

# Über Wismuthhydroxyd und sein Verhalten gegen Alkalien.

Von

L. MOSER.

In den meisten Lehrbüchern und in der einschlägigen Literatur findet sich bei Beschreibung des Verhaltens von Wismuthhydroxyd gegen überschüssige Kali- oder Natronlauge die Bemerkung, daß dieser Körper darin unlöslich sei. Die Unrichtigkeit dieser Beobachtung kann man sofort auf qualitativem Wege erkennen, indem das Filtrat des mit Laugen in der Wärme behandelten Wismuthhydroxyds mit Natriumsulfid eine deutliche Bräunung zeigt.

Auch über die verschiedenen Hydrationsstufen wurden anläßlich dieser Untersuchung teils widersprechende, teils unwahre Angaben gefunden und es ergab sich daher die Notwendigkeit, eine zusammenhängende Studie über diesen Gegenstand auszuarbeiten.

## I. Die Oxydhydrate des Wismuts.

Haben wir in einer Lösung die normalen  $\text{Bi}^{+++}$ -Ionen und fügen wir  $\text{OH}$ -Ionen hinzu, so entsteht ein weißer Niederschlag, welcher der Hauptsache nach aus dem Wismuthhydroxyd  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  besteht. Wie wir später sehen werden, ist jedoch diese Hydrationsstufe von sehr unbeständiger Art, denn sie gibt außerordentlich leicht Wasser ab.

Es ist bekannt,<sup>1</sup> daß auf diese Weise außerdem basische Salze mitfallen, deren Löslichkeitsprodukt eben gleichzeitig überschritten wird, wenn die Lösung in bezug auf das Wismuthhydroxyd gesättigt erscheint.

Auch durch die umgekehrte Fällung, also durch Einfließenlassen einer Wismutlösung in überschüssige Lauge, wird dieser

---

<sup>1</sup> ARPPE, *Berz. Jahresber.* 25 (1846), 311. — L. MOSER, *Z. anorg. Chem.* 50 (1906), 35.

Umstand nicht gänzlich beseitigt, wenngleich der Gehalt an basischem Salz dann ein geringerer wird. Diese Erscheinung ist vor allem auf die Tendenz des  $\text{Bi}^{+++}$  zurückzuführen, die Bildung des Sauerstoff enthaltenden einwertigen Kations  $\text{BiO}^+$  zu begünstigen, ein Umstand, der sich beispielsweise in der Zusammensetzung des Chromats, Oxalats und in Verbindungen mit organischen Säuren ausdrückt.

Nach den Angaben von THIBAUT<sup>1</sup> soll man ein von basischen Salzen freies Produkt erhalten, wenn man in die Lauge die mit Glycerin versetzte Wismutsalzlösung einfließen läßt und sofort nach beendigter Fällung den Überschufs der Hydroxylionen zum Verschwinden bringt, indem man so viel verdünnte Schwefelsäure hinzufügt, daß nur ganz schwache Alkalität bestehen bleibt. Beim Arbeiten nach seinen Angaben zeigte es sich, daß das erhaltene Oxydhydrat wohl frei von basischem Nitrat war, jedoch Spuren von Sulfat enthielt, das nun in Form eines Komplexions vorlag und nicht vollständig auszuwaschen war. Ich versuchte daher die Schwefelsäure durch Essigsäure oder durch verdünnte Salpetersäure zu ersetzen und erhielt nach dieser Modifikation günstigere Ergebnisse, indem die Produkte vollkommen frei von Nitrat oder Acetat waren. Die Fällung wurde in der Kälte gemacht, das Auswaschen durch oftmaliges Dekantieren mit kaltem Wasser vorgenommen. Während dieses Prozesses nahm der zuerst gelatinös aussehende Niederschlag eine krystallinische Beschaffenheit an. Nach dem Absaugen wurde mit ganz wenig Alkohol nachgewaschen und das Trocknen in verschiedener Weise vorgenommen.

