Beiträge
zur
Kenntniss der Wismuthverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

vorgelegt

der hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT ZÜRICH

den 15. December 1860

durch

EMIL RUGE

von Kopenhagen.

Zürich

Druck von Zürcher und Furrer.

1860.

Seinem

hochverehrten Lehrer

Herrn

Professor Dr. G. Städeler

als

geringes Zeichen der Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Die Salze des Wismuthoxyds und ganz besonders die salpetersauren Salze sind häufig untersucht worden; Duflos, Dulk, Phillips, Herberger, Ullgren, Heintz, Becker, Janssen u. A. haben sich damit beschäftigt, ohne dass es bis jetzt gelungen wäre, eine klare Uebersicht über dieselben zu gewinnen.

Die Angaben der genannten Chemiker weichen häufig wesentlich von einander ab, und man begegnet Formeln, die durchaus den Stempel der Unwahrscheinlichkeit tragen.

Das wichtigste Wismuthsalz ist das basische salpetersaure, das unter dem Namen Magisterium bismuthi bekannt ist und häufig medicinische Anwendung findet. Es wird durch Zersetzung des neutralen salpetersauren Salzes durch Wasser erhalten und Berzelius[1]) gibt ihm die Formel:

$$Bi_2O_3 . NO_5 + 2 aq.$$

Auch von Ullgren, Phillips und Dulk wird dieses Salz als das wirkliche Magisterium bismuthi betrachtet.

---

[1]) Dessen Lehrb. 5. Aufl. Bd. III. S. 783.

Durch Waschen mit Wasser vermindert sich der Säuregehalt, und zwar soll nach Becker[1]) zunächst die Verbindung

$$5\ Bi_2O_3.\ 4\ NO_5 + 9\ aq.$$

entstehen, die von ihm als das wirkliche Magisterium der ältern Pharmaceuten angesehen wird. Wendet man statt des kalten Wassers ein solches an, dessen Temperatur 50° übersteigt, so soll nach demselben Beobachter ein Salz von der Formel:

$$6\ Bi_2O_3.\ 5\ NO_5 + 9\ aq.$$

erhalten werden, das aber durch anhaltendes Waschen noch eine weitere Veränderung erleidet und dadurch in die Verbindung

$$4\ Bi_2O_3.\ 3\ NO_5 + 9\ aq.$$

übergeht. Auch diese Formel findet man für das Magisterium angeführt, und Duflos[2]) hat eine Vorschrift zur Darstellung eines solchen Präparats gegeben.

Nach Dulk erfährt aber auch dieses Salz durch Behandlung mit warmem Wasser noch eine weitere Zerlegung, so dass schliesslich das Salz

$$5\ Bi_2O_3.\ 3\ NO_5 + 12\ aq.$$

resultirt. Nach andern Untersuchern soll dieses Salz indess nur 8, und nach Janssen[3]) sogar nur 6 Aeq. Wasser enthalten. Ja wir finden Angaben, dass das Magisterium durch alleiniges anhaltendes Waschen mit Wasser seinen ganzen Säuregehalt verlieren könne.

Nach den vorliegenden Untersuchungen steht es fest, dass die aus gleichen Aequivalenten Säure und Wismuthoxyd bestehende Verbindung durch Behandeln

---

[1]) Arch. f. Pharm. Bd. LV. S. 31 u. 129.

[2]) Dessen Handb. der pharmaceut. chem. Praxis. 1838. S. 401.

[3]) Arch. f. Pharm. Bd. LXVIII. S. 1 u. 129.

mit Wasser leicht einen Theil der Säure verliert; ob aber die sämmtlichen basischen Salze, deren Formeln soeben angeführt wurden, existiren, erscheint mindestens zweifelhaft, denn wir besitzen kein Kriterium für die Reinheit dieser Salze und es lässt sich nicht wohl angeben, wie lange die Behandlung mit Wasser fortgesetzt werden muss, um ein Salz von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten. Auch fordern mehrere der scheinbar sehr abweichenden Formeln ganz ähnliche procentische Mengen, namentlich von Wismuthoxyd (die zweite Formel 79,62, die dritte 79,86, die vierte 79,25 Proc.), und da man sich bei den Untersuchungen mehrfach damit begnügt hat, nur den Wismuthgehalt der Salze zu bestimmen, so verdienen die aufgestellten Formeln schon aus diesem Grunde kein grosses Vertrauen.

Die grösste Wahrscheinlichkeit hat es offenbar, dass neben der aus gleichen Aequivalenten Säure und Wismuthoxyd bestehenden Verbindung nur noch ein oder zwei basische Salze existiren, und dass der Wismuthniederschlag, je nachdem er längere oder kürzere Zeit gewaschen ist, bald grössere, bald kleinere Mengen von diesen basischen Salzen enthält, dass sich die meisten der aufgestellten Formeln also nicht auf reine Verbindungen, sondern nur auf Gemenge beziehen.

Von dieser Ansicht ausgehend, habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Städeler, der zuerst meine Aufmerksamkeit auf das so eben Erwähnte lenkte, eine Untersuchung über die salpetersauren Salze des Wismuths vorgenommen, und obwohl es Anfangs nur meine Absicht war, mich auf die basisch salpetersauren Salze zu beschränken, so sah ich mich

doch bald veranlasst, auch einige andere Verbindungen in den Kreis meiner Untersuchung zu ziehen. Mehrfach dienten meine Versuche nur zur Bestätigung früherer Angaben, aber auch in solchen Fällen schien es mir nicht überflüssig zu sein, das Resultat der Versuche hier kurz mitzutheilen.

I. Verbindungen des Wismuthoxyds mit Salpetersäure.

Die Analyse dieser Verbindungen bot keine Schwierigkeit. Das Wismuthoxyd wurde einfach durch Glühen und Schmelzen im Platintiegel bestimmt. Um den Wassergehalt zu ermitteln, wurden die Salze in einer schwer schmelzbaren Glasröhre durch Glühen zersetzt und die sich entwickelnden Dämpfe über glühendes Kupfer geleitet, um die entstandene Untersalpetersäure zu zerstören. Das Wasser wurde dann in einem gewogenen Chlorcalciumrohr aufgefangen und durch einen langsamen Strom von Kohlensäure alle Feuchtigkeit aus dem Verbrennungsrohr ausgetrieben.

