

# Über die Einwirkung von Mannit auf Wismutnitrat.

Von

L. VANINO und O. HAUSER.

Verbindungen des Wismutoxydes mit Alkoholen und ähnlichen Körpern sind bisher noch nicht bekannt gewesen. Unsere Kenntnisse über das Verhalten derartigen Substanzen Wismutsalzen gegenüber sind sehr gering und beschränken sich fast ausschließlich auf einige Bemerkungen betreffend die Löslichkeit einiger Wismutsalze in Alkoholen bzw. des Verhaltens dieser Lösungen. So führt die Litteratur Methylalkohol als Lösungsmittel für das Trichlorid des Wismuts, Glycerin<sup>1</sup> als Lösungsmittel für das Wismutnitrat auf. Jedoch ist in diesen Fällen niemals die Frage aufgeworfen worden, ob nicht mit der Auflösung eine chemische Veränderung verknüpft sei, obgleich eine solche z. B. zwischen Glycerin und Wismutnitrat sehr wahrscheinlich ist, da überschüssiges Natron oder Kali in dieser Lösung keine Fällung bewirkt. Überhaupt zeigen Alkohole und Phenole, ähnlich wie bei dem Aluminium, dem dreiwertigen Eisen und Chrom, die Neigung, die Fällbarkeit von Wismutsalzlösungen durch Alkali zu verhindern. Ganz analog ist das Subgallat des Wismuts und, wie wir fanden, auch das salicylsaure und kampfersaure Salz desselben alkalilöslich. HERZFELD und SCHNEIDER<sup>2</sup> fanden Wismutnitrat in konzentrierter *d*-Fructoselösung leicht und ohne Zersetzung löslich. Diese Lösungen konnten mit Alkohol gefällt werden und lieferten dann weiße Pulver, die Verbindungen des Wismutoxyds mit *d*-Fructose darstellten. Doch konnten HERZFELD und SCHNEIDER keine Substanzen einheitlicher Zusammensetzung erhalten.

---

<sup>1</sup> Siehe u. a. das Verhalten des Glycerins gegen Metalloxyde. Inaug.-Diss. (HILGER), BÜLLNHEIMER.

<sup>2</sup> LIPPMANN, Chemie der Zuckerarten.

So schien es von Interesse, die Einwirkung eines höheren Alkohols auf Wismutnitrat näher zu verfolgen. Als sehr geeignet zu diesem Zweck erwies sich der Mannit, der eine ziemlich bedeutende Reaktionsfähigkeit gegen Wismutnitrat besitzt.

Die hauptsächlichsten Resultate der nachstehenden Untersuchung sind folgende:

1. Wismutnitrat giebt, mit einer genügenden Menge Mannit zerrieben, klare, wässrige Lösungen, die mit beinahe unbeschränkten Mengen Wasser ohne jede Zersetzung vermischt werden können.

2. In diesen Lösungen spielen sich langsamverlaufende Reaktionen ab, die auf einen stufenweis fortschreitenden, völligen Ersatz der Salpetersäure durch Mannit hinzielen.

3. Mittel- und Endprodukte dieser Reaktion sind isolierbar, erstere mit noch einem Teil chemisch an Wismut gebundener Salpetersäure, letztere vollständig frei davon. Alle diese Körper sind in Natronlauge und in Kalilauge leicht löslich; einzelne davon auch in Wasser.

In reinem Zustand konnten die Verbindungen

1.  $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,
2.  $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6)_4$

erhalten werden.

## I. Über die Löslichkeit von Wismutnitrat in wässriger Mannitlösung und über die Eigenschaften derartiger Lösungen.

Um zu Lösungen von Wismutnitrat in wässriger Mannitlösung zu kommen, geht man am geeignetsten in folgender Weise vor. Man zerreibt krystallisiertes Wismutnitrat mit Mannit in dem Mengenverhältnis 2,6 : 1, d. h. so viel Mannit als dem Molekularverhältnis  $1\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : 1\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$  entspricht. Nach kurzer Zeit wird die Masse klebrig und zerfließt. Man übergießt dann sofort mit Wasser (ca. 300 ccm auf 100 g Wismutnitrat) und bringt in einen Kolben. Nach kurzem Umschütteln erhält man so eine vollständig klare Lösung, die mit beliebigen Mengen Wasser ohne jede Trübung versetzt werden kann. Nach unseren Erfahrungen kann die relative angewandte Menge Mannit noch bedeutend verringert werden. Dann wächst jedoch die Zersetzbarkeit durch Wasser sehr rasch an. Bei dem Molekularverhältnis  $2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : 1\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$  erhält man noch klare wässrige Lösungen. Dieselben schneiden jedoch nach kurzem Stehen basisches Salz vollständig frei von Mannit ab. Mit zu-

nehmendem Gehalt an Mannit nehmen diese Lösungen an Beständigkeit gegen die Hydrolyse zu. Der Mannit verhält sich also hier ähnlich wie freie Säure.

