V. *Bemerkungen über die Verbindungen des Wismuths mit Chlor, Brom und Jod;*
von Rudolph Wèber.

Das Wismuthoxydul und das entsprechende Chlorür sind von Schneider aufgefunden und studirt worden¹⁾. Derselbe hat zur Darstellung des Chlorürs verschiedene Wege eingeschlagen und nachgewiesen, daß Wismuthchlorür beim Erhitzen von Ammoniumwismuthchlorid im Wasserstoffstrome gebildet wird, auch in geringer Menge schon beim Schmelzen dieses Doppelsalzes entsteht, dagegen durch Einwirkung von Wismuthpulver auf Quecksilberchlorür leichter und reiner erhalten werden kann. Das nach der ersten Methode dargestellte Chlorür enthält noch Salmiak, das nach der zweiten Methode erhaltene ist nicht ganz frei von Quecksilber.

Früher schon hatte Heintz²⁾ die Darstellung einer niedrigen Chlorstufe mehrfach versucht, und erwähnt bei Gelegenheit der Mittheilung seiner Versuche, daß metallisches Wismuth nicht auf das Chlorid einwirkt, sich auf diesem Wege also kein Wismuthchlorür bilden läßt. Durch einige Erscheinungen, welche ich bei den Versuchen mit dem Chlorphosphor beobachtete, wurde ich zu mehreren That- sachen geleitet, die den Ausgangspunkt der folgenden Untersuchung bildeten, durch welche ich nachzuweisen hoffe, daß das Wismuthchlorid durch viele Körper, die mit Chlor sich direct verbinden können, in Wismuthchlorür übergeführt wird.

Das Dreifach-Chlorwismuth, dessen Farbe gewöhnlich gelb oder grauweiß angegeben wird, ist im reinsten Zustande schneeweiß; die Färbung rührt von Spuren von Verunreinigungen her, welche auf das Chlorid reducirend einwirkten. Bei der Darstellung des reinen weißen Chlo-

1) Pogg. Ann. Bd. 88, S. 45 und Bd. 96, S. 130.

2) Pogg. Ann. Bd. 63, S. 55.

rids muß man deshalb jede Spur von Staub oder organischer Substanz fernhalten. Ich habe den zur Trockne verdampften Rückstand der Auflösung von Wismuth in Königswasser in einer Retorte bis zur Entfernung des größten Theils des Wassers erhitzt und in einer Glasröhre, die zur Zerstörung von Staub etc. vorher erhitzt worden ist, vorsichtig destillirt. Das basische als Rückstand bleibende Chlorid ist durch Eisen meist etwas gefärbt.

Durch Erwärmen von Chlorwismuth mit metallischem Wismuth läßt sich Wismuthchlorür leicht bilden. Das Gemenge wird am sichersten in eine Glasröhre eingeschmolzen. Schon beim Schmelzpunkte des Chlorids beginnt die Einwirkung, dasselbe färbt sich zuerst kastanienbraun, wird aber bald intensiv dunkelbraun und ist dann nur noch in ganz dünnen Schichten durchsichtig. Man erhält das Rohr einige Zeit auf einer Temperatur, bei der das Wismuth geschmolzen bleibt und läßt es dann langsam, zweckmäfsig in einem Sandbade, erkalten. Der Ueberschuß des Metalls findet sich als Regulus auf dem Boden und läßt sich von dem gebildeten Chlorür leicht abtrennen. Es ist nicht vortheilhaft das Metall als Pulver anzuwenden, weil dann die Aussonderung schwieriger vollständig stattfindet.

Die auf diese Weise erhaltene Verbindung zeigt alle die Eigenschaften, welche Schneider an dem Wismuthchlorür beobachtet hat; es ist braunschwarz, leicht schmelzbar, krystallinisch. Nach vorsichtiger Abkühlung findet man sogar die Höhlungen in einer etwas größeren Menge öfter mit ausgebildeten nadelförmigen Krystallen besetzt. Durch Wasser wird es zersetzt, in höherer Temperatur zerfällt es in Chlorid und Metall. Von concentrirter Salmiaklösung wird es gleichfalls zersetzt; eine Doppelverbindung, welche bekanntlich das Chlorid bildet, konnte ich mit dem Chlorür auf diese Weise nicht erhalten.

