mehr, als sie wismutoxydfreie Produkte

¹ *Z. anorg. Chem.* 20, 102.

² Gelegentlich der Besprechung des DEICHLERSchen „Kaliumwismutats“ werden wir näher auf die Unmöglichkeit der Existenz dieser „Verbindung“ eingehen; wir verweisen daher auf unsere spätere Abhandlung und möchten hier nur daran erinnern, dafs die Schwierigkeit, mit der sich das Kalium entfernen läfst, in Hinblick auf analoge Erscheinungen aus der analytischen Praxis durchaus nicht so außergewöhnlich ist.

erhalten zu haben vermeinten; sie hofften also, durch Auswaschen zu einheitlichen Präparaten zu gelangen, die einen der Fünfwertigkeit des Wismuts entsprechenden Sauerstoffgehalt besäßen. Nun haben aber schon LORCH¹ und DEICHLER² gezeigt — und unsere Untersuchungen bestätigen es — daß in keinem Falle bei dieser Art der Oxydation wismutfreie Produkte entstehen und daß somit eine Reinigung nicht entbehrt werden kann; andererseits wird durch Behandeln mit Wasser das Kalium nicht eher entfernt, als bis sich eine derartige Menge von Zersetzungsprodukten aus den Peroxyden gebildet hat, daß von fünfwertigem Wismut in Verbindung mit Sauerstoff nicht mehr die Rede sein kann!

Unter diesen Verhältnissen suchte man nach einem anderen Mittel, um aus den Gemengen zu homogenen Substanzen zu gelangen und glaubte in der Salpetersäure ein Reagens gefunden zu haben, welches den Wünschen in weitgehendem Maße gerecht zu werden schien.

Der aus den höchstoxydierten, kaliumhaltigen Gemengen durch heifse, konzentrierte Salpetersäure entstehende, scharlachrotgefärbte Körper soll nach MUIR³, ARPPE⁴, C. HOFMANN⁵, A. HILGER und VAN SCHERPENBERG⁶ die freie „Wismutsäure $\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder HBiO_3 “ und auch DEICHLER⁷ schließt sich der Annahme an, daß das „Hydrat des Wismutpentoxyds“, das frei vom „Dihydrat des Wismuttetroxyds niemals erhalten werden konnte, vorliege.“⁸

Da man nach DEICHLER⁹ leider nur „empirisch und durch Übung“ erreichen kann, daß das Reaktionsprodukt „Wismutsäure“ darstellt, haben wir uns die erdenklichste Mühe gegeben, um aus den nach Versuchen 12—17 immer wieder neu gewonnenen, hochoxydierten Präparaten die „Wismutsäure“ zu isolieren;¹⁰ aus den

¹ l. c.

² l. c.

³ *Chem. Soc. Journ.* **39**, 22.

⁴ *Pogg. Ann.* **64**, 237.

⁵ *Lieb. Ann.* **223**, 110.

⁶ Mitteilungen 1889, II, S. 4 u. 7.

⁷ l. c. S. 99 u. 107.

⁸ Vergl. dagegen R. F. WEINLAND u. O. LAUENSTEIN, *Z. anorg. Chem.* **20**, 49.

⁹ l. c. S. 108.

¹⁰ Während der Einwirkung der Salpetersäure findet Sauerstoffentwicklung statt und diese führt, wie schon LORCH richtig vermutet hat, zu den erhaltenen sauerstoffärmeren Produkten; DEICHLERS Ansicht, daß der Sauerstoff von dem Teil der Substanz, der sich unter Sauerstoffabgabe zersetzt, dabei aber in Lösung geht, herrühre kann unmöglich geteilt werden.

unter Nr. 23—32 mitgeteilten Resultaten, die nur einen Teil von ausgeführten Analysen umfassen, geht hervor, daß es uns nicht gelungen ist, diese „Verbindung“ zu erhalten, trotzdem wir auch besondere Sorgfalt auf das Auswaschen verwandten.

Während sich für „ $\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ “ resp. „ HBiO_3 “ 6.2 % O, 90.2 % Bi_2O_3 und 3.5 % H_2O berechnen, fanden wir 4.02—4.57 % O, 89.92 bis 91.40 % Bi_2O_3 und 3.00—4.99 % H_2O , ohne daß wir, wie es bei Analysen dieser Art wohl möglich sein müßte, trotz aller angewandten Sorgfalt zu einem, auf 100 % annähernd stimmenden Resultate gelangt wären; die Summe der Prozente schwankte zwischen 98.13 und 99.54 %.

Diese auffallenden Differenzen fanden ihre Erklärung, als wir Glühproben der Produkte ausführten, und zu unserem Erstaunen fanden, daß das Glühprodukt an Wasser alkalische Reaktion abgab!

Sofort angestellte Versuche ergaben, daß eine derartige Reaktion bei reinstem, von Atomgewichtsbestimmungen herrührenden Wismutoxyd niemals erhalten wird; sie konnte also nur auf eine Verunreinigung unserer Präparate durch Kaliumnitrat zurückzuführen sein, welches sich in der Glühhitze zu Kaliumnitrit zersetzt hatte, das nun dem Wasser alkalische Reaktion erteilte.

Und tatsächlich bestätigte das Experiment unsere Vermutung: in den nicht geglühten Präparaten konnte Salpetersäure als Ammoniak und außerdem Kalium nachgewiesen werden; so war es uns nicht einmal gelungen, trotz des sorgfältigsten Auswaschens das Kalium aus den Präparaten zu entfernen und wir haben auch später niemals ohne lange fortgesetztes Auswaschen und dadurch bewirkte Zerestzung ein Präparat erhalten, dessen Glührückstand an Wasser nicht alkalische Reaktion¹ erteilt hätte.

¹ DEICHLER berichtet zwar auch über Präparate, die nach der Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure noch Kalium enthielten, gibt aber in einem Falle l. c. S. 101, eine auf 100.30 % stimmende Analyse (gef. 4.2 % O, 87.6 % Bi_2O_3 , 6.0 % K_2O , 2.5 % H_2O) an, ohne den nach unseren Untersuchungen unbedingt vorhanden gewesen Salpetersäuregehalt irgendwie zu berücksichtigen.

6.0 % K_2O würde aber noch etwa 9 % HNO_3 erfordern; hieraus folgt, daß die Sauerstoffbestimmungen DEICHLERS mit dem gleichen Fehler behaftet sind, wie unsere auch: Die Menge des aus Kaliumnitrat und Salzsäure entwickelten Chlors ist mitbestimmt worden.

Obwohl DEICHLER sich an dieser Stelle nicht über die Herkunft des Kaliums äußert, ist aus seinen übrigen Bemerkungen und aus seiner Tabelle, l. c. S. 102, zu schließen, daß er sein Präparat für noch mit „wismutsaurem

Wir hatten uns die Aufgabe gestellt, ein von allen Verunreinigungen freies Präparat durch Auswaschen¹ der von überschüssiger Salpetersäure bereits befreiten scharlachrotgefärbten Produkte darzustellen.