Ein Teil des Produktes wurde an der Luft trocknen gelassen, welcher Vorgang mehrere Tage in Anspruch nahm; aus der folgenden Analyse zeigte es sich, daß dabei von dem feuchten Oxydhydrat beträchtliche Kohlensäuremengen aus der Luft aufgenommen wurden.

Die gefundenen Zahlen waren die folgenden:

$$\begin{array}{l} 88.87\% \text{ Bi}_2\text{O}_3 \\ 4.98\% \text{ H}_2\text{O} \\ 6.20\% \text{ CO}_2 \end{array}$$

während die berechnete Zusammensetzung von  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  wäre:

$$\begin{array}{l} 89.57\% \text{ Bi}_2\text{O}_3 \\ 10.42\% \text{ H}_2\text{O} \end{array}$$

---

<sup>1</sup> THIBAUT, *Journ. Pharm. Chim.* [6] 12 (1900), 559.

Es hat sich also aus dem primär gebildeten Oxydhydrat durch Einwirkung des Kohlendioxyds das basische Carbonat des Wismuts  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  gebildet. Aus diesem Grunde wurden die weiterhin untersuchten Körper immer in einer kohlensäurefreien Atmosphäre getrocknet. Trotzdem läßt es sich nicht vermeiden, daß geringe Kohlensäuremengen während des Waschens aufgenommen werden.

Ein anderer Teil des Produktes wurde sofort mit Alkohol und Äther gewaschen und über Natronkalk durch 3 Stunden getrocknet. Die Analysen dieses und eines anderen, auf demselben Wege dargestellten Körpers ergaben folgendes:

Produkt I		Produkt II	Produkt III
Gefunden:			(nach 6 Stdn.):
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	92.38%	93.55%	93.99%
$\text{H}_2\text{O}$	7.45 „	6.30 „	5.69 „
Berechnet für $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :			
$\text{Bi}_2\text{O}_3$		92.8%	
$\text{H}_2\text{O}$		7.2 „	

Die erhaltenen Resultate deuten darauf hin, daß wahrscheinlich ein Gemisch von  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  und  $\text{BiO} \cdot \text{OH}$  vorliegen dürfte.

Wird der Körper über Schwefelsäure getrocknet, so verliert er mehr Wasser, die erhaltenen Resultate weisen nicht daraufhin, daß die Bildung der Verbindung  $\text{BiO} \cdot \text{OH}$  einen Haltepunkt im Zerfall darstellt.

Es wurde gefunden:

	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	Berechnet für $\text{BiO} \cdot \text{OH}$ :	
Nach 6 Tagen:	96.83%	3.05%		
„ 10 „	97.10 „	2.86 „	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	96.27%
„ 20 „	99.08 „	0.87 „	$\text{H}_2\text{O}$	3.73 „
„ 30 „	99.35 „	0.59 „		

Die Wasserabgabe findet anfangs rascher, später langsamer, jedoch stetig statt.

Es ist anzunehmen, daß im frisch gefällten Zustande das Orthohydrat vorliegt; von den für Wasser gefundenen Werten entsprechen jene noch am besten, welche nach dem Waschen des Produktes mit Alkohol und wasserfreiem Äther durch die möglichst sofort ausgeführte Analyse sich ergeben haben.

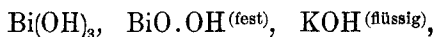
Durch Erhitzen auf  $100^\circ$  erhält man nicht, wie ARPPE<sup>1</sup> dies an-

<sup>1</sup> Pogg. Ann. 140 (1845), 238.

gegeben, genau so zusammengesetzte Produkte, wie sie dem  $\text{BiO.OH}$  entsprechen würden, sondern ebenfalls wieder Körper mit verschiedenem Wassergehalt. Erhitzt man genügend lange, so kann man bei  $110^\circ$  sämtliches Wasser entfernen, ein Vorgang, welcher nach dem oben beschriebenen Verhalten des Hydroxyds beim Trocknen über konzentrierter Schwefelsäure selbstverständlich ist.

Wir haben eben ein System von drei Phasen, deren Übergangspunkte wegen der Unbeständigkeit derselben nicht bestimmbar sind. Sicher ist, daß die instabilste das Orthohydrat ist, während das Metahydrat etwas beständiger ist. Die Neigung zur Abgabe von Wasser ist beim Orthohydrat am größten, am kleinsten beim Metahydrat.