Die Analyse derselben wurde so ausgeführt, dafs eine gewogene Menge mit Salpetersäure behandelt, mit Schwefelammonium digerirt und dann auf bekannte Weise in Wismuthoxyd verwandelt wurde.

Drei Versuche ergaben:

Angew. Subst.	Wismuthoxyd	Wismuth auf 100 Th.
1,326	1,114	75,3
1,347	1,129	75,1
1,500	1,254	74,9

Nach der Formel:

sind in 100 Theilen

74,59

Wismuth enthalten.

Die gefundenen Werthe liegen den berechneten so nahe, dafs kein Zweifel über die Natur der Verbindung obwalten kann; auch scheint mir hiernach die directe Bestimmung des Chlors unwesentlich.

Es würde sehr wünschenswerth seyn, die Zusammensetzung der von der übrigen Masse getrennten Krystalle zu bestimmen; leider ist aber die Substanz durch die Feuchtigkeit der Luft so leicht veränderlich, dafs die mechanische Abscheidung derselben nicht gelingt.

Die gefundenen Werthe für das Wismuth sind etwas gröfser als die Theorie erfordert; ich glaube, dafs der Grund hiervon nicht sowohl in der unvollständigen mechanischen Absouderung des überschüssigen Wismuths zu suchen ist, sondern darin liegt, dafs das Chlörür etwas Wismuthmetall aufzulösen im Stande ist. Bei den Brom- und Jodverbindungen findet diefs noch in höherem Maafse statt.

Das Wismuthchlörür läfst sich ferner direct durch Einwirkung von Chlor auf das Metall bilden. Das Wismuth verbindet sich bekanntlich mit dem Chlor unter Feuererscheinung zu Wismuthchlorid, wenn man dasselbe als Pulver in einen mit Chlor gefüllten Raum bringt. Heintz bemerkt, dafs das entstehende Product öfter braun gefärbt sey und schiebt diese Färbung auf eine Verunreinigung. Schneider erklärt dieselbe durch die gleichzeitige Bildung von etwas Chlörür. Ich habe diesen Gegenstand genauer verfolgt und gefunden, dafs das Wismuth mit dem Chlor sich zunächst zu Chlörür ohne Feuererscheinung verbinden kann, während

beim Verbrennen des Metalls im Chlor sich sogleich das Chlorid bildet. Man kann sich hiervon leicht überzeugen, wenn man Wismuthpulver in eine kleine Retorte bringt, durch den Hals derselben das Gasrohr so führt, daß das Metall nicht von dem Strom direct getroffen wird und das Gas langsam Zutreten läßt. Es umgibt sich dann bald das Metall mit einer braunen öligen Flüssigkeit. Wird dagegen ein rascher Strom von Chlor auf das Metall geleitet, so verbrennt es unter Funkensprühen zu Chlorid, welches mit dem metallischen Wismuth in Berührung sich aber sofort bräunt. Bei längerer Einwirkung des Chlors wird schließlich das Chlorür in Chlorid verwandelt.

Außer dem Wismuth wirken verschiedene Körper, welche Chlor aufnehmen können, auf das Chlorid in ähnlicher Weise ein. Erwärmt man Chlorwismuth mit etwas Phosphor, so wird es sofort gebräunt, Dreifach-Chlorphosphor wird gebildet. Desgleichen wird das Chlorid durch verschiedene Metalle, Zink, Zinn etc. selbst Quecksilber und Silber zu Chlorür reducirt. Das Silber war aus reinem Chlorsilber erhalten. Gold und Platin sind dagegen ohne Einfluß. Das Gemisch von Quecksilberchlorür und Wismuthchlorid wird in höherer Temperatur braun beim Erkalten farblos, wohl durch die Bildung von Chlorür in der Wärme. Verschiedene organische Körper wirken gleichfalls auf das Chlorid bei dessen Schmelzpunkte ein und färben dasselbe schwarz oder braunroth. Da geringe Mengen von Chlorür schon stark tingiren, so ist die Darstellung des farblosen Chlorids mit Schwierigkeiten verknüpft.

Bromwismuth.