Zur Salpetersäurebestimmung wurden die Verbindungen mit einem ansehnlichen Ueberschuss von gesättigtem Barytwasser anhaltend gekocht, wodurch alle Salpetersäure, an Baryt gebunden, in Lösung ging. Der überschüssige Baryt wurde dann durch Einleiten von Kohlensäure gefällt und der etwa entstandene zweifach kohlensaure Baryt durch Kochen zerlegt. Aus dem Filtrat war dann nur noch die der Salpetersäure äquivalente Menge Baryt durch Schwefelsäure zu fällen, und aus dem Gewicht des schwefelsauren Baryts das der Salpetersäure zu berechnen.

Diese Methode der Salpetersäurebestimmung lie-

fert ausgezeichnet scharfe Resultate, nur muss die Kochung mit Baryt so lange fortgesetzt werden, bis das ausgeschiedene Wismuthoxyd gelb erscheint, und ebenfalls muss man Sorge tragen, dass sich kein löslicher zweifach kohlensaurer Baryt im Filtrat befindet. Bei Beachtung dieser Vorsichtsmassregeln erhält man immer sehr scharf übereinstimmende Resultate, was ich glaube besonders hervorheben zu müssen, da diese Methode von Heintz[1]) als eine unsichere verworfen worden ist.

1) *Neutrales salpetersaures Wismuthoxyd.*

Ueber die Zusammensetzung dieses Salzes herrscht kein Zweifel. Ich habe dasselbe nur desshalb analysirt, um die in Anwendung zu bringende analytische Methode zu prüfen, und ich theile das Resultat hier nur mit, um einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Genauigkeit der Methode zu geben; ebenfalls schien es nicht ganz überflüssig zu sein, noch einmal den Wassergehalt dieses Salzes zu controlliren, da verschiedene Angaben darüber gemacht worden sind.

Nach ältern Analysen sollte das Salz 9 Aeq. Wasser enthalten, eine Angabe, die durch Heintz[2]) bestätigt wurde, während Gladstone[3]) Zahlen erhielt, nach denen der Wassergehalt mindestens 10 Aeq. betragen musste. Bei Wiederholung der Analyse gelangte Heintz[4]) zu demselben Resultat und er nahm demzufolge 10 Aeq. Wasser in dem Salze an.

---

[1]) Poggendorff's Annalen. 63. 84.
[2]) Ebendas. 63. 84.
[3]) Erdmann's Journ. XLIV. 179.
[4]) Ebendas. XLV. 105.

Die Krystalle, welche ich der Analyse unterwarf, waren frisch angeschossen und gut ausgebildet. Sie wurden von der anhängenden Mutterlauge befreit, dann zerrieben und wiederholt zwischen neuen Lagen von Papier gepresst, bis dieses keine Feuchtigkeit mehr annahm. Die ganze Operation dauerte etwa zwei Stunden; das Salz zeigte keine Spur von Verwitterung.

I) 1,1243 Grm. des getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,5389 Grm. Oxyd.

1,5144 Grm. lieferten 1,0946 Grm. schwefelsauren Baryt.

1,9605 Grm. geben 0,3658 Grm. Wasser.

II) 0,7695 Grm. des Salzes von einer anderen Darstellung hinterliessen beim Glühen 0,3685 Grm. Oxyd.

1,7802 Grm. gaben 1,2888 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Verhältnisse führen zu der Formel:

$$Bi_2O_3 . 3\ NO_5 + 10\ aq.$$

		Berechnet.		Gefunden.	
				I.	II.
1 Aeq.	Wismuthoxyd	232	47,93	47,93	47,88
3 „	Salpetersäure	162	33,47	33,50	33,55
10 „	Wasser	90	18,60	18,65	
		484	100,00	100,08.	

2) *Veränderung des neutralen Salzes durch Erhitzen.*

Erhitzt man krystallisirtes salpetersaures Wismuthoxyd so lange auf 78° C., bis sich das Gewicht desselben nicht mehr vermindert, so erhält man nach Graham[1]) ein Salz, welches 73,72 Proc. Wismuthoxyd

[1]) Annalen der Pharm. XXIX. 16.

enthält. Auch als die Trocknung bei einer den Schmelzpunkt des Zinns überschreitenden Temperatur vorgenommen wurde, wurde ein ähnliches Resultat erhalten; das zurückbleibende Salz enthielt 73,29 Proc. Wismuthoxyd.

Indem Graham dieses Salz mit dem basisch salpetersauren Kupferoxyd verglich, stellte er dafür eine Formel auf, die wir nach den jetzigen Atomgewichten durch $Bi_2O_3 . NO_5 + aq.$ wiedergeben können. Aber schon die Redaction der Annalen machte darauf aufmerksam, dass diese Formel, welche 78,65 Proc. Wismuthoxyd fordert, keineswegs mit Graham's Analysen übereinstimmt. Möglicher Weise könnte das Salz 2 Aeq. Wasser mehr enthalten, denn die Formel $Bi_2O_3 . NO_5 + 3 aq.$ verlangt 74,12 Proc. Wismuthoxyd, und dieselbe Menge von Oxyd verlangt auch die Formel $2 Bi_2O_3 . 3 NO_5$, welche Berzelius[1]) für das von Graham analysirte Salz berechnete.

Da Graham sich damit begnügt hat, nur den Oxydgehalt zu bestimmen, so liess sich mit einiger Sicherheit nicht auf die Constitution des Salzes schliessen, und ich sah mich daher veranlasst, neue Versuche über das Verhalten des krystallisirten salpetersauren Wismuthoxyds in der Wärme anzustellen.

6,5 Grm. des fein zerriebenen Salzes wurden im Luftbade allmälig auf 78° erhitzt. Schon bei etwa 30° fing das Salz an Säure zu verlieren, bei etwas höherer Temperatur nahm man deutliche Verwitterung wahr, und es ertrug 60° ohne zu schmelzen. Bei 78° wurde es breiförmig und allmälig bildeten sich zwei Schichten, ein dünnflüssiger Theil, der von einer

---

[1]) Dessen Lehrbuch (1845) III. 783.

festen Kruste bedeckt war. Nach zweistündigem Erhitzen war das Salz trocken geworden und stellte nun eine harte zusammenhängende Masse dar, die fein zerrieben und von Neuem auf 78° erhitzt wurde.

