

eine krystallinische Säure, die vermuthlich auch, aber in geringerer Menge, durch Styrol gebildet wird.

Dafs Blyth und Hofmann\*) keine Absorption von Sauerstoff am Styrol wahrgenommen haben, rührt vielleicht davon her, dafs sie vollkommen trockenen Sauerstoff angewandt haben, während das bei obigem Versuche angewandte Styrol dem in der feuchten Atmosphäre befindlichen Sauerstoffe ausgesetzt war.

---

## Untersuchungen über das Wismuth und seine Verbindungen; nach R. Schneider.

---

Schneider ist bei der Fortsetzung seiner Untersuchungen über das Wismuth\*\*) zu folgenden Resultaten gekommen.

*Selenwismuth* entsteht nach Berzelius' Angabe bei dem Erwärmen von Wismuth und Selen unter schwacher Feuererscheinung, und bildet eine silberweisse Masse mit krystallinischem Bruch. Schneider\*\*\*) fand, dafs auf diese Art die Verbindung  $\text{BiSe}_3$  nur schwierig rein erhalten wird, da die Schmelztemperatur des Selenwismuths so hoch liegt, dafs sich dabei leicht etwas Selen verflüchtigt. Die rückständige Masse sieht, ungeachtet sie überschüssiges Wismuth enthält, homogen aus, wahrscheinlich deshalb, weil das Selenwismuth

---

\*) Diese Annalen LIII, 312.

\*\*) Ueber die früheren Untersuchungen vgl. diese Annalen LXXX, 205; LXXXVIII, 260; XCII, 273.

\*\*\*) Pogg. Ann. XCIV, 628.

wie das Schwefelwismuth bei höherer Temperatur metallisches Wismuth aufzulösen vermag, das beim Erstarren durch die ganze Masse hindurch gleichförmig vertheilt bleibt. — Das reine Selenwismuth  $\text{BiSe}_3$  erhält man durch Zusammenschmelzen von 1 Aeq. Wismuth mit 3 Aeq. Selen und nochmaliges Umschmelzen unter erneuertem Zusatze von Selen bei möglichst abgehaltener Luft; es ergab 63,71 pC. Wismuth, während die Formel 63,63 pC. verlangt. Es zeigt auf frischen Bruchflächen lichtstahlgraue Farbe, lebhaften Metallglanz und deutliches krystallinisch-blätteriges Gefüge, hat etwa die Härte des Bleiglanzes, das spec. Gew. 6,82 und läßt sich leicht pulvern. Concentrirte Salzsäure greift es selbst beim Kochen kaum bemerkbar an; durch Salpetersäure und Königswasser wird es leicht und vollständig zersetzt. — Ein dem schwefelbasischen Chlorwismuth \*) entsprechendes *selenbasisches Chlorwismuth* erhält man durch Eintragen von gepulvertem Selenwismuth in schmelzendes Ammonium-Wismuthchlorid, Erhitzen der sich rothbraun färbenden Masse, bis diese in ein gleichmäßiges Sieden gekommen und kein unverändertes Selenwismuth mehr wahrzunehmen ist, Erkaltenlassen der Masse, wobei sich zahlreiche kleine Krystalle ausscheiden, und Behandeln der erkalteten Masse mit verdünnter Salzsäure, die das überschüssige Chlorwismuth auflöst und das selenbasische Chlorwismuth ungelöst läßt. Letztere Verbindung ist  $\text{BiCl}_3$ , 2  $\text{BiSe}_3$ ; sie ergab 64,25 pC. Wismuth (berechnet 64,35), und zersetzte sich beim Erhitzen in einem Kohlensäurestrom zu 32,04 pC. sich verflüchtigendem Chlorwismuth und 67,96 rückständigem Selenwismuth (nach der Formel berechnen sich 32,58 und 67,42). Es bildet kleine dunkelstahlgraue, lebhaft metallglänzende Krystallnadeln, welche ein schwarzbraunes Pulver geben. Es wird weder durch kaltes noch durch heisses

---

\*) Vgl. diese Annalen XCII, 275.

Wasser verändert, durch concentrirte Salzsäure selbst beim Kochen nicht bemerkbar angegriffen (wodurch es sich vom schwefelbasischen Chlorwismuth wesentlich unterscheidet), aber durch concentrirte kochende Salpetersäure leicht und vollständig zersetzt. Kochende Kalilösung zersetzt es unter Entziehung des Chlors; ähnlich, doch weit langsamer, wirkt eine kochende Lösung von kohlensaurem Kali.