Als wir nun auf ein trockenes Präparat im NEUBAUER-Tiegel fortwährend neue Mengen Wasser von gewöhnlicher Temperatur gossen und nach kurzer Einwirkung absaugten, ging wieder ein fein verteilter, gelb gefärbter Körper mit dem Waschwasser durch. Wir unterbrachen daher das Auswaschen, saugten rasch die letzten Spuren Wasser ab und führten das fast trockene Pulver auf Filtrierpapier über: hierbei veränderte die Substanz ganz plötzlich ihre Farbe und floß förmlich auseinander, während sich deutlich sichtbare, stark nach Ozon riechende Gasblasen entwickelten. Schließlich lag ein orangegelbgefärbtes Produkt vor, das seine Farbe nun nicht mehr änderte.

Nachdem wir auf diesen Vorgang, der mit einer langsamen Explosion verglichen werden kann, aufmerksam geworden waren, haben wir ihn bei der Neudarstellung von hochoxydierten Produkten sowohl vor, als auch nach der Behandlung mit Salpetersäure, fast stets in mehr oder minder starkem Grade, beobachten können.²

Diese Präparate (33—36) stellten Gemische von Wismutperoxyden mit Wasser und immer noch Spuren von Kaliumnitrat dar und besaßen einen Gehalt von 3.13—4.82 % O, 89.69—90.30 % Bi_2O_3 und 4.90—6.2 % H_2O .

Faßt man die Analysenresultate der Präparate 23—36 zusammen und sieht man dabei einmal von den, durch den geringen

Kalium“ verunreinigt hält, das der kurzen Behandlung mit Salpetersäure ohne Zersetzung widerstanden habe.

Wenn nun aber das „wismutsaure Kalium“ wirklich durch eine solche Beständigkeit ausgezeichnet wäre, sollte dann seine Isolierung bisher allen Forschern unmöglich geblieben sein?

Unsere Untersuchungen führen zu anderen Ansichten, und wir glauben wohl, daß DEICHLER in allen seinen Präparaten Kaliumnitrat hätte auffinden müssen, wenn er nur einmal einen derartigen Versuch angestellt hätte!

¹ Da das Kaliumnitrat wieder äußerst fest an den Substanzen haftet, muß das Auswaschen unbedingt sehr lange fortgesetzt werden.

² Außerdem fanden wir noch, daß in ähnlicher Weise der Farbumschlag von Rot in Gelb und eine ozonreiche Gasentwicklung, wenn auch nicht in so augenfälliger Weise von dem Zerfließen des Produktes begleitet, eintritt, wenn man die scharlachrotgefärbten Peroxyde unnötig lange mit heißer konzentrierter Salpetersäure wäscht.

Kaliumnitratgehalt unbedingt vorhandenen Analysenfehlern ab, so scheinen sie auf Produkte hinzuweisen, die sicher niemals zu der sogen. „Wismutsäure“ gerechnet werden können, sondern sich eher dem sogen. „Wismuttetroxyddihydrat“ nähern.

So drängte sich uns die Frage auf, ob nicht diese „Verbindung“ nach der Vorschrift DEICHLERS¹ zu isolieren wäre; dies würde nicht allein deshalb interessant gewesen sein, weil wir die sogen. „Wismutsäure“ nicht hatten gewinnen können, sondern auch weil SCHRADER², dessen Arbeit wir in vielen Beziehungen für sehr zuverlässig halten, das „ $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ “ für das einzige in einheitlicher Zusammensetzung isolierbare Peroxyd gehalten hat.

Aber schon die Analysenresultate SCHRADERS und DEICHLERS können lediglich beweisen, daß es nicht gerade sehr leicht ist, während der fortschreitenden Zersetzung immer denselben Körper von bestimmter Zusammensetzung zu isolieren, und daß es als etwas verfrüht erscheinen muß, von einer „Verbindung $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ “ zu sprechen; mit dieser Auffassung stehen unsere Resultate, die wir bei dem Arbeiten nach DEICHLER-SCHRADER erhielten, durchaus im Einklang. (Versuch 37—46.)

Die Präparate waren teils frei von Kaliumnitrat, teils mit diesem verunreinigt; auch muß es unbestritten bleiben, daß man zufällig ein so zusammengesetztes Produkt unter die Hände bekommt (Versuch 43 und 44). Im allgemeinen kann man aber aus den Resultaten nur das eine ableiten, daß es ganz dem Zufall überlassen bleibt, welches Zersetzungsprodukt man erhält, da es kein Mittel giebt, welches die Bildung des „Wismuttetroxyddihydrats“ anzeigt.³

Die Tatsache, daß gerade das „Wismuttetroxyddihydrat“ eine solch große Bedeutung erlangt hat, während kein anderes Produkt aus der großen Klasse der Wismutperoxyde, für das man mit gleichem Rechte irgendeine beliebige andere Hydratformel leicht aufstellen könnte, mit der gleichen Auszeichnung bedacht worden ist, dürfte nur auf den Umstand zurückzuführen sein, daß SCHRADER, der ja keine Bestimmungen des aktiven Sauerstoffes ausführen konnte, alle gelbgefärbten Produkte für „ $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ “ gehalten hat.

Wenn wir also, dem Beispiele der älteren Forscher folgend den

¹ *Z. anorg. Chem.* **20**, 108 u. 109.

² Inaugural-Dissertation, Göttingen 1861.

³ Schließlich ist es ja möglich, daß man, wie DEICHLER „empirisch und durch Übung“ vielleicht eine gewisse Festigkeit darin erlangen kann, gerade einen so zusammengesetzten Körper zu isolieren; uns ist es eben nicht gelungen!

Präparaten 43 und 44 die Konstitutionsformel „ $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ “ zuerteilen wollten, müßten wir auch den übrigen Produkten nach unseren Analysen die verschiedensten Formeln zuschreiben, wie das ja schon von anderer Seite geschehen ist;¹ ein derartiges Vorgehen halten wir aber natürlich für unangebracht, zumal die Einführung inhalts- und sinnloser Formeln für Produkte, die niemals unter allen Umständen in gleicher Reinheit erhalten werden, mit den Zwecken unserer Arbeit, Klarheit in dem Gebiete der Wismutperoxyde zu schaffen, nicht vereinbar ist!

Bemerkenswert ist, daß diesen gelbgefärbten Zersetzungsprodukten der sogen. „Wismutsäure“ absolut keine sauern Eigenschaften mehr zukommen sollen, wenigstens sind noch niemals Salze dieser Produkte beschrieben worden, während ARPPE², ANDRÉ³, HOFMANN⁴, und JACQUELIN⁵ unter besonderen Bedingungen salzartige Verbindungen aus der sogen. „Wismutsäure“ erhalten zu haben glaubten.⁶

Wir haben Versuche (hier mitgeteilt 47 und 48) ausgeführt, um zu sehen, wie sich die zuletzt angeführten rot- und gelbgefärbten Wismutperoxyde gegen Kalilauge verhalten und analytisch und durch besondere Versuche konstatiert, daß hier keine Salzbildung, sondern nur eine tiefgreifende Zersetzung stattfindet: die schwerlöslichen Ausgangsprodukte ließen sich nicht zurückbilden und ein bedeutender Verlust an aktivem Sauerstoff war eingetreten.