Die Gewichtsabnahme war von nun an ziemlich gleichmässig und betrug während 12 Stunden nur etwa 3 Centigr. Nach vierzehn Tagen war sie auf 1 Centigr. herabgesunken und als endlich nach 18—19 tägigem Trocknen die Gewichtsabnahme für 12 Stunden nur noch wenige Milligr. betrug, wurde der Versuch unterbrochen und das rückständige Salz analysirt.

0,7275 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,4859 Grm. Oxyd.

0,4645 Grm. lieferten 0,297 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,6602 Grm. gaben 0,4195 Grm. schwefelsauren Baryt.

1,205 Grm. gaben 0,0368 Grm. Wasser.

Hieraus ergibt sich die Formel: $Bi_2O_3.2\,NO_5 + aq. =$

$$Bi_2O_3.\ NO_5 + HO.\ NO_5.$$

			Berechnet.		Gefunden.	
1	Aeq.	Wismuthoxyd	232	66,47	66,79	
2	„	Salpetersäure	108	30,95	29,64	29,45
1	„	Wasser	9	2,58	3,05	
			349	100,00	100,48.	

Das von mir dargestellte Salz ist demnach eine neue Verbindung und enthält doppelt so viel Salpetersäure wie Graham angenommen hat. Die Analyse zeigt übrigens, dass diese Verbindung keineswegs sehr constant ist, sondern dass sie, wenn auch sehr

langsam, schon bei der angegebenen Temperatur eine weitergehende Zersetzung erleiden kann.

Um das Endproduct dieser Zersetzung aufzufinden, wurde das von der Untersuchung übrig gebliebene Salz von Neuem auf 78° erhitzt und damit fortgefahren, bis endlich das Gewicht völlig constant blieb, was übrigens eine ziemlich bedeutende Zeit in Anspruch nahm.

0,4593 Grm. des Salzrückstandes hinterliessen nun beim Glühen 0,3606 Grm. Oxyd; bei der Salpetersäurebestimmung wurden von 0,4422 Grm. des Salzes 0,1764 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten, und 1,6857 Grm. lieferten 0,0486 Grm. Wasser.

Aus diesen Verhältnissen berechnet sich die von Graham angenommene Formel: $Bi_2O_3 . NO_5 + aq$.

		Berechnet.		Gefunden.
1 Aeq.	Wismuthoxyd	232	78,65	78,51
1 „	Salpetersäure	54	18,30	18,49
1 „	Wasser	9	3,05	2,88
		195	100,00	99,88.

Es erschien nun zunächst nothwendig, eine Prüfung vorzunehmen, ob das von mir erhaltene, an Salpetersäure reichere Salz nach Belieben hervorgebracht werden könne, oder ob ein Gemenge analysirt und die Uebereinstimmung mit der Formel nur eine zufällige sei.

Der Trocknungsversuch mit dem krystallisirten Wismuthsalze wurde daher wiederholt, nur wurde, um Zeit zu ersparen, statt des gewöhnlichen Luftbades ein während Tag und Nacht geheiztes Oelbad angewandt. Obwohl die früher angegebene Temperatur nicht oder doch nicht wesentlich überschritten

wurde, so führte doch der Versuch zu keinem genügenden Resultat, die Verminderung der Gewichtsabnahme war nicht so auffallend wie bei dem früheren Versuch, und als eine nur zu meiner Orientirung gemachte Analyse zeigte, dass der Zersetzungspunkt schon überschritten sei, wurde die Trocknung fortgesetzt, bis das Gewicht constant blieb.

Der Rückstand enthielt jetzt 78,93 Proc. Wismuthoxyd und 18,50 Proc. Salpetersäure, was mit der letzten Formel übereinstimmt. Es war also die aus gleichen Aequivalenten Wismuthoxyd und Salpetersäure bestehende Verbindung entstanden.

Bei einem dritten Versuch wurde wiederum das Oelbad angewandt, die Temperatur aber auf 50° gehalten. Die Zersetzung war in diesem Falle gleichmässiger; es trat keine Schmelzung ein. Wie im ersten Versuch, so wurde auch hier ein Punkt wahrgenommen, wo die Gewichtsabnahme sich sehr verminderte, ohne dass ein völlig constantes Gewicht erhalten wurde. Als dieser Punkt eingetreten war, wurde zur Analyse geschritten.

0,529 Grm. des Salzes hinterliessen beim Glühen 0,3522 Grm. Oxyd, und von 0,6147 Grm. wurden 0,4018 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten.

Demnach enthielt das analysirte Salz 66,57 Proc. Wismuthoxyd und 30,29 Proc. Salpetersäure, was mit der Formel:

$$Bi_2O_3 . NO_5 + HO . NO_5$$

noch besser übereinstimmt wie die frühere Analyse. Ich glaube daher die Existenz eines Salzes von der angegebenen Zusammensetzung als ausser Zweifel stehend betrachten zu dürfen.

Ich habe endlich noch einen Versuch über das

Verhalten des krystallisirten salpetersauren Wismuthoxyds in trockner reiner Luft angestellt, in der Hoffnung, auch auf diesem Wege, und zwar sicherer, die neue Verbindung zu erhalten.

Das fein zerriebene Salz wurde in einer flachen Platinschale unter eine Glocke neben Schwefelsäure und Aetzkali gestellt und von Zeit zu Zeit eine Analyse vorgenommen.

Nach 24 Stunden hatte das Salz 2,19 Proc. an Gewicht verloren und sich in eine zusammenhängende Masse verwandelt, die fein zerrieben und wieder unter die Glocke gestellt wurde. Die Gewichtsabnahme ging jetzt sehr langsam vor sich, nach 4 Wochen betrug sie nur 4,09 Proc. und das Salz zeigte nun folgende Zusammensetzung:

Wismuthoxyd	49,90
Salpetersäure	33,34
Wasser	16,76
	100,00.

Hätte das Salz nur Wasser verloren, so hätten auf 49,9 Proc. Oxyd 34,84 Proc. Säure vorhanden sein müssen; die Gewichtsabnahme war also nicht einer blossen Verwitterung zuzuschreiben.

Zur Beschleunigung der Zersetzung wurde das Salz in sehr dünner Schicht auf einer Glasplatte ausgebreitet und wieder unter die Glocke gebracht. Von den Analysen theile ich nur eine mit, welche 2 Monate später wie die vorhergehende gemacht wurde. Die procentische Zusammensetzung war jetzt folgende:

Wismuthoxyd	66,96
Salpetersäure	29,38
Wasser	3,48
	100,00.