Auch in anderer Hinsicht sind die Lösungen mit größerem relativen Gehalt an Mannit bedeutend beständiger. Beim Stehen fangen die Lösungen mit wenig Mannit nach wenigen Tagen schon bei gewöhnlicher Temperatur an, Stickstoff und nitrose Dämpfe zu entwickeln, und färben sich hierbei durch gelb, grün bis tiefbraun und selbst schwarz, ohne daß jedoch eine Ausscheidung eintritt. Bei dem oben angeführten Verhältnis 1 Wismutnitrat zu 1 Mannit und den Lösungen mit noch größerem Gehalt an Mannit war das auch in einer sehr großen Anzahl von Versuchen und bei monatelangem Stehen nicht zu bemerken.

Diese Lösungen sind, wie weiter unten gezeigt werden wird, ein sehr gutes Ausgangsmaterial für die Darstellung von Wismutsalzen.

Starke Mineralsäuren fällen aus ihnen sofort die betreffenden basischen Salze. Metallisches Zink, namentlich Zinkstaub, fällt aus der Lösung unter heftigster Reaktion metallisches Wismut; ebenso, wenn auch etwas schwächer, reagieren Zinn und Eisen. Kupfer dagegen löst sich langsam unter Gasentbindung, ohne daß Wismut abgeschieden wird, darin auf. Es ist also das Wismut wenigstens teilweise an Mannit gebunden und Salpetersäure frei geworden. Diese Vermutung findet auch Bestätigung in dem Verhalten der Lösungen beim Abdampfen.

Dampft man in einer Schale auf dem Wasserbade ab, so reagiert die frei gewordene Salpetersäure mit einem Teil des Mannits, indem sich Stickstoff und Stickoxyd in großer Menge entwickeln, ohne daß sich jedoch die Flüssigkeit durch Ausscheidungen trübt. Erst nachdem die Lösung beinahe vollständig eingedampft ist, findet unter heftigster Reaktion vollständige Zersetzung statt, unter Abscheidung eines unlöslichen weißen Pulvers. Auch langsames Verdampfen über konzentrierter Schwefelsäure führt nicht zu einem Krystallisationsprodukt. Nachdem die Flüssigkeit beinahe vollständig eingeeengt war, zersetzte sich die gummiartig zäh gewordene und tiefbraun gefärbte Masse plötzlich unter starkem Aufschäumen vollständig. Wie bei dem vorhergehenden Versuch enthielt sie keine wasserlösliche Wismutverbindung mehr.

Es ist demnach kein Zweifel, daß gleich zu Beginn der Mannit mit dem Wismutnitrat in Reaktion tritt und teilweise die Salpetersäure frei macht. Beim Stehen nun machen diese Lösungen be-

merkwürdige Veränderungen durch, die sich ihrer qualitativen Natur nach leicht verfolgen lassen. Die frische Lösung mit Kalium- oder Natriumhydroxylösung versetzt scheidet, Wismutmetahydrat ab, das im Überschuß des Fällungsmittels nicht mehr löslich ist. Die überstehende alkalische Lösung giebt mit Schwefelammonium starke Wismutreaktion. Nach einwöchentlichem Stehen färbt sich die Lösung schwach gelblich; dann fällen Kali- und Natronlauge weiße Niederschläge, die im Überschuß des Fällungsmittels leicht löslich sind. Aus der frischen Lösung fällt Alkohol ungefähr  $\frac{2}{5}$  des angewandten Mannits in den charakteristischen, verfilzenden, weißen Nadelchen wismutfrei aus. Die überstehende Lösung enthält alles Wismut. Aus Lösungen, die längere Zeit gestanden haben, fällt Alkohol im allgemeinen keinen Mannit mehr, sondern weiße Niederschläge, die teilweise in Wasser, ausnahmslos aber in Kali- und Natronlauge löslich sind und Wismut neben Mannit als wesentlichen Bestandteil enthalten.