Ähnliche unter Sauerstoffverluste erfolgende Zersetzungen sind auch bei dem Erhitzen der mittels Salpetersäure isolierten Präparate zu beobachten.

Die älteren Forscher, wie z. B. MUIR⁷ nahmen an, daß die bei 100° getrocknete, sogen. „Wismutsäure“ bei 120° in „Wismut-pentoxyd Bi_2O_5 “ und bei 250° in „Wismuttetroxyd Bi_2O_4 “ überginge; LORCH⁸ und DEICHLER⁹ haben jedoch schon nachgewiesen,

¹ Vergl. DEICHLER, l. c. S. 101. 107 ff., welcher die unglaublichsten Formeln, wie $\text{Bi}_8\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ usw. aufstellt!

² *Pogg. Ann.* **64**, 237.

³ *Compt. rend.* **91**, 860 u. **92**, 359.

⁴ *Lieb. Ann.* **223**, 110.

⁵ *Ann. Chim. Phys.* **66**, 113.

⁶ Vergl. dagegen MUIR, *Chem. Soc. Journ.* **33**, 197.

⁷ *Chem. Soc. Journ.* **39**, 22.

⁸ l. c.

⁹ l. c.

dafs bereits bei 100° Sauerstoffverlust eintritt und unsere Versuche (49—58) beweisen diese Tatsache.

Obwohl wir, wie wir ausdrücklich hervorheben möchten, die Ausgangsmaterialien nicht bis zur Gewichtskonstanz bei 120° erhitzt hatten, ergab sich doch ziemlich gleichmäfsig ein Sauerstoffverlust von ca. 3% .¹

Nachdem somit nachgewiesen worden ist, dafs die für die sogen. „Wismutsäure“ gehaltenen, wasserhaltigen Peroxyde schon bei geringer Temperaturerhöhung bedeutenden Sauerstoffverlust erleiden, ist es ausgeschlossen, dafs auf diese Weise jemals Anhydride, wie „Wismutpentoxyd“ oder „Wismuttetroxyd“, erhalten werden können, selbst wenn man wirklich von Körpern der Zusammensetzung „ HBiO_3 “ bzw. „ $\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ “ oder „ $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ “ ausgegangen wäre.

Da aus der vorliegenden Untersuchung sich ergebende Resultat ist also folgendes: Durch Oxydation von Wismutverbindungen mittels Chlorgas bei Gegenwart von Kalilauge werden einheitlich zusammengesetzte Produkte nicht erhalten und ebenso können aus den Oxydationsprodukten unmöglich irgendwelche wohldefinierte chemische Verbindungen isoliert werden.

Experimenteller Teil.

Analytische Methoden.

Da sämtliche höheren Oxyde des Wismuts beim Glühen Wismut-oxyd liefern, haben mit Ausnahme von LORCH² und DEICHLER³ alle älteren Forscher der Sauerstoffgehalt aus dem Glühverluste berechnet; ziemlich alle diese Substanzen enthalten aber noch Wasser und fast immer Alkali, so dafs LORCH mit Recht direkte Sauerstoffbestimmungen verlangt und, wie nach ihm DEICHLER, verschiedene Methoden angewandt hat.

Wir haben erkannt, dafs die schöne und einfache BUNSENSche Methode auch hier die besten Resultate liefert, und haben daher die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in dem für den vorliegenden

¹ Später hoffen wir, mitteilen zu können, wie sich die scharlachrotgefärbten Peroxyde beim Erhitzen auf einzelne Temperaturen bis zum konstanten Gewichte verhalten.

² Inaugural-Dissertation, München 1893.

³ *Z. anorg. Chem.* **20**, 81.

Zweck modifizierten Apparate¹ ausgeführt und das in der Vorlage ausgeschiedene Jod mit genau eingestellter und ständig kontrollierter $n/_{10}$ -Natriumthiosulfatlösung gemessen.

Die Wasserbestimmungen wurden in der bei organischen Elementaranalysen üblichen Art ausgeführt.

Zur Bestimmung des Wismuts konnten wir bei den wenigen, alkalifreien Produkten das bei den Wasserbestimmungen zurückbleibende Wismutoxyd verwenden; wir haben das aber nur in einigen, wenigen Fällen getan und dann noch den Wismutgehalt nach der zweiten Methode kontrolliert, die darin bestand, daß das aus der salzsauren Lösung gefällte Schwefelwismut in bekannter Weise in Wismutoxyd übergeführt wurde.

Das mit den Waschwässern vereinigte Filtrat vom Schwefelwismut enthielt das Alkali, das wir, wie üblich, als neutrales Sulfat bestimmten.

I. Die Oxydation von Wismutverbindungen durch gasförmiges Chlor bei Gegenwart von Kalilauge.

Nr. 1. Als in siedende Kalilauge² vom spez. Gew. 1.38, in der 150 g frisch gefälltes, basisches Wismuthydroxyd suspendiert waren, ein lebhafter Chlorstrom³ eingeleitet wurde, färbte sich die Suspension bald grünlichgelb, dann bräunlich und schliesslich dunkelrotbraun, um nun seine Farbe

¹ Da die Wismutperoxyde von Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt werden, wurde das Zersetzungskölbchen durch einen kurzen Gummischlauch luftdicht mit einem einerseits hohlen Glasstücke verbunden, an das das Chlorableitungsrohr angeschmolzen war, und durch das ein kleiner, mit Glashahn versehener Tropftrichter bis beinahe auf den Boden des Kölbchens reichte; aus dem Tropftrichter ließen wir, nachdem die Substanz eingebracht und der Apparat vorschriftsmässig zusammengesetzt war, die Salzsäure zufließen, so daß nicht die geringste Spur von Chlor verloren gehen konnte.

Bei den einzelnen Präparaten fanden wir nun aber sehr erhebliche Differenzen im Sauerstoffgehalte gegenüber den nach den Angaben älterer Forscher berechneten Mengen; wir haben daher eine große Anzahl von Kontrollanalysen in dem von CARL FRIEDHEIM u. RICHARD JOS. MEYER, *Z. anorg. Chem.* 1, 419, konstruierten, sehr brauchbaren Apparate ausgeführt und nach beendeter Reaktion Wasserdampf durch die Flüssigkeit geblasen, aber aus der Übereinstimmung der Resultate ersehen, daß das Chlor auch in dem einfachen BUNSENSchen Apparate quantitativ ausgetrieben wird.

² Bereitet aus 500 g KOH.