Diese Zahlen stimmen ziemlich genau mit denen überein, aus welchen zuerst die Formel $Bi_2O_3 . NO_5 + NO . NO_5$ berechnet wurde, aber auch in diesem Fall hatte bereits ein kleiner Verlust an Salpetersäure stattgefunden, und die weiter schreitende Zersetzung gab sich auch durch später gemachte Wismuthbestimmungen auf's unzweideutigste zu erkennen. Vier Wochen später enthielt das Salz 67,38 Proc. und wiederum nach drei Wochen 68,89 Proc. Oxyd.

Die Trocknung, die nun vier Monate lang gedauert hatte, wurde damit unterbrochen.

3) *Zersetzung des neutralen Salzes durch Wasser.*

Ich habe zunächst Versuche darüber angestellt, ob das vorherbesprochene Salz mit 2 Aeq. Salpetersäure nicht auch durch Zersetzung einer concentrirten Lösung des neutralen Salzes mit sehr wenig Wasser darzustellen sei, gelangte dabei aber zu einem negativen Resultat, denn die erhaltenen Verbindungen gaben sich sowohl durch ihre Form wie durch die Analyse als Magisterium zu erkennen.

Wie schon im Eingange dieser Abhandlung erwähnt wurde, führt Berzelius die Verbindung unter dem Namen Magisterium bismuthi an, welche der Formel $Bi_2O_3 . NO_5 + 2$ aq. entsprechend zusammengesetzt ist; die Analysen, welche wir aber von diesem Salz besitzen, weichen sehr wesentlich und ganz besonders im Wismuthgehalt von einander ab, so dass es nicht als überflüssig erscheinen konnte, einen Weg aufzufinden, welcher ein mit der Formel übereinstimmendes Präparat liefert. Die Darstellung desselben gelang auf folgende Weise:

5 Grm. des neutralen Salzes wurden unter allmäligem Zusatz von 25 CC. Wasser auf's Feinste zerrieben, und von dem ausgeschiedenen krystallisirten Salz nach einiger Zeit die saure Mutterlauge sorgfältig abgepresst. Der Rückstand wurde noch einmal mit wenig Wasser angerührt und von Neuem gepresst.

Das so erhaltene Salz wurde an der Luft getrocknet und analysirt.

0,567 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,4343 Grm. Oxyd.

0,648 Grm. lieferten 0,2486 Grm. schwefelsauren Baryt.

1,2185 Grm. enthielten 0,073 Grm. Wasser.

Bei einer zweiten Darstellung des Salzes wurden folgende Resultate erhalten:

0,6635 Grm. hinterliessen 0,5065 Grm. Oxyd.

0,6872 Grm. gaben 0,2638 Grm. schwefelsauren Baryt.

1,275 Grm. gaben 0,0745 Grm. Wasser.

Diese Analysen stimmen sehr gut mit der Formel $Bi_2O_3 . NO_5 + 2$ aq. überein.

		Berechnet.		Gefunden.	
1 Aeq.	Wismuthoxyd	232	76,32	76,59	76,33
1 „	Salpetersäure	54	17,76	17,78	17,79
2 „	Wasser	18	5,92	5,99	5,84
		304	100,00	100,36	99,96.

Ein ganz gutes Resultat stellte sich auch heraus, als zu einer gesättigten Lösung von Wismuth in Salpetersäure so lange tropfenweise Wasser gesetzt wurde, bis ein bleibender und zur Analyse hinreichender Niederschlag entstanden war. Derselbe wurde ebenso wie oben behandelt und analysirt.

0,3477 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,2675 Grm. Oxyd.

0,5404 Grm. gaben 0,2038 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,7308 Grm. gaben 0,04 Grm. Wasser.

In Procenten:

Wismuthoxyd	76,93
Salpetersäure	17,48
Wasser	5,47
	99,88.

Bei einem andern Versuch wurde neutrales salpetersaures Wismuthoxyd mit wenig Wasser zerrieben, unter schwacher Erwärmung so viel Salpetersäure zugesetzt als zur Auflösung erforderlich war und dann mit Wasser vermischt. Im Ganzen kamen dabei auf 1 Theil des krystallisirten Salzes 22 Theile Wasser.

Zur Analyse wurde zunächst ein Theil des Niederschlages nur durch wiederholtes sorgfältiges Pressen von der Mutterlauge befreit (*a*); ein anderer Theil wurde mit einer kleinen Menge Wasser ausgewaschen (*b*). In beiden Fällen wurden nur Wismuthoxyd und Salpetersäure des lufttrocknen Salzes bestimmt.

a) 0,6427 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,494 Grm. Oxyd.

1,327 Grm. lieferten 0,515 Grm. schwefelsauren Baryt.

b) 0,8558 Grm. gaben 0,662 Grm. Oxyd.

1,2433 Grm. gaben 0,4797 Grm. schwefelsauren Baryt.

Es berechnen sich daraus folgende procentische Mengen:

	a.	b.
Wismuthoxyd	76,86	77,35
Salpetersäure	17,98	17,88.

Das obwohl nur ganz kurze Zeit gewaschene Salz zeigte bereits eine Zunahme des Wismuthgehaltes, und bei einer Reihe von Analysen, die ich angestellt habe, ergab sich dieselbe um so grösser, je länger das Waschen fortgesetzt wurde. Damit fiel auch zugleich der Gehalt an Salpetersäure.

Das Endprodukt dieser Zersetzung werde ich sogleich näher besprechen. Zuvor sei es mir nur noch erlaubt, einen Versuch anzuführen, den ich über die Löslichkeit des basisch salpetersauren Wismuthoxyds in Wasser angestellt habe, und der ausserdem in der Absicht vorgenommen wurde, um eine Einsicht in die tiefer greifende Zersetzung des Salzes zu gewinnen.