Diese Anhydrierung des Orthohydrats findet nicht nur allein durch Wärmezufuhr, sondern auch in alkalischen Flüssigkeiten statt. Die Löslichkeit des Wismutorthohydrats ist eine ganz beträchtliche und sie muß nach allgemeinen Grundsätzen eine größere sein, als jene der beiden anderen Hydrationsstufen. Nehmen wir der Einfachheit halber nur zwei feste Phasen in dem System und eine flüssige Phase an, nämlich:



so wird sich mehr vom Orthohydrat lösen und die Lösung in bezug auf dieses übersättigt werden. Dadurch tritt eine Störung des Gleichgewichtes ein, es findet abermals Bildung von Metahydrat statt. Dieser Vorgang findet erst dann ein Ende, wenn das Löslichkeitsprodukt des Wismutorthohydrats nicht mehr überschritten wird, welcher Fall bei der verhältnismäßig geringen Löslichkeit des Orthohydrats erst dann eintritt, wenn praktisch alles Orthohydrat in die niedrigere Hydratform übergegangen ist.

Die Analyse eines derartig erhaltenen Produktes ergab Zahlen, welche annähernd der Zusammensetzung des Metahydrats entsprachen.

Produkt I		Produkt II	Berechnet für $\text{BiO.OH}$ :
$\text{Ni}_2\text{O}_3$	96.20%	96.14 %	96.27%
$\text{H}_2\text{O}$	3.78 „	3.80 „	3.73 „

Auch bei der Einwirkung von ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd findet derselbe Vorgang statt, wie ich dies vor einiger Zeit gezeigt habe.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> L. Moser, *Z. anorg. Chem.* 50 (1906), 34.

Das so erhaltene Metahydrat stellt bekanntlich ein gelbweißes krystallinisches Pulver dar, welches in einer kohlensäurefreien Atmosphäre ziemlich beständig ist. Am Lichte ist es einer Farbenänderung unterworfen, indem es oberflächlich grau wird. Vorsichtshalber wurde das Ausgangsprodukt, als welches das basische Wismutnitrat von Merck gedient hatte, auf einen etwaigen Silbergehalt geprüft. Das Ergebnis war jedoch ein negatives. Es wurde festgestellt, daß der Vorgang mit der Intensität der Belichtung zunahm, deshalb wurde das gesamte Produkt dem ultravioletten Lichte einer Quecksilberquarzglaslampe ausgesetzt. Nach mehrstündiger Belichtung zeigten sich die oberen Partien des Metahydrats dunkel gefärbt, während die unteren Schichten noch heller waren. Nach Durchmischen dieser verschieden gefärbten Anteile wurde die Bestrahlung fortgesetzt und zwar solange, bis kein Farbenunterschied mehr wahrgenommen werden konnte.

Vorerst hielt ich das entstehende Produkt, infolge der meist reduzierenden Wirkung der blauen Lichtstrahlen, für Wismutoxydul; jedoch bestätigte eine Anzahl von Reaktionen das Gegenteil. So wurde Kaliumpermanganatlösung nicht entfärbt, Salpetersäure nicht reduziert, auch trat bei Einwirkung von verdünnten Säuren keine Metallabscheidung ein.

Die Analyse des grauen Körpers ergab folgendes:

Gefunden in 100 Teilen:		Berechnet für $\text{BiO.OH}$ :
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	96.62 %	96.27 %
$\text{H}_2\text{O}$	3.35 „	3.73 „
$\text{Co}_2$	0.07 „	—