³ Um einen regulierbaren Gasstrom zu erhalten, entwickelten wir das Chlor im KIPPSchen Apparate aus Chlorkalkwürfeln und Salzsäure; das Gas wurde in üblicher Weise gewaschen und getrocknet.

nicht mehr zu verändern.¹ Nach dem Abgießen der Lauge dekantierten wir das Produkt mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur und versuchten dann, es auf einem Filter quantitativ auszuwaschen; eine Reaktion auf irgendwelche Chlorverbindungen war schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit nicht mehr nachzuweisen, aber das Waschwasser reagierte selbst noch nach 4 Wochen alkalisch.²

Nach vierwöchentlichem Auswaschen wurde das Produkt im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet³ und stellte dann ein schweres, amorphes Pulver dar, das eine etwas hellere Färbung angenommen hatte, sich schon bei der Betrachtung unter dem Mikroskope als unhomogen erwies und nach der qualitativen Analyse als ein wasser- und kaliumhaltiges, chlorfreies Gemenge von niederen und höheren Wismutoxyden anzusehen war.

Die Bestimmungen des aktiven Sauerstoffes:

1. 1.2328 g: 30.9 ccm n/10-Na₂S₂O₃ = 2.00 % O,
2. 0.6450 g: 15.3 ccm n/10-Na₂S₂O₃ = 1.9 % O

zeigten, daß die Oxydation nicht sehr weitgehend erfolgt war; immerhin liefs sich aber aus dem Präparate in ungefähr 20 % Ausbeute bei der Behandlung mit heißer, konzentrierter Salpetersäure ein gelbrotfarbiges, schwerlösliches Produkt isolieren.

Nr. 2. Bei der Wiederholung des Versuches wurde ein bedeutend dunkler gefärbtes Präparat erhalten, das 4 Wochen lang erfolglos ausgewaschen nach dem Trocknen sich bei der mikroskopischen Untersuchung als unhomogen erwies und nach der qualitativen Analyse das gleiche Gemenge wie 1 darstellte.

Es besafs nach den Analysen:

3. 0.3810 g: 15.9 ccm n/10-Na₂S₂O₃ = 3.34 % O,
4. 0.3200 g: 13.0 ccm n/10-Na₂S₂O₃ = 3.25 % O

einen etwas höheren Gehalt an aktivem Sauerstoff und lieferte infolgedessen bei der Behandlung mit heißer, konzentrierter Salpetersäure auch in besserer Ausbeute von ungefähr 40 % einen schwerlöslichen, diesmal aber rotgelb gefärbten Körper.

Nr. 3. Bei der abermaligen Wiederholung des Versuches stand das erhaltene, dunkelbraun gefärbte, durch Auswaschen vom Kalium nicht zu befreiende Oxydationsprodukt in seinem Gehalte an aktivem Sauerstoff.

5. 0.2573 g: 8.4 ccm n/10-Na₂S₂O₃ = 2.62 % O,
6. 0.4884 g: 14.1 ccm n/10-Na₂S₂O₃ = 2.30 % O

zwischen den beiden ersten Präparaten; es erwies sich unter dem Mikroskope als unhomogen, bei der qualitativen Untersuchung abermals als ein Gemenge

¹ Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Einleiten von Chlor veränderte sich die Farbe des Reaktionsproduktes nicht mehr, dagegen entwickelte sich aus der Flüssigkeit ein lebhafter Strom von Sauerstoff, dessen Auftreten an einer Probe des abgeleiteten Gases nachgewiesen werden konnte.

² In gleicher Weise, wie Wasser von gewöhnlicher Temperatur, versagten auch die von DEICHLER, *Z. anorg. Chem.* **20**, 106, empfohlenen Reinigungsmittel: Eiswasser, sowie absoluter Alkohol.

³ In dieser Weise wurden alle Produkte zur Analyse vorbereitet.

und lieferte bei der Einwirkung von heißer, konzentrierter Salpetersäure in einer Ausbeute von nicht ganz 40 % einen gelbrod gefärbten schwerlöslichen Körper.

Nr. 4. 150 g Wismutoxyd, aus basischem Wismutnitrat selbst bereitet, wurden in Kalilauge vom spez. Gew. 1.38¹ suspendiert und wie oben mit Chlor behandelt; das dunkelrotbraungefärbte Oxydationsprodukt konnte durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch von allen Chlorverbindungen, aber nicht vom Alkali befreit werden, wurde durch die mikroskopische und qualitative Untersuchung abermals als Gemenge erkannt und besaß

7. 0.5621 g: 22.5 ccm n/10-Na₂S₂O₃ = 3.21 % O,
8. 0.8252 g: 32.0 ccm n/10-Na₂S₂O₃ = 3.10 % O

einen dem Präparate 2 vergleichbaren Gehalt an aktivem Sauerstoff.

Nr. 5. Bei der Wiederholung dieses Versuches zeigte das resultierende Produkt dieselben Eigenschaften, wie alle übrigen Präparate, unterschied sich aber von Präparat 4 durch einen etwas geringeren Gehalt an aktivem Sauerstoff.

9. 0.3925 g: 12.8 ccm n/10-Na₂S₂O₃ = 2.60 % O,
10. 0.2355 g: 8.0 ccm n/10-Na₂S₂O₃ = 2.72 % O

und durch etwas hellere Färbung.

Nr. 6. Der Versuch wurde noch einmal wiederholt; das jetzt erhaltene Produkt — chlorfrei, aber kalium- und wasserhaltig — besaß ziemlich denselben Sauerstoffgehalt

11. 0.2525 g: 9.3 ccm n/10-Na₂S₂O₃ = 2.95 % O,
12. 0.4260 g: 15.0 ccm n/10-Na₂S₂O₃ = 2.82 % O

wie Präparat 4, war aber dunkler gefärbt.

Bei der Einwirkung von heißer, konzentrierter Salpetersäure ließen sich auch aus diesen drei Produkten schwerlösliche, gelb bis rot gefärbte Körper isolieren.

Nr. 7. Als 30 g basisches Wismutnitrat in Kalilauge² vom spez. Gew. 1.38 suspendiert und in beschriebener Weise mit Chlor behandelt wurden, resultierte unter ziemlich rasch verlaufender Oxydation ein helles, rotbraun-gefärbtes Gemisch, das mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch von Chlorverbindungen, aber nicht vom Alkali befreit werden konnte und nach der Analyse

13. 0.6003 g: 15.15 ccm n/10-Na₂S₂O₃ = 2.02 % O

nicht reich an aktivem Sauerstoff war.

Nr. 8. Die Wiederholung des Versuches lieferte ein nach dem Auswaschen hellbraungefärbtes Präparat von gleichen Eigenschaften, das wieder

14. 0.3052 g: 6.85 ccm n/10-Na₂S₂O₃ = 1.8 % O,
15. 0.4822 g: 10.5 ccm n/10-Na₂S₂O₃ = 1.74 % O,
16. 0.2850 g: 6.75 ccm n/10-Na₂S₂O₃ = 1.90 % O

nicht weitgehend oxydiert war, und wie das Präparat 7 eine geringe Menge

¹ Bereitet aus 500 g KOH.

