

Die Einwirkung des Wasserstoff- und Natriumsuperoxyds auf Wismutsalze.

Von

JOS. HANUŠ und O. KALLAUNER.¹

Mit 1 Figur im Text.

Beim Studium der höheren Wismutoxyde widmete ein Teil der Forscher ihre Aufmerksamkeit auch jenen Produkten, welche durch Oxydation von Wismutsalzen mit Wasserstoffsuperoxyd und Natriumsuperoxyd entstehen. Dabei gelang es einige Präparate herzustellen, welche aktiven Sauerstoff enthielten; andere Forscher verneinten wieder diese Behauptung. Wir entschlossen uns, diese zweifelhafte Frage definitiv zu lösen.

Zu diesem Zwecke bereiteten wir uns zuerst die nötigen Präparate in folgender Weise: Die Wismutnitratlösung wurde in der Kälte in eine ammoniakalische Wasserstoffsuperoxydlösung unter folgenden Bedingungen eingetragen:

α) [100 ccm \odot $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (8.5 g)] : [300 ccm 3% ig. H_2O_2 + 400 ccm konz. NH_3],

β) [100 ccm \odot $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (8.5 g)] : [150 ccm 3% ig. H_2O_2 + 200 ccm (0.958) NH_3].

Bei dem Zusammenmischen der Lösungen fand eine Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds statt und es entstanden gelbe Produkte, welche man nach dem Abfiltrieren und sorgfältigem Durchwaschen im Exsikkator 14 Tage über Schwefelsäure trocknete. Nach dieser Zeit prüften wir sie qualitativ auf Salpetersäure und aktiven Sauerstoff. Auf andere Bestandteile sowie auf Wasser und eventuell anwesenden Kohlendioxyd wurde keine Rücksicht genommen.

Da die Präparate beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd und DEVARDascher Legierung Ammoniak freisetzten, so wurde die Anwesenheit der Salpetersäure nachzuweisen ermöglicht. Der freie Sauerstoff bei denselben Präparaten wurde durch Zersetzung von

¹ Vorgelegt der Česká Akademie věd. Prag, 10./6. 1910.

Kaliumjodid in Gegenwart von Schwefelsäure festgestellt. Die Reaktion von MYLIUS ist in diesem Falle infolge der Farbenkompensation des Wismutjodids mit Jod nicht scharf merkbar.

Der qualitative Nachweis des aktiven Sauerstoffs wurde folgendermaßen durchgeführt. Zu der kalten Mischung von 10 ccm H_2SO_4 (1 : 7) und 2 ccm KJ (0.3 g) in einem Reagenzglase fügten wir kleine Mengen des Präparates bei und schüttelten dann kräftig mit Schwefelkohlenstoff durch. Dieser färbte sich immer violett und lief die oberen Schichten der Flüssigkeit gelb gefärbt. Die Konzentration der Schwefelsäure darf weder zu hoch, noch zu niedrig gewählt werden, weil im ersten Falle auch bei Anwesenheit des aktiven Sauerstoffs Jod frei wird; im zweiten Falle zerlegt wieder die verdünnte Schwefelsäure das Präparat sehr langsam, so daß die Scharfheit der Reaktion nicht genügend ist. Außer dieser Reaktion benutzten wir zum Nachweis des freien Sauerstoffs auch die modifizierte CRUMSche Reaktion. Zu einer Mischung von Mangansulfatlösung und Salpetersäure schüttelten wir einen kleinen Teil des Präparates ein; es entstand immer eine rote Färbung, welche aber bald verschwand.¹

Da der freie Sauerstoff qualitativ nachgewiesen wurde, versuchten wir denselben auch quantitativ zu bestimmen, und zwar nach folgender Methode:

Wir erhitzen eine abgewogene Menge des Präparates in einem geschlossenen Glasrohre im Kohlendioxydstrome und leiteten die Gasprodukte über das stark glühende Kupferdrahtnetz in STAEDLschen Apparat hinweg, wo der zurückgebliebene Stickstoff über Kaliumhydroxydlösung aufgefangen wurde. Aus der Gewichtszunahme des Kupferdrahtnetzes ergab sich die Menge des freien und des an Stickstoffoxyde gebundenen Sauerstoffs. Die Menge des Stickstoffs, welcher im Präparate als basisches Nitrat gebunden war, bestimmten wir durch Ablesen seines Volumens im Eudiometer. Durch Abwägen der ausgeglühten Präparate nach wiederholtem Glühen an der Luft erhielten wir endlich die Menge des anwesenden Wismutoxyds.