Das Bromwismuth ist von Serullas durch Einwirkung von Wismuth auf überschüssiges Brom erhalten und als ein dem Jod ähnlich gefärbter bei 200° schmelzbarer Körper beschrieben worden ¹⁾. Da Brom und Wismuth schwer auf einander wirken, so erfolgt die Bildung des Bromids leichter durch Erhitzen von Wismuth in Bromdampf; ich bringe

1) *Ann. de chim. et phys.* T. 38, p. 323.

das Metall einfach in eine Kugelhöhre, deren eines Ende zugeschmolzen nach abwärts gebogen ist und als Reservoir für das Brom dient. Das Bromid welches sich unter Funken-sprühen bildet, destillirt als rothe Flüssigkeit und erstarrt zu einer krystallinischen schwefelgelb gefärbten Masse; dasselbe ist etwas schwieriger schmelzbar als das Chlorid, färbt sich bei höherer Temperatur vorübergehend roth. Durch Wasser wird es zersetzt, Salpetersäure löst es unter Zersetzung leicht auf; seine Zusammensetzung entspricht wie zu erwarten war der Formel:

Gegen Wismuthmetall verhält sich das Bromid wie das Chlorid, es wird durch eine kleine Menge desselben schon tief dunkel gefärbt. Auch andere Metalle bewirken diese Veränderung. Schmilzt man das Bromid mit der Hälfte der Menge von Wismuthmetall als dasselbe enthält, so bildet sich eine braune Masse, in der beim vorsichtigen Erkalten nadelförmige Krystalle sich ausscheiden. Wasser zersetzt dieselbe, Salzsäure scheidet Wismuth als feines sammetschwarzes Pulver ab. In höherer Temperatur zerfällt es in Metall und Bromid. Aus diesem Verhalten kann man mit großer Wahrscheinlichkeit auf ein Wismuthbromür schließen; dasselbe läßt sich indessen nicht durch Schmelzen von Bromid mit überschüssigem Wismuth erhalten, weil es Wismuth aufzulösen vermag. Das durch Schmelzen und vorsichtiges Erkalten erhaltene krystallinische Product enthielt 63,0 und 62,2 Proc. Wismuth, während das der Formel entsprechende Bromür nur 56,5 Proc. enthalten dürfte. Die von Serullas als Wismuthbromid beschriebene stahlgraue Verbindung war wahrscheinlich durch Bromür verunreinigt.

Jodwismuth.

Das Dreifach-Jodwismuth ist von Schneider zuerst auf trockenem Wege durch Einwirkung von Jod auf Schwefelwismuth erhalten, und genauer studirt worden ¹⁾. Die

1) Pogg. Ann. Bd. 99, S. 470.

früher von Berthemot und Rammelsberg ¹⁾ angestellten Versuche lehren, daß Wismuth und Jod nur geringe Verwandtschaft zeigen, weshalb beim Erhitzen des Gemenges beider das Jod zum Theil unverbunden sich verflüchtigt. Sehr leicht läßt sich auf trockenem Wege die Verbindung bilden, wenn man auf in einem Glasröhrchen stark erhitztes Wismuth Jod in kleinen Partien wirft; dasselbe wird unter heftiger Reaction dann fast vollständig aufgenommen. Durch Destillation bei Luftausschluss erhält man das Jodid als eine glänzend schwarze abfärbende Masse, welche ein blättriges Gefüge zeigt und auf dem Bruche vollkommenen Metallglanz besitzt. Das auf nassem Wege bereitete Jodid geht, wenn es zuvor von Wasser befreit worden, durch Destillation bei abgehaltener Luft in diesen Zustand über; es entsteht hierbei indessen etwas Jod und basisches Jodid. Das Jodid nimmt nun metallisches Wismuth ohne dabei seine Structur wesentlich zu verändern auf, dasselbe bleibt beim Erwärmen mit Salzsäure als feines schwarzes Pulver zurück. Schmilzt man das Jodid mit überschüssigem Wismuth zusammen, so findet sich ein Theil desselben als Regulus auf dem Boden, das darüber befindliche Product enthält 52,0 bis 55,8 Proc. Wismuth, das reine Jodür dürfte nur 45,0 Proc. enthalten. Es möchte schwer zu entscheiden seyn, ob hier zunächst ein Jodür sich bildet, eine Farbenveränderung, welche bei dem Chlorid und Bromid beim Schmelzen mit Wismuth eintritt, ist hier nicht zu beobachten.

1) Gmelin Handb. Bd. 2, S. 854.