² Bereitet aus 100 g KOH.

eines schwerlöslichen gelbrotgefärbten Produktes lieferte, als es kurze Zeit mit konzentrierter Salpetersäure erhitzt wurde.

Nr. 9. 30 g Wismutoxychlorid, in siedender Kalilauge¹ vom spez. Gew. 1.38 durch Chlor oxydiert, lieferte ein gleichmäßig dunkelrot gefärbtes Produkt, das nach vierwöchentlichem Auswaschen noch Alkali enthielt, der mikroskopischen und qualitativen Untersuchung nach ein Gemenge darstellte und folgende Analysenzahlen lieferte:

17. 0.5210 g: 19.5 ccm n/10-Na₂S₂O₃ = 2.99 % O,
18. 0.3299 g: 12.6 ccm n/10-Na₂S₂O₃ = 3.05 % O,
19. 0.6028 g: 23.0 ccm n/10-Na₂S₂O₃ = 3.05 % O.

Nr. 10. Bei der Wiederholung des Versuches wurde ein seinen Eigenschaften nach gleiches Präparat von hellerer Färbung und geringerem Sauerstoffgehalte

20. 0.5521 g: 12.4 ccm n/10-Na₂S₂O₃ = 1.80 % O,
21. 0.1242 g: 2.8 ccm n/10-Na₂S₂O₃ = 1.81 % O

erhalten.

Nr. 11. Ein neuer, unter gleichen Bedingungen wiederholter Versuch lieferte ein dem Präparate 9 an Aussehen ziemlich gleiches, nur etwas dunkler gefärbtes Gemisch, welches

22. 0.2538 g: 11.1 ccm n/10-Na₂S₂O₃ = 3.5 % O,
23. 0.1872 g: 8.5 ccm n/10-Na₂S₂O₃ = 3.63 % O,
24. 0.2038 g: 8.3 ccm n/10-Na₂S₂O₃ = 3.25 % O

sauerstoffreicher, als Präparat 9 war.

Konzentrierte heiße Salpetersäure wirkte mit Ausnahme der Ausbeute auf die drei letzten Präparate gleichmäßig ein, indem — bei Präparat 9 und 11 in Ausbeute von ungefähr 40 %, bei Präparat 10, dagegen nur ungefähr 15 % — rotgelbgefärbte Produkte entstanden.

Nr. 12. Als nun eine gewogene Menge Wismutoxyd in der zwanzigfachen Menge Kalilauge vom spez. Gew. 1.40 suspendiert bei Siedehitze mit Chlor behandelt wurde, entstand fast direkt ein schön scharlachrotgefärbtes Produkt, welches durch Auswaschen nicht vom Alkali zu befreien war und bei dem Behandeln mit Wasser eine Zersetzung erlitt, indem plötzlich unter geringer Sauerstoffentwicklung ein gelbgefärbter Körper durchs Filter ging. Aus diesem Grunde wurde das Auswaschen beendet, das chlorfreie Gemisch getrocknet und später mit folgendem Resultate analysiert:

25. 0.5639 g: 35.6 ccm n/10-Na₂S₂O₃ = 5.05 % O,
26. 0.6950 g: 41.5 ccm n/10-Na₂S₂O₃ = 4.78 % O,
27. 0.5215 g: 0.4105 g Bi₂O₃ = 77.74 % Bi₂O₃,
28. 0.5215 g: 0.1063 g K₂SO₄ = 11.03 % K₂O,
29. 0.4200 g: 0.0206 g H₂O = 4.90 % H₂O.

Nr. 13. Bei der Wiederholung des Versuches kamen wir dadurch zu einem noch etwas günstigerem Resultate:

30. 0.1289 g: 8.7 ccm n/10-Na₂S₂O₃ = 5.4 % O,

¹ Bereitet aus 100 g KOH.

dafs wir das Auswaschen des etwas dunkler gefärbten Oxydationsproduktes unterbrechen, sowie die erste Spur des soeben erwähnten gelbgefärbten Körpers im Filtrat auftrat.

Beide Präparate lieferten in guter Ausbeute bei der Behandlung mit heifser, konzentrierter Salpetersäure rotgefärbte Körper.

Nr. 14. Ein aus äufseren Gründen vorzeitig abgebrochener Versuch, bei dem 30 g Wismutoxychlorid in der zwanzigfachen Menge Kalilauge vom spez. Gew. 1.40 suspendiert und mit Chlor behandelt wurde, liefert ein bedeutend heller rotgefärbtes Produkt, welches schon nach der mikroskopischen Betrachtung total unhomogen und auch nach tagelangem Auswaschen noch chlorhaltig war, so dafs von einer Analyse Abstand genommen wurde.

Nr. 15. Bei der vollständigen Durchführung des Versuches lag nach dem Auswaschen ein chlorfreies, aber noch Kalium enthaltendes Präparat von dunkelroter Farbe vor, welches bei der mikroskopischen Betrachtung als das am meisten einheitliche Produkt erschien, obwohl es sich durch Auswaschen auch nicht zu einem konstanten Alkaligehalt bringen liefs. Das Produkt besafs

31. 0.2576 g: 13.5 ccm $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 4.2\%$ O,

32. 0.1220 g: 7.8 ccm $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 4.6\%$ O,

33. 0.5008 g: 25.0 ccm $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 3.99\%$ O

einen ziemlich grossen Gehalt an aktivem Sauerstoff und lieferte mit heifser, konzentrierter Salpetersäure den schon mehrfach erwähnten rotgelbgefärbten Körper.

Nr. 16. Bei den nun folgenden Versuchen wurden bisher noch nicht in Anwendung gebrachte Bedingungen, die ebenfalls hochoxydierte Produkte liefern, eingehalten:

In 300 g siedende Kalilauge vom spez. Gew. 1.40 leiteten wir einen lebhaften Chlorstrom ein und fügten unter Umrühren eine Lösung von 5 g Wismut in der gerade notwendigen Menge Salpetersäure tropfenweise hinzu. Unter lebhafter Reaktion bildete sich sofort ein scharlachrotgefärbter Körper, der wieder durch Auswaschen zwar von Chlor, aber nicht von Kalium befreit werden konnte und folgende Analysenzahlen lieferte:

34. 0.6549 g: 40.2 ccm $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 4.91\%$ O,

35. 0.4912 g: 0.3708 g $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 75.48\%$ Bi_2O_3 ,

36. 0.4912 g: 0.1285 g $\text{K}_2\text{SO}_4 = 14.15\%$ K_2O ,

37. 0.6004 g: 0.0342 g $\text{H}_2\text{O} = 5.69\%$ H_2O .