Bezüglich des *Wismuthchlorürs* fand Schneider Folgendes \*). Wird trockenes Ammonium - Wismuthchlorid ( $2\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{BiCl}_3$ ) in einem Wasserstoffstrome bis auf etwa  $300^\circ$  erhitzt, so färbt es sich, während salzsaure Dämpfe entweichen und Chlorammonium (nebst etwas unverändertem Wismuthchlorid) sublimirt, intensiv purpurroth, sintert dann allmählig zusammen und schmilzt endlich zu einer fast schwarzen ölartigen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer dunkelbraunen, stark hygroskopischen, bisweilen krystallinischen Masse erstarrt. Letztere giebt mit Wasser übergossen milchige Trübung durch Abscheidung von basischem Wismuthchlorid; auf Zusatz von Kali wird sie unter Ammoniakentwicklung grau; durch verdünnte Mineralsäuren wird sie in der Art zersetzt, daß Wismuthchlorid (und Chlorammonium) sich auflöst und metallisches Wismuth als schwarzes Pulver sich abscheidet. Hiernach enthält die Masse eine niedrigere Chlorstufe des Wismuths, als das Wismuthchlorid  $\text{BiCl}_3$  ist, und auch analytische Versuche bestätigten, daß das nach lange fortgesetzter Einwirkung des Wasserstoffgases erhaltene Product als eine Verbindung von Chlorammonium und Wismuthchlorür  $\text{BiCl}_2$  betrachtet werden kann, die indessen stets noch etwas Wismuthchlorid enthält. Es gelang nicht, das Ammonium - Wismuthchlorid durch Erhitzen im Wasserstoffstrome unter Ver-

---

\*) Pogg. Ann. XCVI, 130.

jagung des ganzen Gehalts an Chlorammonium direct in Wismuthchlorür überzuführen.

Das Wismuthchlorür läßt sich für sich darstellen, indem man ein inniges Gemenge von 1 Th. gepulvertem Wismuth und 2 Th. Quecksilberchlorür in Glasröhren eingeschmolzen 3 bis 4 Stunden lang auf 230 bis 250° erhitzt; es scheidet sich metallisches Quecksilber aus, das sich in dem unteren Theile der Röhre ansammelt, und darüber befindet sich als schwarze geflossene Masse das Wismuthchlorür. Letzteres kann durch mehrmaliges Umschmelzen in zugeschmolzenen Röhren und längeres Erhitzen auf 230 bis 250° von eingeschlossenen Quecksilberkügelchen, die sich dann allmählig ab scheiden, größtentheils befreit werden, läßt sich indess doch nur schwierig ganz frei von beigemischtem metallischem Wismuth und Quecksilber erhalten. Die Analysen des so dargestellten Präparats ergaben 73 bis 77 pC. Wismuth und 21,3 bis 27,0 pC. Chlor; einzelne Präparate ergaben die folgende, der Formel  $\text{BiCl}_2$  nahe entsprechende Zusammensetzung :

	Gefunden			Berechnet
Wismuth	74,93	74,38	74,54	74,28
Chlor	23,74	24,70	—	25,72
	98,67	99,08		100,00.

Das Wismuthchlorür ist eine schwarze geflossene Masse von mattem Glanz und unebenem erdigem Bruch, ohne deutliche Zeichen von Krystallisation. Es ist stark hygroskopisch und wird durch Wasser unter Abscheidung von basischem Wismuthchlorid zersetzt. Verdünnte Mineralsäuren zersetzen es zu Wismuthchlorid, das sich auflöst, und Wismuth, das sich als schwarzes Pulver abscheidet. Auf Zusatz von Aetzkali färbt es sich schwarzgrau unter Ausscheidung von Wismuthoxydul, das sich rasch höher oxydirt und zu gelbem Oxyd wird. Beim Erhitzen an der Luft wird es (anscheinend

schon bei 300°) zu Wismuthchlorid und metallischem Wismuth. In geringer Menge zu Wismuthchlorid oder Doppelsalzen desselben gesetzt, bewirkt es bei dem Schmelzen dunkelvioletten Färbung; bei einem größeren Gehalt an Chlorür wird das Chlorid ganz schwarz gefärbt.

Schneider hat ferner gezeigt\*), daß das Herausdringen von Wismuthkugeln aus erstarrendem Wismuth — das man als einen Beweis der Ausdehnung des Wismuths beim Festwerden betrachtete — nur bei unreinem Wismuth eintritt, und daß die hervordringenden Metallkugeln fast reines Wismuth (über 99,5 pC. dieses Metalls enthaltend) sind, wenn auch das zum Versuch angewendete Metall eine bedeutende Menge fremdartiger Stoffe (Schwefel, Arsen, Eisen, Nickel, Kupfer, Silber) enthält. Nach Schneider erklärt sich diese Erscheinung daraus, daß die Verbindungen des Wismuths, namentlich das Schwefelwismuth, unter Ausdehnung erstarren, während das reinere Wismuth noch flüssig ist und herausgedrängt wird; er glaubt, daß sich auf dieses Verhalten des Wismuths eine, wenn auch nur vorläufige, Reinigung des rohen Wismuths gründen lasse. Die Menge der bei einmaligem Schmelzen und Erstarren hervordringenden Wismuthkugeln betrug 2,5 bis 3 pC. von dem Gewicht des angewendeten unreinen Metalls.

---

\*) Pogg. Ann. XCVI, 494.

---