Die Hydrolyse der Wismuthaloide.

Von

W. HERZ und ALFRED BULLA.

Die Fällung eines basischen Wismutsalzes aus Wismutchlorid durch Wasser gehört zu den bekanntesten Schulbeispielen einer hydrolytischen Spaltung. Es ist daher eigentlich wunderbar, daß keine vollständige und genaue Untersuchung der hierbei sich abspielenden Vorgänge vorhanden ist. Wir kennen nur eine vor vielen Jahren von W. OSTWALD¹ ausgeführte verdienstvolle Studie über diesen Gegenstand, in der zum ersten Male die Massenwirkung des Wassers bei der Zersetzung des Wismutchlorids betont wird. Die nachfolgenden Ergebnisse können als ein weiterer Versuch angesehen werden, die Hydrolysegleichgewichte der Wismuthaloide vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes zu betrachten.

Die Zersetzung von Wismutchlorid und -bromid durch Wasser ist gegenüber den analogen bekannten Spaltungen des Wismutnitrats und Antimonchlorids durch große Einfachheit ausgezeichnet. Während bei den letzteren je nach der Konzentration verschieden zusammengesetzte Hydrolysenprodukte entstehen,² sind in dem von uns untersuchten Falle — wenigstens bei 25°, worauf sich die folgenden Versuche beziehen — nur die basischen Salze BiOCl und BiOBr bekannt. Daß dies für das Wismutchlorid zutrifft, ist schon von OSTWALD³ hervorgehoben worden; es geht weiterhin aus einer Untersuchung von W. HERZ⁴ und neuen von uns speziell zu diesem Nachweise angestellten Versuchen hervor. Wir haben bei den verschiedensten Konzentrationen Wismutchlorid und -bromid durch Wasser

¹ *Journ. prakt. Chem.* [2] 12, 269.

² RUTTEN, *Z. anorg. Chem.* 30, 342. — ALLAN, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 25, 307. — VAN BEMMELEN, MEERBURG und NOODT, *Z. anorg. Chem.* 33, 272.

³ l. c.

⁴ *Z. anorg. Chem.* 36, 346.

zerlegt und bei der Analyse des Bodenkörpers stets die Zusammensetzung BiOCl resp. BiOBr ¹ gefunden. Die Spaltung der Wismuthaloide BiHlg_3 entspricht also stets der Formel

Hydrolyse des Wismutchlorids bei 25°.

Das Wismutchlorid wurde von Kahlbaum bezogen. Zur Überführung von etwa vorhandenem Oxychlorid wurde das Präparat mit konzentrierter Salzsäure befeuchtet, schwach erwärmt und zuletzt geschmolzen. Die erstarrte Schmelze wurde vor der Benutzung gepulvert. Die Reinheit des Chlorids wurde durch die Analyse bewiesen.

Die hydrolytischen Gleichgewichte sind nach verschiedenen Methoden erreichbar: erstens durch Zusammenbringen von Wismutchlorid mit wechselnden Wassermengen, zweitens durch Behandlung von überschüssigem Oxychlorid mit verschieden konzentrierter Salzsäure und drittens durch Fällung der Lösungen von Wismutchlorid in Salzsäure mit veränderlichen Wasserquantitäten.

Beim Zusammenbringen von Wismutchlorid mit wechselnden Wassermengen verfahren wir folgendermaßen: Bestimmte Wismutchloridquantitäten wurden in Wägeröhrchen abgewogen und sofort in gut schließende Standflaschen gebracht. Dann wurden abgemessene Wassermengen aus der Bürette zugelassen. Die Flaschen wurden mit Glasstöpseln verschlossen und eine Gummimembran fest darüber gebunden. Die so vorbereiteten Gefäße wurden 24 Stunden lang im Thermostaten bei 25° geschüttelt, da wir uns überzeugt hatten, daß diese Zeit zur Einstellung des Gleichgewichtes reichlich genügt. Nach dem Absitzen im Thermostaten (in einigen Fällen mit ganz wenig Wasser mußte filtriert werden) wurde von der klaren Flüssigkeit ein bestimmtes Quantum abpipettiert und der Wismutgehalt durch Fällung mit Schwefelwasserstoff in der mit Wasser verdünnten Lösung festgestellt. Das entstandene Bi_2S_3 wurde gegoocht, mit salzsäurehaltigem Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Äther ausgewaschen und nach der Trocknung im Trockenschrank bei 105° gewogen. In einem anderen Quantum der klaren Lösung wurde nach starker Verdünnung mit Wasser der Säuregehalt durch Titration mit Lauge (Phenolphthalein als Indicator)