Nr. 17. Der Versuch wurde mit einer Lösung von 5 g Wismutoxyd in Salpetersäure wiederholt und führte zu einem gleichgefärbten, chlorfreien, aber kaliumhaltigen Präparat, das folgende Analysenzahlen lieferte:

38. 0.1352 g: 7.5 ccm $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 4.43\%$ O,

39. 0.2460 g: 13.2 ccm $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 4.29\%$ O.

Die Ausbeute an dem durch heifse konzentrierte Salpetersäure gewonnenen rotgefärbten Peroxyde war wesentlich besser und betrug speziell bei dem Präparate 17: 50 %.

Als verdünntere Kalilauge¹ — bis zum spez. Gew. 1.30 — in großem Überschusse angewandt wurde, erhielten wir folgende Resultate:

Nr. 18. 5 g Wismutoxyd, in der zwanzigfachen Menge Kalilauge vom spez. Gew. 1.2 suspendiert und mit Chlor behandelt, lieferten schon nach 5 Minuten ein dunkelbraungefärbtes, nach dem Auswaschen chlorfreies, aber kaliumhaltiges, unhomogenes Gemisch, das

40. 0.2893 g: 2.5 ccm n/10-Na₂S₂O₈ = 0.7 % O

einen geringen Sauerstoffgehalt besaß und von heißer konzentrierter Salpetersäure glatt aufgelöst wurde.

Nr. 19. Der Versuch wurde mit 5 g Wismutoxyd, in der 40fachen Menge Kalilauge vom spez. Gew. 1.2 wiederholt: das braungefärbte, total unhomogene Oxydationsprodukt löste sich in heißer konzentrierter Salpetersäure ohne Rückstand auf.

Nr. 20. 5 g Wismutoxyd mit 100 g Kalilauge, vom spez. Gew. 1.28 durch Chlor oxydiert, lieferte ein braungefärbtes unhomogenes, in heißer konzentrierter Salpetersäure glatt lösliches Gemisch.

Nr. 21. Als 5 g basisches Wismuthydroxyd mit 250 g Kalilauge vom spez. Gew. 1.28 übergossen und mit Chlor oxydiert wurden, erhielten wir ein unhomogenes, braungefärbtes, in heißer Salpetersäure total lösliches Produkt.

Nr. 22. 5 g Wismutoxyd in 600 g Kalilauge vom spez. Gew. 1.28 suspendiert und mit Chlor behandelt, lieferten wieder ein dunkelbraungefärbtes, in heißer konzentrierter Salpetersäure ohne Rückstand lösliches Produkt, das ebenso unhomogen war, als die anderen Präparate!

II. Versuche zur Darstellung der sogen. „Wismutsäure.“

Bei den Versuchen, aus den soeben beschriebenen Gemischen die sogenannte „Wismutsäure“ darzustellen, gossen wir chlorfreie, konzentrierte, bis zum Sieden erhitzte Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4² auf die kaliumhaltigen Oxydationsprodukte und erhielten das Gemenge so lange im Sieden, bis das ständig umgerührte Reaktionsprodukt eine einheitliche Farbe angenommen hatte; dann wurde rasch abgekühlt und so konnte, da hierbei die anfangs reichliche Sauerstoffentwicklung bald nachließ, das scharlachrot gefärbte Pulver leicht von der Säure befreit werden³

¹ Selbstverständlich haben wir bei diesen Versuchen nach Möglichkeit dafür gesorgt, daß die Konzentration der Lauge während der Oxydation nicht wesentlich zunahm.

² DEICHLER, l. c., macht über die Stärke der von ihm verwandten Salpetersäure leider nur bei der Darstellung des „Wismuttetroxyddihydrates“ bestimmte Angaben!

³ Da wir konstatiert hatten, daß die Abscheidung von basischen Salzen sich nur durch ganz systematisches Auswaschen verhindern läßt, verwandten wir auf das Auswaschen mit Salpetersäure von zunehmender Verdünnung besonders große Sorgfalt und bewerkstelligten diese Operation teils in dem

Nach dem Abkühlen gossen wir zunächst die Säure ab, gaben dann dreimal Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 auf das Produkt und wuschen weiter mit ganz systematisch verdünnter Salpetersäure aus, deren letzte Spuren schliesslich mit Wasser entfernt wurden.

Die so erhaltenen rotgefärbten Produkte wurden wieder im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet und mit folgendem Resultate analysiert:

Nr. 23.	41.	0.4950 g: 26 ccm n/10-Na ₂ S ₂ O ₃ = 4.28 % O.
	42.	1.2558 g: 1.1336 g Bi ₂ O ₃ = 90.27 % Bi ₂ O ₃ .
	43.	2.0930 g: 0.1045 g H ₂ O = 4.99 % H ₂ O.
Nr. 24.	44.	0.6136 g: 31.5 ccm n/10-Na ₂ S ₂ O ₃ = 4.11 % O.
	45.	1.2300 g: 1.1124 g Bi ₂ O ₃ = 90.44 % Bi ₂ O ₃ .
	46.	0.9225 g: 0.0366 g H ₂ O = 3.97 % H ₂ O.
Nr. 25.	47.	0.4810 g: 24.2 ccm n/10-Na ₂ S ₂ O ₃ = 4.02 % O.
	48.	0.9095 g: 0.8296 g Bi ₂ O ₃ = 91.21 % Bi ₂ O ₃ .
	49.	1.5158 g: 0.0588 g H ₂ O = 3.87 % H ₂ O.
Nr. 26.	50.	0.5000 g: 28.0 ccm n/10-Na ₂ S ₂ O ₃ = 4.48 % O.
	51.	0.1478 g: 0.1333 g Bi ₂ O ₃ = 90.20 % Bi ₂ O ₃ .
	52.	0.6449 g: 0.0239 g H ₂ O = 3.70 % H ₂ O.
Nr. 27.	53.	0.2043 g: 10.9 ccm n/10-Na ₂ S ₂ O ₃ = 4.36 % O.
	54.	1.2898 g: 1.1732 g Bi ₂ O ₃ = 90.95 % Bi ₂ O ₃ .
	55.	0.7493 g: 0.0262 g H ₂ O = 3.50 % H ₂ O.
Nr. 28.	56.	0.2898 g: 14.7 ccm n/10-Na ₂ S ₂ O ₃ = 4.06 % O.
	57.	0.4955 g: 0.4494 g Bi ₂ O ₃ = 90.70 % Bi ₂ O ₃ .
	58.	0.9910 g: 0.0358 g H ₂ O = 3.62 % H ₂ O.
Nr. 29.	59.	0.5535 g: 28.0 ccm n/10-Na ₂ S ₂ O ₃ = 4.04 % O.
	60.	0.9827 g: 0.8982 g Bi ₂ O ₃ = 91.40 % Bi ₂ O ₃ .
	61.	1.0425 g: 0.0365 g H ₂ O = 3.5 % H ₂ O.
Nr. 30.	62.	0.2477 g: 12.85 ccm n/10-Na ₂ S ₂ O ₃ = 4.15 % O.
	63.	0.1844 g: 0.1676 g Bi ₂ O ₃ = 90.90 % Bi ₂ O ₃ .
	64.	0.8253 g: 0.0248 g H ₂ O = 3.00 % H ₂ O.
Nr. 31.	65.	0.2182 g: 11.3 ccm n/10-Na ₂ S ₂ O ₃ = 4.14 % O.
	66.	0.2040 g: 0.1834 g Bi ₂ O ₃ = 89.92 % Bi ₂ O ₃ .
	67.	0.5007 g: 0.0180 g H ₂ O = 3.60 % H ₂ O.
Nr. 32.	68.	0.1990 g: 9.9 ccm n/10-Na ₂ S ₂ O ₃ = 4.00 % O.
	69.	0.2309 g: 0.2197 g Bi ₂ O ₃ = 90.80 % Bi ₂ O ₃ .
	70.	1.2585 g: 0.0503 g H ₂ O = 4.00 % H ₂ O.