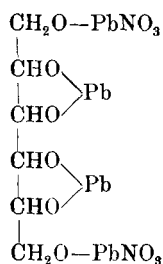
Es wurde versucht, den Fortschritt der Reaktion durch Titrieren der freien Salpetersäure zu messen. Der Versuch scheiterte jedoch daran, daß sich ein genauer Endpunkt nicht feststellen ließ. Es zeigte sich jedoch, daß in allen Fällen mindestens  $\frac{2}{3}$  der vorhandenen Salpetersäure mit  $\frac{1}{x}$ -normaler Kalilauge neutralisiert werden konnten, ehe mit Phenolphthalein deutliche Rotfärbung auftrat. Ungefähr gleichzeitig mit dem Auftreten der Rotfärbung bewirkte die Kalilauge auch die Ausscheidung unlöslicher Produkte.

Wie weiter unten gezeigt werden wird, gelingt es jedoch, aus Lösungen, die sehr lange gestanden haben, salpetersäurefreie Wismutmannitverbindungen abzuscheiden. Als Zwischenprodukte traten krystallisierte Körper auf, die neben Mannit und Wismut noch Salpetersäure als wesentlichen Bestandteil enthalten. Wie schon erwähnt, fällt aus einer Lösung, die nur kurze Zeit gestanden hat, Alkohol (ein doppeltes Volumen) zunächst einen Teil des Mannits unverändert wieder aus; fällt man dann die überstehende klare Lösung mit Äther, so erhält man Fällungen, die Mannit, Salpetersäure und Wismut enthalten. Dieselben sind in Wasser schwer löslich, lösen sich aber ausnahmslos schon in der Kälte leicht und jeden Rückstand in Kali- und Natronlauge. Aus dieser letzteren Eigenschaft geht hervor, daß sie ihren Gehalt an Salpetersäure nicht etwa unverändertem Wismutnitrat verdanken. Die Salpetersäure kann durch Erhitzen mit Ferrochlorid und Salzsäure abgespalten werden. Sie ist also an das Wismut gebunden. Es ist jedoch nicht gelungen,

Versuchsbedingungen zu fixieren, die ein konstant zusammengesetztes Material ergeben hätten. Trotzdem muß nach den Resultaten der Analyse angenommen werden, daß es sich hier um Verbindungen der verschiedenen basischen Nitratre des Wismuts mit Mannit handelt. Es möge hier die Zusammensetzung eines nach dem obigen Verfahren dargestellten Produktes Platz finden. Dasselbe wurde mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Zum Vergleich sind rechts die Zahlen angeführt, die sich für eine Verbindung von der Formel  $\text{BiO}(\text{NO}_3)\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$  berechnen würden.

Gefunden:		$\text{BiONO}_3\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ :
C = 14.4	14.2 %	C = 15.3 %
H = 2.8	2.7	H = 2.98
N = 3.06		N = 2.98
Bi = 25.1		Bi = 24.5

Noch bemerken möchten wir, daß SMOLKA<sup>1</sup> s. Z. die Darstellung von salpetersaurem Mannitblei gelang, dem er die Formel gab:



## II. Die salpetersäurefreien Verbindungen des Mannits mit Wismut.

Als eine Wismutnitratmannitlösung, die mehr als drei Monate gestanden hatte, mit dem Fünffachen ihres Volumens an Alkohol versetzt wurde, fiel sofort ein feiner weißer Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Alkohol gewaschen keine Salpetersäurereaktion mehr zeigte. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure bestand er aus gelblich-weißen krystallinischen Körnern. In viel kaltem Wasser löst sich dieser Körper mit geringer Trübung. Durch Kalilauge wird die Lösung klarer, die Trübung jedoch nicht ganz beseitigt. Bei dem Füllen mit Alkohol wird also eine geringe Menge Wismutmetahydrat mitgefällt. Durch Wiederauflösen in Wasser und erneutes Füllen läßt sich die Substanz nicht reinigen, da durch Wasser

<sup>1</sup> *Monatsh. f. Chem.* 6, 198.

geringe Zersetzung stattfindet. Die Analyse läßt erkennen, daß dem Produkt ein Körper von der Zusammensetzung  $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6)_2$  zu Grunde liegt. Aus den obengenannten Gründen konnte derselbe nicht rein erhalten werden. Es erklärt sich so auch der zu große Wismutgehalt.