Es lag also eine graue Modifikation des Metahydrats vor. Auch durch Zufuhr von thermischer Energie kann sie erhalten werden. Wenn man ein Hydroxyd des Wismuts im Porzellantiegel möglichst langsam anwärmt, so wird einen Augenblick lang der gesamte Tiegelinhalt dunkel gefärbt. Die graue Farbe verschwindet ziemlich rasch, um der gelbroten Färbung des Oxyds Platz zu machen. Interessant ist die Beobachtung, daß mir die Umwandlung des weißen Metahydrats in die graue Modifikation mit Hilfe von Lichtstrahlen nur mit dem mit Hilfe von überschüssiger Lauge hergestellten Produkt gelang, während ein durch Erhitzen erzeugtes Metahydrat seine Farbe trotz sehr langer Bestrahlung nicht änderte. Als Ausgangsprodukt war in beiden Fällen dasselbe basische Wismutnitrat verwendet worden. Das durch Kochen mit Lauge entstehende Meta-

hydrat scheint in einer reaktionsfähigeren Form vorzuliegen, während die durch Erhitzen erhaltene Modifikation vielleicht dichter ist und daher weniger reaktionsfähig erscheint. Auch die Möglichkeit einer Isomerie ist vorhanden; auf analytischem Wege lassen sich jedoch die Unterschiede wegen Änderungen, welche die Substanzen beim Trocknen erleiden, nicht feststellen.

Ein ähnliches Verhalten weist das Wismutoxyd auf, das, wie GÜRTLER<sup>1</sup> gefunden hat, ebenfalls in mehreren Modifikationen auftreten kann. Bei dieser Gelegenheit wurde gezeigt, daß das von GÜRTLER als Modifikation II bezeichnete  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  auch durch längere Bestrahlung mit ultraviolettem Licht erhalten werden kann, indem dabei die Modifikation I, das gewöhnliche gelbe Oxyd, seine Farbe verändert und in die gelbbraune Art II übergeht. GÜRTLER fand mit Hilfe der Schmelzkurve, daß der Umwandlungspunkt für die Modifikation II bei  $704^\circ$  liegt. Er fand das spezifische Gewicht derselben zu  $8.2 \pm 10$ . Die von mir unter Zufuhr von Lichtenergie erhaltene Modifikation II ergab das spezifische Gewicht 8.35, wodurch ein weiterer Beweis für die Identität der beiden Körper gegeben ist.

## II. Die Löslichkeit von Wismuthydroxyd in Laugen.

Da die Löslichkeit des Oxydhydrats keine große ist und es sich demnach um die Bestimmung von geringen Mengen von  $\text{Bi}^{+++}$ -Ionen handelt, so stellte ich durch vergleichende Versuche fest, daß hier ein colorimetrisches Verfahren rasch zum Ziele führe. Als solches wurde das von P. PLANÈS<sup>2</sup> angegebene angewendet, welches auf Vergleich der Färbung einer Lösung von Wismutjodid bei Gegenwart von Glycerin mit einer Typenlösung von bekanntem Wismutgehalte beruht. Je nach dem Gehalte an Wismut ist die Lösung mehr oder weniger intensiv orangegelb gefärbt. Zur Herstellung der Typenlösung wurde nach der Vorschrift verfahren, indem man von einer bekannten Wismutmenge ausging, welche durch Reduktion des basischen Nitrats erhalten worden war. 5 g davon wurden in 15 ccm Salpetersäure ( $D = 1.4$ ) und in 14 ccm gelöst, die Lösung dann auf 50 ccm mit Wasser aufgefüllt und schließlich mit Glycerin ( $30^\circ \text{Bé}$ ) auf ein Gesamtvolumen von 500 ccm gebracht. Die Arbeitsweise zur Bestimmung des Wismuts war die folgende:

---

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 222.

<sup>2</sup> *Journ. Pharm. Chim.* [6] **18** (1903), 385.

Je 5 ccm der zu untersuchenden, alkalischen Lösung wurden mit etwas Phenolphthalein versetzt und dann soviel Salpetersäure<sup>1</sup> zugefügt, bis die Rotfärbung eben verschwunden war, so daß jedesmal nur ein geringer Überschufs an H-Ionen vorhanden sein konnte. Dann wurden 10 ccm einer Glycerin-Jodkaliumlösung zugesetzt und der Zylinder bis zur Marke mit Glycerin aufgefüllt. Durch Vergleich mit den Typenlösungen konnte nun auf den Wismutgehalt der unbekannten Lösung geschlossen werden. Das Wismuthydroxyd wurde wieder nach THIBAUT<sup>2</sup> hergestellt, rasch gewaschen, um es von der überschüssigen Lauge zu befreien; es war frei von basischen Salzen. Es kam in Form einer Suspension in Verwendung, um die Gewißheit zu haben, daß eine Dehydratisierung nicht eintreten konnte. Das Volumen Wasser war dabei in jedem Falle bekannt und konnte bei der Herstellung der zur Lösung zu verwendenden Normallauge Berücksichtigung finden.