¹ S. auch GUTBIER, *Journ. prakt. Chem.* [2] 78, 409.

bestimmt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß so nicht nur die im Gleichgewicht befindliche Säuremenge titriert wird, sondern auch die durch Umwandlung des gelösten Wismutchlorids in Oxychlorid entstehende; da diese aber aus dem durch die Analyse gefundenen Wismutgehalt sofort berechenbar ist, so ist auch die Säurekonzentration im Gleichgewicht bekannt.

Zuerst handelte es sich für uns darum, herauszubekommen, bei welchen Verdünnungen überhaupt keine nachweisbaren Wismutmengen mehr in Lösung gehen, und wir stellten daher die folgenden Versuche an.

1. 1 g BiCl_3 mit 60 ccm Wasser: in der Gleichgewichtslösung ist kein Wismut durch Schwefelwasserstoff nachweisbar;¹ 10 ccm der Lösung enthalten 1.02 Millimol H^+ -Ionen, d. h. so viel Säure, als pro 10 ccm durch Übergang des vorhandenen BiCl_3 in BiOCl durch Verdünnung mit 60 ccm Wasser entstehen kann.

2. 1 g BiCl_3 mit 40 ccm Wasser: in der Gleichgewichtslösung ist durch Schwefelwasserstoff kein Wismut nachweisbar; 10 ccm der Lösung enthalten 1.55 Millimol H^+ -Ionen, d. h. so viel, wie unter diesen Bedingungen entstehen kann.

3. 1 g BiCl_3 mit 30 ccm Wasser: im Gleichgewicht pro 10 ccm Lösung sind 0.005 Millimol Bi^{+++} -Ionen und 2.06 Millimol H^+ -Ionen.

Aus diesen Angaben folgt, daß schon durch verhältnismäßig geringe Wassermengen das Wismut quantitativ ausgefällt wird.

Zum Studium der Massenwirkung des Wassers stellten wir folgende Experimente an:

4. 1 g BiCl_3 auf 16 ccm Wasser: in 10 ccm des Gleichgewichtes 0.013 Millimol Bi^{+++} und 2.88 Millimol H^+ .

5. 1 g BiCl_3 auf 10 ccm Wasser: in 10 ccm des Gleichgewichtes 0.158 Millimol Bi^{+++} und 5.86 Millimol H^+ .

6. 1 g BiCl_3 auf 8 ccm Wasser: in 10 ccm des Gleichgewichtes 0.432 Millimol Bi^{+++} und 6.89 Millimol H^+ .

7. 1 g BiCl_3 auf 4 ccm Wasser: in 10 ccm des Gleichgewichtes 1.96 Millimol Bi^{+++} und 10.15 Millimol H^+ .

8. 1 g BiCl_3 auf 2 ccm Wasser: in 10 ccm des Gleichgewichtes 5.91 Millimol Bi^{+++} und 17.15 Millimol H^+ .

9. 1 g BiCl_3 auf 1 ccm Wasser: in 10 ccm des Gleichgewichtes 14.21 Millimol Bi^{+++} und 25.03 Millimol H^+ .

¹ Nach unseren Erfahrungen geben noch 0.00004 g Wismut in 10 ccm eine merkliche Gelb- bis Braunfärbung.