	Bi		C		H	
Berechnet:	50.3		17.3		3.4	
Gefunden:	51.3	51.2	16.2	15.6	3.2	3.0

Jedoch war in manchen Produkten der Kohlenstoffgehalt noch geringer und sank, bis zu 14<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Es scheint also unmöglich, auf diesem Weg wohlcharakterisierte Verbindungen des Wismutoxydes mit Mannit in dem Molekularverhältnis 1:1 darzustellen.

Die Substanz ist in Natronlauge, Kalilauge, jedoch nicht in Ammoniak und Barytwasser löslich. Erhitzt, verbrennt sie langsam unter teilweiser Reduktion zu Wismut.

Wismutoxyd-Mannithydrat,  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Aus dem Filtrat von dem oben analysierten Körper schied sich nach eintägigem Stehen ein gut krystallisierter Körper ab; mit absolutem Alkohol gewaschen bildet derselbe ein rein weißes Pulver, das in Wasser sehr leicht und klar löslich ist. Die wässrige Lösung wird durch keinen, noch so großen Zusatz davon getrübt.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergibt die Zusammensetzung  $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

	Bi		C		H		H <sub>2</sub> O	
Berechnet:	33.4		23.09		4.8		4.4	
Gefunden:	33.3	33.4	22.9		4.3		3.9	4.1

Der Wasserverlust tritt zwischen 120° und 130° ein. Beim Stehen an der Luft, z. B. schon auf der Wage, nimmt die Substanz rasch wieder an Gewicht zu. Es wurde deshalb eine gewogene Menge mehrere Tage über Wasser stehen gelassen. Sie hatte jedoch selbst nach einer Woche keine wesentliche Menge davon aufgenommen.

Man erhält diese Verbindung am einfachsten aus Lösungen, die auf ein Molekül Wismutnitrat zwei Moleküle Mannit enthalten. Fällt man derartige Lösungen, die hinreichend lange gestanden haben, mit dem 4—5fachen Volumen an Alkohol, so erhält man sie als schön krystallisierten Niederschlag, der sich zu flockigen Massen zusammenballt.

Der Körper zeigt genau dieselben Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung wie der oben beschriebene.

	C	H	H <sub>2</sub> O
Berechnet:	23.09	4.8	4.4
Gefunden:	23.4	4.98	4.1

Aus Lösungen, die nicht hinreichend lange gestanden haben (ca. 3 Wochen), erhält man Niederschläge, die in Wasser nicht ganz klar löslich sind und allerdings zum größten Teil aus dem beschriebenen Körper bestehen; sie sind jedoch von ihren salpetersäurehaltigen Verunreinigungen nur schwer zu trennen. Auch durch wiederholtes Auflösen und Wiederfällen bringt man die Salpetersäure-Reaktion nicht ganz zum Verschwinden.

In dieser Verbindung ist der süße Geschmack des Mannits vollständig verloren gegangen. Auch die wässrige Lösung ist vollständig geschmacklos. Beim Aufbewahren erleidet er Zersetzung und zwar ohne besondere äußere Einwirkung. Eine Probe hatte nach 3 monatlichem Stehen im verschlossenen Gefäß ihre Löslichkeit in Wasser und Alkalien vollständig verloren. Die wässrige Lösung wird durch geringe Mengen verdünnter Säuren unter Abscheidung der betreffenden basischen Salze gefällt.

Die elektrolytische Leitfähigkeit der Lösung in Wasser ist äußerst gering, so daß sie dem vollständig reinen Körper wahrscheinlich überhaupt nicht zukommt. Aus einer 1%igen Lösung schlagen Ströme von 0.1—0.2 Ampère langsam ganz geringe Mengen Metall nieder, dem Wismutmetahydrat beigemengt ist. Der Niederschlag zeigt die charakteristische blaugraue Farbe derartiger Gemenge. Allmählich nimmt während des Prozesses die Stärke des Stromes zu, jedenfalls infolge teilweiser Oxydation des Mannits zu Ameisensäure bzw. Essigsäure,<sup>1</sup> womit auch das Ausfallen von Metahydrat seine Erklärung findet.

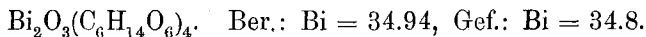
Aus den alkalischen Lösungen wird alles Wismut vollständig und rasch als reines Metall kathodisch niedergeschlagen.