In den einzelnen Fällen werden Schüttelflaschen benutzt, welche mit Lösungsmittel vollständig gefüllt wurden, damit der schädliche Einfluß der Kohlensäure der Luft möglichst beschränkt werde. Die Laugen wurden 24—48 Stunden in Berührung mit dem Hydroxyd unter häufigem Umschwenken stehen gelassen, damit man sicher sein konnte, bei Zimmertemperatur eine konzentrierte Lösung vor sich zu haben. In der konzentrierten Lösung wurde dann eine Störung des Gleichgewichtes im System durch Zusatz einer gemessenen Menge Wasser erzielt und so Lauge von geringerer Normalität hergestellt.

Zur Bestimmung der Löslichkeit bei 100°, wurde direkt zum Sieden erhitzt, einige Zeit darin gehalten und die Bestimmung sofort vorgenommen.

Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt, wobei die Konzentration in Gramm pro Liter angegeben wurden.

Die Angaben der Tabelle 1 beziehen sich auf eine Temperatur von 20°.

Die in der Tabelle 2 folgenden Zahlen beziehen sich auf eine Temperatur von 100°. (S. Tabelle 1 u. 2, S. 386.)

Diese Zahlen gelten nur für frisch gefälltes Hydroxyd, oder für solches, das unter Wasser aufbewahrt wird. Im zweiten Falle, wo in der Wärme bei Gegenwart eines Alkaliüberschusses gearbeitet

---

<sup>1</sup> Die Salpetersäure war frei von salpetriger Säure.

<sup>2</sup> l. c.

Tabelle 1.

Nr.	[KOH]	[Bi <sup>+++</sup> ]	[NaOH]	[Bi <sup>+++</sup> ]
1	560	0.14	400	0.16
2	448	0.11	320	0.11
3	336	0.11	240	0.11
4	280	0.10	200	0.10
5	224	0.08	120	0.08
6	168	0.06	160	0.07
7	112	0.03	80	0.04
8	56	Spuren	40	Spuren
9	28	0	20	0

Tabelle 2.

Nr.	[KOH]	[Bi <sup>+++</sup> ]	[NaOH]	[Bi <sup>+++</sup> ]
1	560	1.65	400	1.70
2	448	1.20	320	1.20
3	280	0.5	200	0.5
4	224	0.5	160	0.5
5	112	0.3	80	0.35
6	56	0.2	40	0.2
7	28	0.15	20	0.15

wird, findet eine Anhydrierung statt, jedoch scheint das dabei entstehende Produkt, das BiO.OH in einer sehr reaktionsfähigen Form zu entstehen, da die Löslichkeit in Laugen eine bedeutende ist. Dafür spricht auch der früher erwähnte Umstand, daß man aus diesem Körper mit Hilfe von Lichtenergie die graue Modifikation II erhalten kann.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Löslichkeit des Wismuthydroxyds in der Kälte in verdünnter Lauge (bis  $n/1$ ) praktisch gleich Null ist, in konzentrierteren Laugen bis ( $4n/1$ ) löst es sich in geringer Menge, in noch stärkeren Laugen in bedeutendem Maße.

Bei 100° ist die Löslichkeit in starken Laugen ( $10n/1$  bis  $4n/1$ ) eine beträchtliche, in verdünnteren Laugen ( $3n/1$  bis  $n/2$ ) auch noch so groß, daß man von der Unlöslichkeit des Wismuthydroxyds in überschüssigen Laugen in der Wärme auch praktisch nicht reden kann.

*Wien, Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Dezember 1908.