54,6 Grm. des fein zerriebenen lufttrocknen Salzes, dessen Analyse 76,61 Proc. Oxyd ergeben hatte, wurden mit dem fünfzigfachen Gewichte Wasser übergossen und eine halbe Stunde lang im Wasserbade bei einer zwischen 90 und 93° schwankenden Temperatur erhitzt. Die milchige Flüssigkeit wurde darauf mit Hülfe eines Wasserbad-Trichters schnell filtrirt und der Rückstand, nachdem er lufttrocken geworden war, gewogen. Sein Gewicht betrug 34,44 Grm. Demnach hatte sich 1 Theil des Salzes in 135 Theilen Wasser von der angegebenen Temperatur gelöst. Diess Verhältniss ist aber nur ein approximatives, denn der Rückstand zeigte nicht mehr die ursprüngliche Zusammensetzung, er hatte eine ansehnliche Menge Salpetersäure verloren, während sich der Oxydgehalt entsprechend vergrössert hatte.

0,4635 Grm. des lufttrocknen Rückstandes hinterliessen beim Glühen 0,373 Grm. Oxyd.

1,2562 Grm. lieferten 0,4122 Grm. schwefelsauren Baryt.

Daraus ergibt sich, wenn man den Wassergehalt aus dem Verlust berechnet, folgende procentische Zusammensetzung:

Wismuthoxyd	80,47
Salpetersäure	15,20
Wasser	4,33
	100,00.

Aus der heiss filtrirten wässerigen Lösung schied sich während des Erkaltens eine reichliche Menge sehr zarter Blättchen ab, die nach vierundzwanzigstündigem Stehen gesammelt und getrocknet wurden. Die lufttrockne Verbindung stellte ein leichtes voluminöses Pulver dar, dessen Analyse zu folgendem Resultate führte.

0,3903 Grm. gaben 0,311 Grm. Oxyd.

0,6707 Grm. gaben. 0,229 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diess gibt in Procenten:

Wismuthoxyd	79,68
Salpetersäure	15,82
Wasser	4,50
	100,00.

Demnach hatte auch die aus wässeriger Lösung angeschossene Verbindung eine ansehnliche Menge Salpetersäure verloren, während der Oxydgehalt entsprechend zugenommen hatte.

Diese Analyse stimmt sehr genau mit der Formel $6\,Bi_2O_3\,.\,5\,NO_5 + 9$ aq. überein, welche nach Becker

einem Magisterium zukommen soll, das mit Wasser, welches über 50° warm ist, gewaschen ist. Das von mir analysirte Salz ist aber nicht auf gleiche Weise erhalten worden, auch wechselt seine Zusammensetzung je nach der grösseren oder geringeren Menge Wasser, welches man zu seiner Darstellung anwendet, und ebenfalls wird es basischer, wenn es mit reinem kalten Wasser gewaschen wird. Ich bin daher der Ansicht, dass dem analysirten Salz keine bestimmte Formel zukommt, sondern dass es als ein Gemenge von zwei Salzen, von Magisterium ($Bi_2O_3.NO_5$ + 2 aq.) mit dem folgenden Salz angesehen werden muss.

Um das Endprodukt der Zersetzung durch Wasser zu erhalten, wurde die ganze Quantität des Salzes, sowohl der Theil, welcher bei der Behandlung mit Wasser zurückgeblieben war, wie auch der, der sich beim Erkalten der heissen Lösung abgeschieden hatte, fein zerrieben, einige Stunden hindurch mit Wasser von 90° digerirt, und nach vierundzwanzigstündigem Stehen in der Kälte die Lauge von dem ungelösten Salze abgegossen. Mit dem letztern wurde dann so oft auf gleiche Weise verfahren, bis der Wismuthgehalt sich nicht mehr vergrösserte.

Das getrocknete Salz hatte eine rein weisse Farbe, war ziemlich schwer und bestand aus kleinen Krystallen, die dem rectangulären System anzugehören schienen und bei der mikroskopischen Betrachtung gewöhnlich ein sehr hübsches Axenkreuz zeigten, ähnlich wie man es beim Kochsalz und anderen Körpern desselben Systems so häufig wahrnimmt.

Für die Analyse wurde das Salz bei 100° getrocknet.

0,3558 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,3137 Grm. Oxyd.

1,092 Grm. gaben 0,238 Grm. schwefelsauren Baryt.

2,3582 Grm. enthielten 0,4285 Grm. Wasser.

Aus diesen Daten berechnet sich die Formel:

$$2\,Bi_2O_3 . NO_5 + aq. = Bi_2O_3 . NO_5 + Bi_2O_3 . HO.$$

			Berechnet.	Gefunden.
2	Aeq.	Wismuthoxyd	464	88,05	88,16
1	„	Salpetersäure	54	10,25	10,10
1	„	Wasser	9	1,70	1,81
			527	100,00	100,07.

Durch weiteres Waschen erlitt das Salz keine Veränderung mehr; die Angabe, dass das Magisterium durch Waschen mit Wasser seinen ganzen Säuregehalt verlieren könne, beruht demnach auf einem Irrthum.

Es blieb nur noch zu ermitteln übrig, ob auch durch Behandeln mit kaltem Wasser eine constante Verbindung zu erhalten sei. Zu dem Versuch wurde ebenfalls ein Magisterium angewandt, welches 76,61 Proc. Oxyd enthielt, und das Waschen Tag und Nacht hindurch ununterbrochen fortgesetzt. Die Menge des Salzes verringerte sich dabei bedeutend, und es währte lange, ehe die Zusammensetzung desselben sich nicht mehr veränderte. Die Farbe der vollständig ausgewaschenen Verbindung war rein weiss, die Krystallform aber weniger regelmässig wie bei dem vorher analysirten Salz.

1,396 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 1,228 Grm. Oxyd.

0,613 Grm. hinterliessen 0,5387 Grm. Oxyd.

0,9157 Grm. gaben 0,2031 Grm. schwefelsauren Baryt.

1,617 Grm. gaben 0,357 Grm. schwefelsauren Baryt.

3,1668 Grm. enthielten 0,061 Grm. Wasser.

Dies gibt in Procenten:

Wismuthoxyd	87,96	87,87
Salpetersäure	10,28	10,23
Wasser	1,92	—
	100,16.	

Die Analysen dieses Salzes stimmen vollständig mit der obigen Formel überein. Das Magisterium wird demnach durch kaltes und durch heisses Wasser auf gleiche Weise zersetzt; in beiden Fällen entsteht die Verbindung $Bi_2O_3 . NO_5 + Bi_2O_3 . HO$.

In der That veränderte sich auch das Salz nicht weiter durch heisses Wasser. Nachdem es längere Zeit mit Wasser gekocht worden war, zeigte es, bei 100° getrocknet, die folgende Zusammensetzung.