#### Wismutoxydmannit, $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6)_4$ .

Dieser Körper entsteht aus dem vorstehend beschriebenen durch Erhitzen auf 130°. Er bildet ein feines, blaßgelbes Pulver, das in Wasser unlöslich ist, sich aber in Kalilauge und Natronlauge, nament-

<sup>1</sup> AHRENS, Handbuch der Elektrochemie.

lich beim Erwärmen, leicht löst. Wismutoxyd löst sich selbst in kochender alkalischer Monnitlösung nur sehr unvollkommen. Es liegt hier also nicht etwa bloß ein Gemisch von Wismutoxyd mit Mannit vor, wie es sich beim Erhitzen der wasserhaltigen Substanz etwa hätte bilden können, sondern eine wohlcharakterisierte chemische Verbindung.



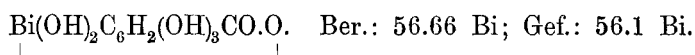
### III. Über die Wismutnitratmannitlösungen als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Wismutsalzen.

Die größte Schwierigkeit bei der Darstellung von Wismutsalzen durch doppelte Umsetzung bereitet im allgemeinen die Auffindung einer geeigneten Wismutlösung als Ausgangsmaterial. Einfache wässrige Lösungen, die äquivalente Mengen Wismut und Säure enthalten, sind bisher nicht bekannt. Wegen der großen hydrolytischen Reaktionsfähigkeit des Wassers gegen Wismutsalze sind wässrige Lösungen derselben nur bei einem bedeutenden Überschuß von Säure existenzfähig. Dieser Säureüberschuß verhindert dann bei der doppelten Umsetzung das Ausfallen des gewünschten Produktes oft ganz; jedenfalls aber beeinträchtigt er in den meisten Fällen die Ausbeute und auch Reinheit stark. In neuerer Zeit ist statt des Wassers vielfach Glycerin als Lösungsmittel empfohlen worden. In der That löst Glycerin ziemlich beträchtliche Mengen Wismutnitrat auf, jedoch erst beim Erhitzen. Allein ganz abgesehen davon, daß schon ein ganz geringer Zusatz von Wasser aus dieser Lösung basisches Nitrat fällt und aus diesem Grunde die Gefahr vorliegt, es könne bei der Salzdarstellung das ausfallende Reaktionsprodukt dadurch verunreinigt sein, hat Glycerin als Lösungsmittel den Nachteil, beim Erhitzen stark reduzierend auf das Wismutnitrat einzuwirken. Nach unseren Versuchen geht diese Reduktion unter geeigneten Umständen bis zu metallischem Wismut; immer aber scheidet bei längerem Erhitzen die Wismutnitratglycerinlösung weißse Niederschläge ab, die den größten Teil des vorhandenen Wismuts enthalten. Andere Lösungsmittel können für diesen Zweck praktisch nicht in Betracht kommen.

Von allen den oben angeführten Fehlern vollkommen frei ist die Lösung von Wismutnitrat in wässriger Mannitlösung. In allen untersuchten Fällen reagierte die frisch dargestellte Wismutnitrat-



mannitlösung gegen Alkalisalze ganz als ob sie nur Wismutnitrat enthielte. Der anwesende Mannit störte die Reaktion in keiner Weise. Da diese Lösungen nur die dem Wismutgehalt äquivalente Menge Säure enthalten, so ist die Darstellung von Salzen durch doppelte Umsetzung sehr erleichtert. In manchen Fällen führt auch schon einfaches Fälln mit der betreffenden Säure zum Ziel. So fällt Oxalsäure das Wismutoxalat als weißes, schön krystallisiertes Pulver, ebenso Citronensäure das Citrat als weißes Krystallpulver. Mit Gallussäure fällt das Subgallat des Wismuts als gelbes amorphes Pulver, salpetersäurefrei und in Natronlauge mit schön roter Farbe löslich, aus.



Mit Tanninlösung fällt ein amorphes braunes Pulver aus; Kaliumchromat und Kaliumdichromat ergeben die bekannten Doppelsalze in gelben Krystallpulvern. Kaliumjodid fällt aus nicht zu verdünnten Lösungen das Trijodid als tiefbraunes Pulver, das in überschüssigem Jodkalium und in Äther löslich ist. Aus sehr verdünnten Lösungen fällt es das ziegelrote Oxyjodid. Die Natriumsalze der Salicylsäure und der Kampfersäure fällen die betreffenden Wismutsalze als weiße Krystallpulver, die, frisch gefällt, in Kalilauge und Natronlauge leicht löslich sind. Boraxlösung fällt einen amorphen weißen Niederschlag.

*Chem. Laboratorium d. Akademie d. Wissenschaften zu München.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juli 1901.