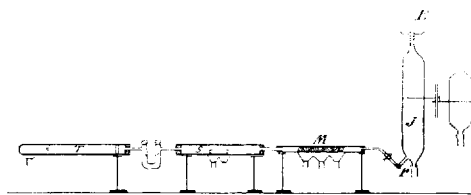
Die Menge des aktiven Sauerstoffs berechneten wir aus der Gleichung:

$$\text{O}_{\text{akt.}} = \text{O}_{\text{ges.}} - m \frac{5\text{O}}{2\text{N}},$$

¹ Diese Reaktion wurde auch von COSTETS (Bull. de la Soc. de pharm. de Bordeaux, 1901) zum qualitativen Nachweis des Mangans benutzt.

wo m die gefundene Stickstoffmenge bedeutet. Die erwähnte Gleichung leiteten wir aus dem Verhältnisse $\text{Bi}_2\text{O}_3 : x\text{O}_2 : y\text{N}_2\text{O}_5$ der Bestandteile im Präparate ab.

Um uns über die Möglichkeit der Anwendung dieser Methode zum erwähnten Zwecke zu überzeugen, führten wir zwei Analysen von Bleinitrat durch, deren Resultate weiter unten angeführt sind. Die Resultate bezeugten, daß diese Methode ganz hinreichende Resultate bietet und sich gut zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs



Apparat A.

neben Stickstoffoxyden in unserem Falle eignet. Auch eine Stickstoffbestimmung durch Überführung des Nitrats eines Wismutpräparats in Ammoniak nach DEVARDA zeigte hinreichend gute Übereinstimmung mit der Bestimmung nach unseren Verfahren, wie weiter erwähnt ist.

Die Bestimmung wurde im Apparate (A) ausgeführt. Das mit trockenem Mangankarbonat gefüllte Rohr (T) stand in direkter Verbindung mit einem mit Schwefelsäure gefüllten U-Rohre, welches als Trockeneinrichtung für Kohlendioxyd, der durch Erhitzen des Mangankarbonats freigesetzt wurde, diente. Der Kohlendioxyd drang dann durch das erhitzte Glasrohr (S), wo sich das Präparat in einem Porzellanschiffchen befand, und weiter durch die mit Kupferdrahtnetz beschickten und stark erhitzten Rohre (M) in den STAEDLschen Apparat (J). Hier absorbierte sich durch Natriumhydroxydlösung der Kohlendioxyd und der zurückgebliebene Stickstoff sammelte sich oben über der Flüssigkeit. Nach Beendigung des Versuches wurde der Stickstoff in ein Eudiometer (E) übergeführt und das Volumen über dem Wasser abgelesen.

Außer dieses Apparates benutzten wir einen anderen, welcher zum Ausglühen des reduzierten Kupferdrahtnetzes im Kohlendioxydstrome diente. Der Apparat war ähnlich wie der Apparat (A) zusammengestellt. Der Unterschied bestand nur darin, daß anstatt des mit Schwefelsäure gefüllten Rohres und Ventilrohres (r) sich ein

mit Calciumchlorid gefülltes Röhrchen befand. Das Rohr (*S*) wurde da durch das Rohr (*M*) ersetzt.

Der Verlauf der Bestimmung war folgender: Das Kupferdrahtnetz wurde in Methylalkoholdämpfen reduziert und dann in das Rohr (*M*) hineingeschoben, welches zwischen der mit Schwefelsäure gefüllten Waschflasche und zwischen dem mit Chlorcalcium gefüllten Rohre des Apparates (*B*) plaziert wurde. Nachdem in diesem Apparate schon längere Zeit der Kohlendioxyd erhitzt wurde, schritt man nach 20 Minuten zum Erhitzen des Rohres (*M*) und liefs es dann langsam im selben Strome erkalten. Nach dem Erkalten wurde sofort der Kohlendioxyd mit trockener Luft ausgetrieben und das Rohr nach Beseitigung der Gummipropfen gewogen und in den Apparat (*A*) eingepafst. Auf diese Weise befreiten wir das Kupferdrahtnetz von Methylalkohol- und Formaldehydspuren. Inzwischen wurde die bekannte Menge des Präparates, welche sich in einem Porzellanschiffchen befand, in das Rohr (*S*) des Apparates (*A*) hineingeschoben.