0,3945 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,3473 Grm. Oxyd.

0,588 Grm. gaben 0,1292 Grm. schwefelsauren Baryt.

In Procenten:

Wismuthoxyd	88,03
Salpetersäure	10,18
Wasser	1,79
	100,00.

Es existiren somit die folgenden vier Verbindungen zwischen Wismuthoxyd und Salpetersäure:

$$Bi_2O_3 . 3\ NO_5 + 10\ HO.$$

$$Bi_2O_3 . 2\ NO_5 + HO.$$

$$Bi_2O_3 . NO_5 + HO \text{ und } 2\ HO.$$
$$2\ Bi_2O_3 . NO_5 + HO.$$

Zwei von diesen Verbindungen, die zweite und die vierte waren bisher unbekannt. — Was die übrigen basischen Salze anbetrifft, die von verschiedenen Forschern angenommen worden sind und deren Formeln ich im Eingange dieser Abhandlung angeführt habe, so muss ich die Existenz derselben so lange bezweifeln, bis uns neue und zuverlässige Wege zu ihrer Darstellung mitgetheilt worden sind. Dass man zufällig Mal Salze erhalten hat, welche mit den aufgestellten Formeln übereinstimmten, ist noch kein Beweis für die Existenz derselben als chemische Verbindungen, denn chemische Verbindungen müssen sich bei bestimmter Verfahrungsweise immer von gleicher Zusammensetzung wieder gewinnen lassen. Alle Versuche aber, welche ich zur Hervorbringung jener Salze angestellt habe, führten zu ungünstigen Resultaten; es wurden zwar mitunter Verbindungen erhalten, welche jenen Formeln entsprachen, indess hing alles von der Art und der Dauer des Auswaschens ab, und nur selten zeigten übereinstimmend dargestellte Salze eine genügende Uebereinstimmung in der Zusammensetzung.

Es ist daher völlig zwecklos, darüber zu streiten, welche chemische Formel dem nach den Vorschriften der Pharmacopoen dargestellten Magisterium bismuthi zukomme. Dem Magisterium der Apotheken kommt gar keine bestimmte Formel zu. Im Wesentlichen besteht es aus der Verbindung $Bi_2O_3 . NO_5 + 2$ aq., dem wechselnde Mengen von dem Salz $2\,Bi_2O_3 . NO_5 + aq.$[1])

---

[1]) Möglicher Weise kann diese Verbindung im lufttrocknen Zustande reicher an Wasser sein, was von mir nicht untersucht worden ist.

beigemengt sind, und von dem letzteren um so mehr, je weniger sparsam der Arbeiter mit dem Waschwasser gewesen ist.

Zersetzt man das neutrale salpetersaure Wismuthoxyd mit Wasser, so bleibt immer eine ansehnliche Menge von Wismuthoxyd in der Lösung, und man erhält nach Duflos' Angabe von 100 Theilen krystallisirtem Salz nicht mehr als höchstens 45,5 Theile Magisterium, während wenn die Umwandlung vollständig gelänge, 62,8 Theile resultiren würden. Der bedeutende Verlust rührt hauptsächlich her von der Salpetersäure, welche während der Zersetzung frei in Lösung geht und der Fällung des Magisteriums hindernd entgegentritt. Weit reichlicher muss daher die Ausbeute werden, wenn man die freiwerdende Säure durch ein Alkali fortnimmt; nur entsteht dann die Frage, ob der Niederschlag nicht zu basisch wird und ob kein Alkali in die Verbindung eintritt. Zur Beantwortung dieser Frage habe ich den folgenden Versuch gemacht.

5 Grm. des neutralen Salzes wurden mit 20 CC. Wasser zerrieben und hierauf mit ferneren 100 CC. vermischt, so dass also auf 1 Theil Salz 24 Theile Wasser kamen. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hatte, wurde allmälig tropfenweise und unter jedesmaligem sorgfältigem Umrühren, so viel von einer titrirten Lösung von kohlensaurem Natron zugesetzt, bis sich der Niederschlag nicht mehr merklich vermehrte. Die verbrauchte Lösung enthielt 2,86 Grm. krystallisirtes kohlensaures Natron; auf 100 Theile Wismuthsalz waren mithin 57,2 Theile Natronsalz angewandt worden, und die Lauge zeigte noch deutlich saure Reaction. Um den ganzen Ueberschuss

an Säure fortzunehmen würden 59,1 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron erforderlich gewesen sein.

Das erhaltene schön krystallisirte Salz wurde mit der kleinsten Menge Wasser ausgewaschen, gepresst und lufttrocken gewogen. Sein Gewicht betrug 3,03 Grm. = 60 Proc. des neutralen Salzes. Es war frei von Natron.

Die Analyse führte zu folgendem Resultat:

0,4135 Grm. des lufttrocknen Salzes hinterliessen beim Glühen 0,33 Grm. Oxyd.

0,844 Grm. gaben 0,2876 Grm. schwefelsauren Baryt.

Demnach bestand das Salz aus:

Wismuthoxyd	79,80
Salpetersäure	15,79
Wasser	4,41
	100,00.

Vergleicht man nun die Formeln, welche man für das Magisterium aufgestellt hat, unter einander, so ergeben sich folgende, zum Theil sehr abweichende Werthe für Wismuthoxyd und Säure.

Die Formel	$6\,Bi_2O_3.\,5\,NO_5 + 9$ aq.	verlangt	79,86 Proc. Oxyd. 15,49 » Säure.
» »	$5\,Bi_2O_3.\,4\,NO_5 + 9$ aq.	»	79,62 » Oxyd. 14,83 » Säure.
» »	$4\,Bi_2O_3.\,3\,NO_5 + 9$ aq.	»	79,25 » Oxyd. 13,83 » Säure.

Demnach ist das von mir erhaltene Präparat untadelhaft; es enthält die Menge von Wismuthoxyd, die man nach allen 3 Formeln als normal im Magisterium annimmt, und im Säuregehalt übertrifft es noch um etwas die Formel $6\,Bi_2O_3.\,5\,NO_5 + 9$ aq. Wird das Salz in grösserm Massstabe dargestellt, in wel-

chem Falle das Auswaschen kaum mit gleicher Vollständigkeit ohne Anwendung einer grösseren Menge Wasser zu erreichen ist, so wird auch der Säuregehalt jener Formel entsprechend sein.