10. 1 g BiCl_3 auf 0.5 ccm Wasser: in 10 ccm des Gleichgewichtes 29.32 Millimol Bi^{+++} und 33.79 Millimol H^+ .

11. 1 g BiCl_3 auf 0.33 ccm Wasser: in 10 ccm des Gleichgewichtes 43.60 Millimol Bi^{+++} und 36.80 Millimol H^+ .

12. 1 g BiCl_3 auf 0.25 ccm Wasser: in 10 ccm des Gleichgewichtes 53.00 Millimol Bi^{+++} und 40.00 Millimol H^+ .

Die Abhängigkeit der hydrolytischen Ausfällung des Wismuts von der Wasserkonzentration ist unverkennbar: je größer der Wasserzusatz wird, desto kleiner ist die gelöste Wismutmenge.

Um zu erkennen, ob sich nach den anderen, anfangs erwähnten Methoden dieselben Gleichgewichte einstellen, haben wir die weiteren Versuche ausgeführt:

13. Wismutchlorid wird in Salzsäure gelöst und die klare Lösung bei 25° mit so viel Wasser versetzt, bis gerade ein Niederschlag entsteht: in der darüber befindlichen Lösung befinden sich pro 10 ccm 2.46 Millimol Bi^{+++} und 10.91 Millimol H^+ .

14. Zu der Lösung von Versuch 13 wird mehr Wasser gefügt, wodurch wieder Oxychlorid ausfällt: in 10 ccm der neuen Lösung sind 1.12 Millimol Bi^{+++} und 9.54 Millimol H^+ .

Diese Zahlen lassen sich in die Tabelle der Versuche 4—12 einordnen.

Schließlich kann man zum Studium der Gleichgewichte Wismutoxychlorid mit Salzsäure zusammenbringen. Das erforderliche BiOCl wurde aus einer salzsauren Wismutchloridlösung durch viel Wasser gefällt; der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Es war a priori nicht unmöglich, daß die Löslichkeit des Oxychlorids in Salzsäure von dem Alter des Präparates abhängt. Dieser Gedanke lag uns nahe, weil der eine von uns¹ derartige Alterungserscheinungen mehrfach bei Metallhydroxyden und -sulfiden beobachtet hat. Wir konnten aber beim Stehen des Oxychlorids im Exsiccator innerhalb einiger Wochen keinen solchen Einfluß konstatieren. Das zu den nachfolgenden Versuchen benutzte Oxychlorid war etwa einen Monat alt. Es wurde im Überschufs mit Salzsäure von verschiedener Konzentration bei 25° während 24 Stunden geschüttelt, worauf wir absetzen ließen und dann die klare Lösung analysierten.

15. BiOCl mit Salzsäure 0.959-norm.: 10 ccm enthalten 0.808 Millimol Bi^{+++} und 8.07 Millimol H^+ .

¹ W. HERZ, *Z. anorg. Chem.* 25, 155; 27, 390; 28, 474.

16. BiOCl mit Salzsäure 4.952-norm.: 10 ccm enthalten 12.18 Millimol Bi⁺⁺⁺ und 22.14 Millimol H⁺.

17. BiOCl mit Salzsäure 5.788-norm.: 10 ccm enthalten 14.50 Millimol Bi⁺⁺⁺ und 25.10 Millimol H⁺.

Auch diese Zahlen stimmen in die Tabelle der Versuche 4—12. Das chemische Gleichgewicht

ist nach dem Gesetze der chemischen Massenwirkung bestimmt durch die Beziehung

$$\frac{[\text{BiCl}_3][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{BiOCl}][\text{HCl}]^2} = \text{konst.},$$

wobei die in Klammern stehenden Formeln die Konzentrationen bedeuten. Da BiOCl stets als Bodenkörper vorhanden und H₂O in sehr erheblichem Überschusse zugegen ist, so können sie als konstant angesehen werden, und der Ausdruck für das chemische Gleichgewicht nimmt die einfachere Gestalt an:

$$\frac{[\text{BiCl}_3]}{[\text{HCl}]^2} = \text{konst.}$$

Wir haben diese Beziehung nur für diejenigen Versuche berechnet, bei denen die Wismutkonzentrationen nicht zu klein sind, und finden:

Nr. des Versuches	Quotient	Konstante
13.	$\frac{2.46}{10.91^2}$	0.021
8.	$\frac{5.913}{17.15^2}$	0.020
16.	$\frac{12.18}{22.14^2}$	0.025
9.	$\frac{14.21}{25.03^2}$	0.023
17.	$\frac{14.50}{25.10^2}$	0.023
10.	$\frac{29.32}{33.79^2}$	0.027
11.	$\frac{43.60}{36.80^2}$	0.031
12.	$\frac{53.00}{40.00^2}$	0.033

Aus diesen Zahlen glauben wir auf die Zulässigkeit unseres Ansatzes des Massenwirkungsgesetzes schliessen zu dürfen. Der schwach ansteigende Gang, der besonders bei den höchsten Wismutkonzentrationen erscheint, findet wohl seine Erklärung dadurch, daß in diesen ungemein stark konzentrierten Lösungen unsere Annahme, die Wasserkonzentrationen konstant zu setzen, von den Tatsachen abzuweichen beginnt. Vielleicht spielen auch die in diesen konzentrierten Lösungen sicherlich sehr komplizierten Verhältnisse der gelösten Stoffe bei der Ausbildung dieses Ganges mit.

Es ist eine bekannte Erfahrung, daß die Hydrolyse des Wismutchlorids durch manche Salze zurückgedrängt wird. Wir haben auch diese Erscheinung etwas genauer zu verfolgen versucht. Wir verfahren dabei — in stets gleicher Weise — derart, daß wir abgewogene Wismutchloridmengen mit wechselnden Quantitäten von Salzlösungen zusammenbrachten, wobei wir sowohl die Salze als auch ihre Konzentrationen variierten. Die Versuchsanordnung (bei 25°) und die Bestimmung der gelösten Wismut- und Säuremengen entsprach vollständig dem S. 388—389 Gesagten.

In der nachfolgenden Tabelle ist zunächst der Einfluß verschieden konzentrierter Kochsalzlösungen angegeben; zum Vergleich sind auch die zugehörigen Versuche mit Wasser wiederholt. Die in der Tabelle stehenden Kubikzentimeter Flüssigkeit kamen stets auf 1 g BiCl_3 zur Verwendung; unter Bi^{+++} resp. H^+ sind die Millimole Wismut resp. Säure in 10 ccm Lösung geschrieben.

	Bi^{+++}	H^+		Bi^{+++}	H^+
60 ccm Wasser:	nichts	1.02	60 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. NaCl-Lösg.:	nichts	0.998
10 „	0.158	5.86	10 „	0.290	2.48
4 „	1.96	10.15	4 „	2.29	10.57
2 „	5.91	17.15	2 „	6.80	17.38
1 „	14.21	25.03	1 „	14.40	24.34
			Bi^{+++}	H^+	
60 ccm 1-norm. NaCl-Lösg.:			0.082	0.867	
10	„		1.44	3.32	
4	„		4.01	7.12	
2	„		8.41	12.04	

Die Löslichkeit des Wismutchlorids steigt mit der Kochsalznormalität. In jeder Reihe nimmt der Wismutgehalt der Lösung zu, wenn das zugesetzte Flüssigkeitsquantum sinkt, was darauf hinweist, daß auch unter diesen Verhältnissen eine Hydrolyse als Folge

der Massenwirkung des Wassers vorhanden ist. Die Vermehrung der Löslichkeit des Wismutchlorids durch Natriumchlorid kann nach dem ganzen Verhalten des Wismuts und aus Analogie zu anderen derartigen Fällen wohl nur dadurch erklärt werden, daß komplexe wismut- und chlorhaltige Anionen, etwa vom Typus BiCl_4' , entstehen.