Da es sich durch besondere Versuche, wie im allgemeinen Teile bereits erwähnt wurde, hatte konstatieren lassen, dafs alle diese Präparate durch Kaliumnitrat verunreinigt waren, versuchten wir

Kölbehen oder in der Porzellanschale, welche zur Darstellung des Präparates diente, teils auf einem Platintiegel nach NEUBAUER, welcher uns auch in diesen Fällen hervorragend gute Dienste geleistet hat, da er eine sehr schnelle Entfernung der Säure ermöglicht.

durch besonders lange fortgesetztes Auswaschen der von überschüssiger Salpetersäure befreiten, scharlachrotgefärbten Produkte zu kaliumnitratfreien Präparaten zu gelangen, beobachteten aber hierbei die geschilderte merkwürdige Bildung von orangegelb gefärbten Körpern. Diese wurden nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd schon bei der mikroskopischen Untersuchung als unhomogen, bei der qualitativen Analyse als Gemische von Wismutperoxyden mit Spuren von Kaliumnitrat und Wasser erkannt und mit folgendem Resultate quantitativ analysiert.

Nr. 33.	71.	0.4232 g: 25.5 ccm n/10-Na ₂ S ₂ O ₃ = 4.82 % O.
	72.	0.5340 g: 0.4808 g Bi ₂ O ₃ = 90.03 % Bi ₂ O ₃ .
	73.	1.2015 g: 0.0589 g H ₂ O = 4.90 % H ₂ O.
Nr. 34.	74.	0.7056 g: 35.7 ccm n/10-Na ₂ S ₂ O ₃ = 4.05 % O.
	75.	0.5666 g: 0.5116 g Bi ₂ O ₃ = 90.30 % Bi ₂ O ₃ .
	76.	0.7366 g: 0.0371 g H ₂ O = 5.03 % H ₂ O.
Nr. 35.	77.	0.4280 g: 20.0 ccm n/10-Na ₂ S ₂ O ₃ = 3.74 % O.
	78.	0.7004 g: 0.6303 g Bi ₂ O ₃ = 89.99 % Bi ₂ O ₃ .
	79.	1.8677 g: 0.1158 g H ₂ O = 6.20 % H ₂ O.
Nr. 36.	80.	0.2760 g: 10.8 ccm n/10-Na ₂ S ₂ O ₃ = 3.13 % O.
	81.	0.6401 g: 0.5741 g Bi ₂ O ₃ = 89.69 % Bi ₂ O ₃ .
	82.	0.8754 g: 0.0527 g H ₂ O = 6.02 % H ₂ O.

III. Versuche zur Darstellung des sogen. „Wismuttetroxyddihydrats“.

Da alle diese Analysen beweisen, dafs hier niemals eine einheitliche chemische Verbindung, wie die sogenannte „Wismutsäure“ vorlag, versuchten wir durch Zersetzung der höher oxydierten Produkte mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1.3 nach DEICHLERS Vorschrift zu dem sogenannten „Wismuttetroxyddihydrat“ zu gelangen.

Zu diesem Zwecke liefsen wir auf das Präparat Nr. 12 in drei Portionen heifse Salpetersäure vom spez. Gew. 1.3 einwirken und bereiteten die erhaltenen Produkte in beschriebener Weise zur Analyse vor.

Nr. 37. Als 5 g des Ausgangsmateriales $\frac{1}{4}$ Stunde lang im Erlenmeyerkölbchen mit der 10 fachen Menge Salpetersäure vom spez. Gew. 1.3 gekocht wurden, bildete sich unter anfangs lebhafter Sauerstoffentwicklung ein gelbgefärbtes Pulver: Das erste von Kaliumnitrat freie Peroxyd von folgender Zusammensetzung:

83.	0.6274 g: 21.2 ccm n/10-Na ₂ S ₂ O ₃ = 2.70 % O.
84.	0.5401 g: 0.5013 g Bi ₂ O ₃ = 92.90 % Bi ₂ O ₃ .
85.	0.8270 g: 0.0372 g H ₂ O = 4.50 % H ₂ O.

¹ Z. anorg. Chem. 20, 108 u. 108.

Nr. 38. 10 g Ausgangsmaterial wurden mit 100 g kochender Salpetersäure vom spez. Gew. 1.3 übergossen, kurz aufgeköcht und von der Säure befreit; als das nun erhaltene Produkt mit frischer Salpetersäure vom spez. Gew. 1.3 $\frac{1}{4}$ Stunde bei Wasserbadtemperatur erhalten war, resultierten 3 g eines gelbgefärbten amorphen kaliumfreien Produktes, das bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

- 86. 0.4142 g: 10.2 ccm n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1.97\%$ O,
- 87. 0.6022 g: 0.5632 g $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 93.52\%$ Bi_2O_3 ,
- 88. 0.9030 g: 0.0406 g $\text{H}_2\text{O} = 4.49\%$ H_2O .

Nr. 39. 10 g Ausgangsmaterial mit 100 ccm der kochenden Salpetersäure vom spez. Gew. 1.3 übergossen und mit dieser 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, lieferten 5 g eines gelbgefärbten, wieder Spuren von Kaliumnitrat enthaltenden Produktes:

- 89. 0.3298 g: 15.5 ccm n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 3.76\%$ O,
- 90. 0.5120 g: 0.4676 g $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 91.32\%$ Bi_2O_3 .

Nr. 40. Die Wiederholung des Versuches Nr. 37 lieferte ein kaliumnitratfreies Präparat folgender Zusammensetzung:

- 91. 0.2503 g: 6.4 ccm n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2.04\%$ O,
- 92. 0.4888 g: 0.4527 g $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 92.93\%$ Bi_2O_3 ,
- 93. 0.3567 g: 0.0189 g $\text{H}_2\text{O} = 5.30\%$ H_2O .

Nr. 41. Das Ausgangsmaterial mit der 30 fachen Menge Salpetersäure vom spez. Gew. 1.3 einen Tag bei Wasserbadtemperatur stehen gelassen, lieferte ein Produkt mit 2.7 % aktivem Sauerstoff.