Um eine grössere Ausbeute an Magisterium zu erzielen, haben bereits einige Pharmacopoen empfohlen, die während der Fällung des neutralen salpetersauren Wismuthoxyds frei werdende Säure nahezu mit Ammoniak zu neutralisiren, doch wird es, da das Magisterium selbst saure Reaction zeigt, bei Anwendung dieser Vorschrift leicht vorkommen können, dass ein unvorsichtiger Arbeiter ein zu basisches Präparat liefert. Es sind daher feste Verhältnisse vorzuziehen, und Janssen hat aus diesem Grunde vorgeschlagen, zur Darstellung des Magisteriums 2 Unzen fein zerriebenes neutrales salpetersaures Wismuthoxyd mit 6 Unzen Wasser zu vermischen, dem vorher 10 Drachmen Liq. ammonii caust. zugesetzt worden sind. Da aber die gewöhnliche Ammoniakflüssigkeit nicht hinreichend constant in ihrem Ammoniakgehalt ist, so lässt auch diese Vorschrift zu wünschen übrig, und es kann kein Zweifel darüber herrschen, dass das kohlensaure Natron dem Ammoniak vorzuziehen ist, zumal da ich nachgewiesen habe, dass der dadurch entstehende Niederschlag kein Natron enthält.

Ein gutes Präparat und eine reichliche Ausbeute wird man stets erhalten, wenn man 100 Theile neutrales Wismuthsalz in der oben von mir angegebenen Weise mit der vierundzwanzigfachen Menge Wasser zersetzt und dann allmälig und tropfenweise eine Lösung von 20 Theilen wasserfreiem oder 54 Theilen krystallisirtem kohlensaurem Natron zusetzt. Nach 24 Stunden wird dann der in schönen perlmutterglän-

zenden Schuppen krystallisirte Niederschlag gesammelt und mit einer möglichst kleinen Menge Wasser ausgewaschen.

Zum Schluss dieses Abschnitts meiner Untersuchung will ich noch erwähnen, dass ich auch jenes krystallinische salpetersaure Salz, welches sich beim Erwärmen von übersättigten Wismuthlösungen freiwillig abscheidet, der Analyse unterworfen habe. — Wird metallisches Wismuth, zuletzt in Pulverform, so lange in stark abgekühlte Salpetersäure von 1,3 spec. Gew., eingetragen, als davon noch etwas gelöst wird, so erhält man bekanntlich eine gelbe Lösung, die sich bei gelinder Erwärmung unter Abscheidung eines weissen krystallinischen Salzes entfärbt. Die zur Abscheidung angewandte Temperatur überstieg bei meinen Versuchen nicht wesentlich 40°. Ein Mal erhielt ich dabei die Verbindung in Form eines schweren krystallinischen Pulvers, ein ander Mal in Form zarter halbzölliger platter Nadeln, die den Glanz der sublimirten Benzoesäure besassen. In beiden Fällen wurden die gesammelten Krystalle gepresst und mit ganz wenig Wasser behandelt, wobei indess die prismatischen Krystalle zerfielen. Die Zusammensetzung stimmte genügend mit der Formel $Bi_2O_3 . NO_5 + 2$ aq. überein.

II. Basische Chlorverbindungen des Wismuths.

Ein basisches Chlorid des Wismuths entsteht bekanntlich sowohl durch Fällung einer Chlorwismuthlösung mit Wasser, wie auch durch Fällung einer Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd mit Kochsalz, und es steht fest, dass nach beiden Darstellungs-

weisen dasselbe Präparat erhalten wird, insofern die verschiedenen Untersucher stets auf 1 Aeq. Wismuthchlorid 2 Aeq. Wismuthoxyd gefunden haben. Dagegen weichen die Angaben wesentlich in Betreff des Wassergehaltes ab. Nach Phillips[1]) soll die Verbindung 3 Aeq. Wasser enthalten, während Heintz[2]) nur 1 Aeq. fand, und Arppe[3]) gibt an, dass das bei 125° getrocknete Salz wasserfrei sei.

Obgleich die Analysen von Heintz keinen Zweifel darüber lassen, dass das von ihm analysirte und bei 100° getrocknete Salz, welches nach beiden Methoden dargestellt war, wirklich die der Formel $Bi_2Cl_3 + 2\ Bi_2O_3 + aq.$ entsprechende Zusammensetzung hatte, so konnte doch die Phillips'sche Formel für die lufttrockene Verbindung passen, es konnte also bei der Temperatur, welche Heintz zur Trocknung anwandte, nur einen Theil des Wassers verloren haben, und die Formel für die lufttrockne Verbindung: $Bi_2Cl_3 + 2\ Bi_2O_3 + 3\ aq.$ liess sich dann durch die einfachere Formel $Bi_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ Cl \end{matrix} \right. + aq.$ wiedergeben.

Theils um hierüber Aufschluss zu erhalten, theils auch, um zu erfahren, ob durch Behandlung mit vielem Wasser die noch basischere Verbindung $Bi_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ Cl \end{matrix} \right. + Bi_2O_3$ zu erhalten sei, habe ich die folgenden Versuche angestellt. Ein günstiges Resultat schien um so mehr zu erwarten, da nach Arppe das gewöhnliche basische Salz durch starkes Erhitzen in die Verbindung $Bi_2Cl_3 + 6\ Bi_2O_3$ übergeht, welche Formel sich wohl auf die obige zurückführen liesse.

---

[1]) Berzelius' Jahresbericht. XI. 187.

[2]) Poggendorffs Annalen. LXIII. 72.

[3]) Annalen der Chem. u. Pharm. LVI. 240.

Ich wandte zu meinen Versuchen Chlorwismuth an, das durch Auflösen des Metalls in Salzsäure unter tropfenweisem Zusatz von Salpetersäure dargestellt worden war. Die durch Wasser entstehende Fällung wurde auf einem Filtrum gesammelt und so lange gewaschen, bis das abfliessende Wasser frei von Säure war.

Zunächst wurde das bei 100° getrocknete Salz analysirt. Der Chlorgehalt wurde bestimmt, indem die durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Auslaugen mit Wasser erhaltene, durch Salpetersäure angesäuerte Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt wurde. Zur Wismuthbestimmung wurde das Salz in Salpetersäure gelöst, mit Schwefelwasserstoff gefällt, das entstandene Schwefelwismuth auf's Neue in Salpetersäure gelöst und der mittelst kohlensaurem Ammoniak gefällte Niederschlag geglüht und gewogen.