Zum Vergleich haben wir dann den Einfluß von Chlorkalium und Chlorammonium auf die Löslichkeit des Wismutchlorids mit dem des Chlornatriums verglichen. Die Schreibart der folgenden Tabelle entspricht der vorhergehenden:

	Bi^{+++}	H^+		Bi^{+++}	H^+
10 ccm 1-n. NaCl-Lsg.:	1.44	3.32	10 ccm 1-norm. KCl-Lösg.:	1.44	3.33
4 " "	4.01	7.12	4 " "	4.11	6.93
2 " "	8.41	12.04	2 " "	8.42	11.82
			Bi^{+++}	H^+	
			10 ccm 1-norm. NH_4Cl -Lösg. ¹ :	1.43	3.41
			4 " "	3.69	7.11
			2 " "	8.10	11.34

Die verschiedenen Alkalichloride haben also dieselbe Wirkung.

Es macht auch keinen wesentlichen Unterschied aus, wenn man an Stelle der Alkalichloride das Chlorid eines alkalischen Erdmetalles benutzt:

	Bi^{+++}	H^+		Bi^{+++}	H^+
4 ccm 1 n.-NaCl-Lös.:	4.01	7.12	4 ccm 1 n.- $\frac{\text{SrCl}_2}{2}$ -Lös.:	3.92	6.76

Schließlich haben wir noch einige Alkalisalze mit anderen Anionen geprüft:

	Bi^{+++}	H^+
4 ccm 1-norm. NaCl-Lösung:	4.01	7.12
4 " 1-norm. NaBr-Lösung:	4.84	5.95
4 " 1-norm. KNO_3 -Lösung:	2.88	10.54
4 " 1-norm. $\frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{2}$ -Lösg.:	1.96	10.68
4 " Wasser	1.96	10.15

Nach diesen Zahlen wirkt das Bromid noch mehr als das Chlorid der Hydrolyse entgegen, das Nitrat weniger, und das Sulfat hat gar keinen Einfluß, wie der Vergleich mit dem analogen Wasser- versuche lehrt.

¹ Hier sind infolge der Bildung von Ammoniak die Säurewerte etwas ungenau.

Hydrolyse des Wismutbromids bei 25°.

Nach den Erfahrungen über die Hydrolyse des Wismutchlorids und der anfänglich schon hervorgehobenen Tatsache, daß auch hier nur ein einziges Hydrolysenprodukt, das Wismutoxybromid, BiOBr, existiert, hielten wir es für genügend, uns hier kürzer zu fassen.

Wir haben bei 25° Versuche angestellt, um den Einfluß verschiedener Wassermengen auf Wismutbromid (von Kahlbaum bezogen) zu erkennen, wobei die Untersuchung genau dem beim Wismutchlorid auf S. 388—389 Gesagten entsprach:

1 g BiBr₃ auf 60 ccm Wasser: in 10 ccm des Gleichgewichtes keine Millimol Bi⁺⁺⁺ und 0.762 Millimol H⁺.

1 g BiBr₃ auf 30 ccm Wasser: in 10 ccm des Gleichgewichtes 0.003 Millimol Bi⁺⁺⁺ und 1.48 Millimol H⁺.

1 g BiBr₃ auf 10 ccm Wasser: in 10 ccm des Gleichgewichtes 0.60 Millimol Bi⁺⁺⁺ und 3.27 Millimol H⁺.

1 g BiBr₃ auf 4 ccm Wasser: in 10 ccm des Gleichgewichtes 2.56 Millimol Bi⁺⁺⁺ und 6.09 Millimol H⁺.

1 g BiBr₃ auf 2 ccm Wasser: in 10 ccm des Gleichgewichtes 6.02 Millimol Bi⁺⁺⁺ und 9.15 Millimol H⁺.

1 g BiBr₃ auf 1 ccm Wasser: in 10 ccm des Gleichgewichtes 12.43 Millimol Bi⁺⁺⁺ und 15.04 Millimol H⁺.