- 94. 0.0821 g: 2.8 ccm n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2.7\%$.

Nr. 42. Bei der Wiederholung des Versuches erhielten wir in Ausbeute von ungefähr 25 % ein gelbgefärbtes, wieder kaliumnitrathaltiges Präparat von folgender Zusammensetzung:

- 95. 0.7436 g: 27.0 ccm n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2.9\%$ O,
- 96. 0.1845 g: 0.1697 g $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 92.0\%$ Bi_2O_3 ,
- 97. 0.5000 g: 0.0240 g $\text{H}_2\text{O} = 4.8\%$ H_2O .

Nr. 43. Das vom Versuche Nr. 13 stammende, kaliumhaltige Oxydationsprodukt kochten wir kurz mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 auf und wuschen das entstandene rotgefärbte Zwischenprodukt mit Wasser bis zur vollständigen Entfernung des Kaliumnitrats, ohne Rücksicht auf die Bildung des mit gelber Farbe durch das Filter gehenden Körpers oder auf die ozonreiche Sauerstoffentwicklung zu nehmen. Auf diese Weise wurde ein gelbgefärbtes Präparat von folgender Zusammensetzung erhalten:

- 98. 0.4280 g: 20.0 ccm n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 3.74\%$ O,
- 99. 0.7000 g: 0.6303 g $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 89.99\%$ Bi_2O_3 ,
- 100. 0.9805 g: 0.0606 g $\text{H}_2\text{O} = 6.20\%$ H_2O .

Nr. 44. Bei der Wiederholung des Versuches wurde ein gelbgefärbtes Produkt von folgender Zusammensetzung gewonnen:

- 101. 0.2760 g: 10.8 ccm n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 3.13\%$ O,
- 102. 0.6401 g: 0.5751 g $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 89.69\%$ Bi_2O_3 ,
- 103. 0.7772 g: 0.0559 g $\text{H}_2\text{O} = 7.20\%$ H_2O .

Nr. 45. Nach der abermaligen Wiederholung des Versuches lag ein vollkommen anders zusammengesetztes, ebenfalls gelbgefärbtes Präparat vor:

- 104. 0.3592 g: 12.5 ccm $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2.78\%$ O,
- 105. 0.3721 g: 0.3423 g $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 92.00\%$ Bi_2O_3 ,
- 106. 0.8236 g: 0.0420 g $\text{H}_2\text{O} = 5.10\%$ H_2O .

Nr. 46. Der Versuch wurde nochmals wiederholt und das hier gewonnene Produkt besaß folgende Zusammensetzung:

- 107. 0.2200 g: 6.8 ccm $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2.47\%$ O,
- 108. 0.1000 g: 0.0933 g $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 93.30\%$ Bi_2O_3 ,
- 109. 0.9369 g: 0.0412 g $\text{H}_2\text{O} = 4.40\%$ H_2O .

Von der Bildung des sogen. „Wismuttetroxydhydrats“ konnte also keine Rede sein.

IV. Verhalten der Peroxyde gegen Kalilauge und beim Erhitzen.

Um zu sehen, wie sich sowohl die rot, als auch die gelbgefärbten, durch Einwirkung von Salpetersäure gewonnenen Wismutperoxyde gegen Kalilauge verhalten, ließen wir bei gewöhnlicher Temperatur die 60fache Menge Kalilauge vom spez. Gew. 1.45 auf beide Arten einwirken: kein Präparat wurde anscheinend verändert, obwohl wir die Lauge ziemlich lange¹ einwirken ließen. Als die Präparate nach dem Abgießen der Lauge durch Wasser gereinigt werden sollten, zeigte es sich, daß das Alkali nur ganz allmählich und nur unter Zersetzung der Substanz entfernt werden konnte:

Nr. 47. Ein scharlachrotgefärbtes Peroxyd mit einem Gehalte von 4.13% O lieferte ein Endprodukt:

- 110. 0.1523 g: 4.1 ccm $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2.15\%$ O.

Nr. 48. Ein gelbgefärbtes Peroxyd mit 3.13% O lieferte ein Endprodukt:

- 111. 0.2083 g: 2.3 ccm $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.88\%$ O.

Da das Waschwasser selbst noch nach Wochen alkalisch reagierte und der Gehalt an aktivem Sauerstoff ständig abnahm, war Salzbildung nicht eingetreten.²

¹ Bis zu 48 Stunden.

² Die Versuche wurden nun auch bei höherer Temperatur ausgeführt. Hierbei trat sofort eine Veränderung ein, indem die Produkte dunkelrote bis braunschwarze Farbe annahmen; die gewonnenen Präparate ließen sich durch Auswaschen ebenfalls nicht vom anhängenden Kali befreien und waren in heißer Salpetersäure vom spez. Gew. 1.3—1.4 glatt löslich!

Die verschiedenen Ausgangsprodukte waren also sämtlich zu niedriger oxydierenden Substanzen zersetzt worden.

Zum Beweise dafür, daß die durch Salpetersäure isolierten Peroxyde beim Erhitzen auf 120° Zersetzung unter Sauerstoffabgabe erleiden, seien folgende Versuche angeführt:

Die titrimetrischen Bestimmungen der frisch dargestellten, scharlachrot-gefärbten Peroxyde hatten folgende Zahlen ergeben:

Nr. 49.	112.	0.4950 g:	26.0 ccm $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 4.28\%$ O,
Nr. 50.	113.	0.2592 g:	12.9 ccm $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 3.98\%$ O,
Nr. 51.	114.	0.5000 g:	26.65 ccm $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 4.27\%$ O,
Nr. 52.	115.	0.4323 g:	24.3 ccm $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 4.49\%$ O,
Nr. 53.	116.	0.2985 g:	14.9 ccm $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 3.99\%$ O.

Die nach dem Erhitzen auf 120° zurückbleibenden dunkelrotgefärbten Produkte lieferten nun aber folgende Resultate:

Nr. 54.	Gewonnen aus Präparat Nr. 49.		
	117.	0.2326 g:	3.0 ccm $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1.03\%$ O.
Nr. 55.	Gewonnen aus Präparat Nr. 50.		
	118.	0.4320 g:	8.4 ccm $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1.55\%$ O.
Nr. 56.	Gewonnen aus Präparat Nr. 51.		
	119.	0.3728 g:	5.0 ccm $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1.07\%$ O.
Nr. 57.	Gewonnen aus Präparat Nr. 52.		
	120.	0.3854 g:	6.8 ccm $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1.44\%$ O.
Nr. 58.	Gewonnen aus Präparat Nr. 53.		
	121.	0.2129 g:	3.8 ccm $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1.45\%$ O.

Den Herren F. FLURY und L. BIRCKENBACH, welche für die vorliegende Untersuchung eine Reihe von Analysen und zahlreiche Kontrollversuche ausgeführt haben, sprechen wir auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aus.

Erlangen, Chemisches Laboratorium der kgl. Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. November 1905.