Nach der Anordnung des Apparates (*A*) begann man das Rohr (*T*) mit Gasflamme zu erhitzen. Der entwickelte Kohlendioxyd drang fast vollkommen nach 60 Minuten die Luft aus dem Apparate heraus, wie wir uns durch eine Absorbierungsprobe überzeugten. In der erwähnten Zeit wurden nämlich nur sehr kleine Spuren des nicht absorbierbaren Gases konstatiert und man schritt sofort zum Erhitzen des Kupferdrahtnetzes im Rohre (*M*). Als dieses rotglühend erhitzt war,¹ fing man an, auch den Stoff in dem Rohre (*J*) zuerst schwach, später stark zu erwärmen. Nach 25 Minuten der Erwärmung löschten wir die Brenner unter dem Rohre (*S*) aus und verstärkten den Kohlendioxydstrom so, daß binnen 15 Minuten pro 1 Minute ca. 150 Blasen durch das Quecksilberventil passierten. Nach dem Erkalten wurde der Kohlendioxyd aus dem Rohre durch trockene Luft herausgedrängt und dieses gewogen. Der in dem STAEDLSchen Apparate aufgefangene Stickstoff wurde nach 30 Minuten in einen Eudiometer übergeführt und das Volumen über Wasser abgelesen. Das Schiffchen mit zurückgebliebenem Stoffe wurde noch an der Luft geglüht und dann nach Erkalten im Exsikkator gewogen; so bestimmten wir die Wismutoxydmenge.

¹ Die Gewichtsabnahme des Glasrohres infolge des Glühens ist sehr gering; in einem Falle konstatierten wir sie im Werte von 0.0002 g nach 20' des Glühens.

Resultate der Bleinitratanalysen:

Abgewogen	Sauerstoff-		Stickstoff-		N ₂ O ₅	
	Befund	Theorie	Befund	Theorie	Befund	Theorie
0.0847 g	0.0210	0.0205	0.0078	0.0071	0.0288	0.0276
0.0430 g	0.0107	0.0104	0.0040	0.0036	0.0147	0.0140

Wir konnten im Stickstoff keine NO-Menge durch Absorption mit FeSO₄ nachweisen.

Vergleich des Resultates der Stickstoffbestimmung in einem Wismutpräparate nach α) DEVARDA und β) nach unserem Verfahren:

Abgewogen	Stickstoff-Befund umgerechnet auf α
α) 1.7367 g	0.00418 g
β) 1.0366 g	0.00426 g

In allen erwähnten Fällen erhielten wir nach unserem Verfahren etwas mehr Stickstoff gegen die Theorie. Die Ursache liegt darin, daß die Luft aus dem Apparat nicht vollkommen verdrängt werden kann und daß infolge der Sicherheit der vollkommenen Reduktion des Stickstoffoxyds durch Kupferdrahtnetz mit zu kleinen Mengen des Präparates gearbeitet werden muß.

Resultate der Analysen des α - und β -Wismutpräparates.

Präparat α : Abgewogen 2.0101 g.

Gewichtsverlust nach dem Glühen . . 0.0820 g

Gewichtszunahme d. Kupferdrahtnetzes 0.0180 g

Volumen des Stickstoffes bei 20° C und

barom. Drucke 735 mm 1.6 ccm

Umgerechnet auf normale Bedingungen 1.4 ccm = 0.001778 g N

O_{akt.} = 0.0180 g — 2.855.0.001778 g = 0.0129 g.

Das Präparat hatte also folgende Zusammensetzung:

95.92% Bi₃O₂, 0.25% N₂O₅, 0.64% O.

Präparat β : Abgewogen 1.1070 g.

Gewichtsverlust nach dem Glühen . . 0.0631 g

Gewichtszunahme des Kupferdrahtnetzes 0.0166 g

Volumen des Stickstoffs bei 21° C und

barom. Drucke 740 mm 3.91 ccm

Umgerechnet auf normale Bedingungen 3.45 ccm = 0.00433 g N

O_{akt.} = 0.0166 g — 2.855.0.00433 g = 0.0042 g.

Das Präparat zeigte also folgende Zusammensetzung:

94.29% Bi_2O_3 , 1.12% N_2O_5 , 0.37% O.

Außer den Analysen der Produkte, welche durch Oxydation der ammoniakalischen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd erhalten wurden, analysierten wir auch die durch Oxydation der Wismutnitratlösung mit Natriumsuperoxyd resultierenden Produkte.

Bei der Darstellung wurde folgender Weg eingeschlagen:

8.5 g des Wismutnitrats (100 ccm) neutralisierten wir mit Natriumhydroxyd und fügten portionsweise eine bestimmte Menge von Natriumsuperoxyd zu. In der Kälte entstanden gelbe, in der Wärme gelb bis tiefbraun gefärbte Präparate, je nach der Menge des angewandten Oxydationsmittels. Alle diese Präparate enthielten außer aktivem Sauerstoff und Nitrat auch wechselnde Mengen von Alkalien.