1 g BiBr₃ auf 0.5 ccm Wasser: in 10 ccm des Gleichgewichtes 23.95 Millimol Bi⁺⁺⁺ und 22.10 Millimol H⁺.

1 g BiBr₃ auf 0.33 ccm Wasser: in 10 ccm des Gleichgewichtes 34.40 Millimol Bi⁺⁺⁺ und 26.70 Millimol H⁺.

Das Massenwirkungsgesetz fordert für die Umsetzung

(analog wie beim Wismutchlorid) die Beziehung

$$\frac{[\text{BiBr}_3]}{[\text{HBr}]^2} = \text{konst.}$$

Die Ausrechnung bei den letzten sechs Versuchen der Tabelle führt zu folgenden Werten:

$$\frac{0.60}{3.27^2} = 0.056$$

$$\frac{2.56}{6.09^2} = 0.069$$

$$\frac{6.02}{9.15^2} = 0.072$$

$$\frac{12.43}{15.04^2} = 0.055$$

$$\frac{23.95}{22.10^2} = 0.049$$

$$\frac{34.40}{26.70^2} = 0.049$$

Ogbleich die Quotienten im einzelnen Abweichungen zeigen, glauben wir doch annehmen zu dürfen, dafs die Zahlen die Richtigkeit der einfachen Beziehung des Massenwirkungsgesetzes dartun.

Hydrolyse des Wismutjodids.

Dafs das Wismutjodid gegen Wasser ungleich beständiger ist, als das Chlorid und Bromid, geht schon aus der Tatsache hervor, dafs man nach RAMMELSBURG,¹ ARPPE² und MUIR³ Wismutjodid durch Fällung auf nassem Wege herstellen kann. Freilich hat BIRKENBACH⁴ in einer unter GUTBIERS Leitung ausgeführten Untersuchung nachweisen können, dafs die nach den eben erwähnten Methoden dargestellten Präparate stets etwas Oxyjodid enthalten. Um aber durch Schütteln von Wismutjodid mit Wasser das Oxyjodidgleichgewicht zu erreichen, ist bei 25° so lange Zeit nötig, dafs die experimentelle Untersuchung daran scheitert. Leichter vollzieht sich diese Umwandlung, worauf auch RAMMELSBURG und MUIR schon aufmerksam gemacht haben, bei höherer Temperatur. Da wir beabsichtigen, auch die Hydrolyse des Wismutchlorids und -bromids noch bei höherer Temperatur zu verfolgen, werden wir später im Zusammenhang damit auch über die Spaltung des Wismutjodids berichten.

Hydrolyse des Wismutfluorids.

Das Wismutfluorid stellten wir nach einer Angabe von GOTT und MUIR⁵ in der Weise her, dafs wir Wismutnitrat in Wasser unter Zusatz der gerade nötigen Menge Salpetersäure auflösten und mit einer wässerigen Natriumfluoridlösung fällten. Der Niederschlag wurde abgegoocht, mit kaltem Wasser ausgewaschen und mehrmals mit kochendem Wasser behandelt. Das im Vakuum getrocknete Präparat hatte nach der Analyse die Zusammensetzung BiF_3 :

0.1770 g Substanz ergaben 0.1711 g $\text{Bi}_2\text{S}_3 = 78.5\%$ Bi; berechnet für BiF_3 78.5% Bi.

Das Fluorid erleidet also unter diesen Bedingungen weder durch kaltes noch durch kochendes Wasser eine Zersetzung in ein Oxyfluorid.

¹ Pogg. Ann. 48, 166.

² Pogg. Ann. 64, 248.

³ Journ. Chem. Soc. 33, 201; 39, 36 ff.

⁴ Ber. deutsch. chem. Ges. 40, 1404.

⁵ Journ. Chem. Soc. 53, 137.

Breslau, Chemisches Institut der Universität, 4. Januar 1909.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Januar 1909.