Speziell analysiert wurden nur Präparate, welche wir durch Oxydation der neutralisierten Wismutnitratlösung mit 5 g Natriumsuperoxyd in der Kälte und auch in der Wärme erhielten. Bei der Darstellung in der Kälte kühlten wir das Reaktionsgemisch mit Eis ab, während wir in der Wärme die Lösung im Wasserbade erhitzen und trugen sukzessive die bestimmten Na_2O_2 -Mengen in die Reaktionsflüssigkeit ein. Die Präparate wurden gut ausgewaschen und ca. 7 Tage im Exsikkator getrocknet. Nach dieser Zeit bestimmten wir wieder das Verhältnis von $\text{Bi}_2\text{O}_3 : x\text{N}_2\text{O}_5 : y\text{O}_2$.

Analyse der Präparate:

a) Das durch Oxydation in der Kälte resultierende Präparat.

Abgewogen: 1.3876 g.

Gewichtsverlust nach dem Glühen . . 0.0655 g

Gewichtszunahme des Kupferdrahtnetzes 0.0133 g

Volumen des Stickstoffs bei 19° C und

barom. Drucke 721 mm 3.2 ccm

Umgerechnet auf normale Bedingungen 2.78 ccm = 0.0035 g N

$\text{O}_{\text{akt.}} = 0.0133 \text{ g} - 0.0035 \cdot 2.855 = 0.0033 \text{ g O.}$

Das Präparat zeigte also folgende Zusammensetzung:

95.27% Bi_2O_3 + Alkalien, 0.71% N_2O_5 , 0.24% O.

b) Das durch Oxydation in der Wärme resultierende Präparat.

Abgewogen: 0.7039 g.

Gewichtsverlust nach dem Glühen . . 0.0260 g

Gewichtszunahme des Kupferdrahtnetzes 0.0099 g

Volumen des Stickstoffs bei 12° C und
 barom. Drucke 723 mm 0.55 ccm
 Umgerechnet auf normale Bedingungen 0.494 ccm = 0.0006 g N

$O_{\text{akt.}} = 0.0099 \text{ g} - 0.0006 \cdot 2.855 \text{ g} = 0.0082 \text{ g O.}$

Das Präparat zeigte also folgende Zusammensetzung:

96.30% Bi_2O_3 + Alkalien, 0.24% N_2O_5 , 1.16% O.

In allen Präparaten, welche wir durch Oxydation der Wismutnitratlösung mit ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung, sowie auch Natriumsuperoxyd erhielten, wurde der aktive Sauerstoff neben Stickstoffoxyd N_2O_5 positiv nachgewiesen. Dieser Umstand, wie MOSER¹ anführt, macht zugleich die Anwendung der BUNSENSchen Sauerstoffbestimmungsmethode unmöglich, weil bei Gegenwart von Salpetersäure auch diese an der Oxydation teilnimmt. MOSER bestimmte die Salpetersäure in den Präparaten nach der Methode von GOSSART und PELOUZE, dabei berücksichtigt er keineswegs die Oxydationswirkung² des Sauerstoffs.

Die indirekte Bestimmung des aktiven Sauerstoffs aus der Differenz ist infolge der Kompensation verschiedener Fehler als nicht verlässlich anzusehen.

Zusammenfassung.

Durch Oxydation der Wismutnitratlösung mit ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung entstehen in der Kälte gelbe, in der Wärme auch braun (bei Anwendung von Na_2O) gefärbte Präparate, welche auch bei denselben Präparationsbedingungen verschiedene Zusammensetzung aufweisen. Schon die gelbe bis braune Farbe der Präparate zeigt an, daß dieselben neben dem Wismuthydrat- und Wismutnitratgemisch noch andere Bestandteile enthalten und in der Tat haben wir in ihnen aktiven Sauerstoff nachgewiesen und zwar nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ.

Die Schwefelsäure zersetzt je nach der Konzentration schneller oder langsamer die Produkte; dabei entweicht Sauerstoff. Konzentrierte Salpetersäure löste in der Kälte nur langsam die Präparate, unter einem Farbumschlag in rotbraun. Die braungefärbten

¹ MOSER, *Z. anorg. Chem.* **50** (1906), 33.

² DE KONINCK, *Lehrb. d. qual. u. quant. Analyse* 1904 II, S. 488.

Produkte, welche durch Oxydation mit Natriumsuperoxyd gewonnen wurden, verloren auch bei der Einwirkung des kochenden Wassers binnen 5 Minuten nicht ihre Färbung. Man beobachtete allgemein, daß bei der Anwesenheit von größerer OH-Ionenkonzentration, größerer Mengen oxydierenden Agens, sowie auch bei höherer Temperatur sauerstoffreichere Produkte resultierten.

Prag, Analytisches Laboratorium der k. u. k. böhmischen technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Januar 1911.