0,6764 Grm. des bei 100° getrockneten Verbindung lieferten 0,5984 Grm. Oxyd.

0,825 Grm. gaben 0,4512 Grm. Chlorsilber.

Diese Resultate stimmen überein mit der Formel, welche Heintz berechnet hat:

$$Bi_2Cl_3 + 2\ Bi_2O_3 + aq.$$

			Berechnet.		Gefunden.
6	Aeq.	Wismuth[1])	624	79,24	79,30
3	„	Chlor	106,5	13,53	13,52
6	„	Sauerstoff	48	6,09	
1	„	Wasser	9	1,14	
			787,5	100,00.	

[1]) Für das Wismuth nehme ich das Aequivalent 104 an; das Wismuthoxyd gehört demgemäss in die Klasse der Sesquioxyde.

Bei der Analyse des lufttrocknen Salzes wurden folgende Zahlen erhalten:

0,727 Grm. gaben 0,6422 Grm. Oxyd.

0,6335 Grm. gaben 0,3455 Grm. Chlorsilber.

Das bei 125° getrocknete Salz führte zu folgendem Resultat:

1,0742 Grm. gaben 0,952 Grm. Oxyd.

0,94 Grm. gaben 0,5137 Grm. Chlorsilber.

Hieraus berechnen sich folgende procentische Mengen von Wismuth und Chlor:

	Lufttrocken.	Bei 125° getr.
Wismuth	79,19	79,45
Chlor	13,49	13,51

Es ergibt sich daraus, dass das lufttrockne Salz sowohl wie auch das bei 125° getrocknete in der Zusammensetzung nicht von dem bei 100° getrockneten abweicht. Directe Wasserbestimmungen hielt ich für unnöthig, da der Wassergehalt bereits in dem bei 100° getrockneten basischen Chlorwismuth von Heintz bestimmt worden ist, und ich mich ausserdem davon überzeugt habe, dass das bei 125° getrocknete Salz bei einer gewissen höhern Temperatur noch Wasser verliert.

Da ich die Auswaschung des von mir analysirten basischen Chlorwismuths so lange fortgesetzt hatte, bis die saure Reaction des Waschwassers verschwunden war, so hatte ich auf das Entstehen einer basischeren Verbindung gerechnet; es kann aber eine solche auf diesem Wege nicht erhalten werden, selbst heisses Wasser ist ohne merkliche Einwirkung. Zunächst habe ich die Verbindung längere Zeit mit warmem Wasser digerirt und endlich anhaltend damit gekocht; in beiden Fällen nahm der Wismuthgehalt nicht zu.

Ich wandte mich nun zu der Zersetzung, welche

das Salz durch starkes Erhitzen erleidet. — Erhitzt man es in einem engen Probirröhrchen bei allmälig steigender Temperatur, so zeigen sich folgende Erscheinungen. Das Salz nimmt allmälig eine hellgelbe Farbe an, die beim Erkalten wieder rein weiss wird, bleibt im Uebrigen aber unverändert, bis die Temperatur zum Erweichen des gewöhnlichen Glases gestiegen ist. Bei dieser Temperatur entweicht plötzlich der Wassergehalt, und zwar mit solcher Heftigkeit, dass es kaum zu vermeiden ist, dass kleine Mengen der Verbindung mit fortgerissen werden und sich im oberen Theile des Rohres in Form eines weissen Sublimats absetzen. Das erhitzte Salz erscheint nach dem Erkalten wieder weiss. Erst bei wesentlich gesteigerter Hitze lässt sich die Verflüchtigung von Chlorwismuth wahrnehmen, dabei geht die Farbe in's Braungelbe über und der Rückstand erscheint dann nach dem Erkalten blassgelb.

Es wurde nun eine abgewogene Menge von Wismuthoxydchlorid unter häufigem Umrühren in einem Porzellantiegel bei einer Temperatur, die allmälig etwas über 300° stieg, erhitzt. Es trat gelbe Färbung ein, aber es entwickelten sich keine Dämpfe. Nach 10 Minuten langem Erhitzem war das Gewicht unverändert geblieben. Die Hitze wurde hierauf etwas gesteigert. Nach etwa einer Viertelstunde durchzog nun plötzlich ein Glühungsphänomen die ganze Masse, die sich vorübergehend schwach grau färbte, während ein leichter weisser Rauch aufstieg. Das erkaltete Salz hatte wieder die weisse Farbe angenommen und 1,1 Proc. an Gewicht verloren.

0,4212 Grm. der Verbindung lieferten 0,3772 Grm. Oxyd.

0,5684 Grm. gaben 0,3088 Grm. Chlorsilber.

Diese Verhältnisse führen zu der Formel $Bi_2Cl_3 + 2\ Bi_2O_3$.

		Berechnet.		Gefunden.
6 Aeq.	Wismuth	624	80,15	80,28
3 „	Chlor	106,5	13,68	13,43
6 „	Säurestoff	48	6,17	6,28
		778,5	100,00	100,00.

Der Versuch wurde noch einmal wiederholt; das Glühungsphänomen zeigte sich in diesem Falle nur unvollständig, das Produkt war aber dasselbe; bei der Analyse wurden 80,34 Proc. Wismuth und 13,51 Proc. Chlor erhalten.

Die erste Veränderung, welche das auf nassem Wege dargestellte basische Chlorwismuth in starker Hitze erleidet, besteht also darin, dass es sein Wasser verliert. Es entsteht die wasserfreie Verbindung, die bereits von Jacquelain[1]) auf andere Weise, durch Erhitzen von Chlorwismuth in einem Strome von Wasserdampf dargestellt worden ist. Nach Jacquelain soll dies basische Chlorid selbst bei starker Glühhitze keine weitere Veränderung erleiden, was übrigens mit den Angaben von Arppe nicht übereinstimmt.

Ich habe daher das basische Salz in einem Porzellantiegel bis zum Glühen erhitzt, wobei sich das Entweichen von Chlorwismuth nicht verkennen liess; als aber der Versuch etwa eine Stunde lang fortgesetzt war, wurden keine Dämpfe mehr wahrgenommen und sie kamen erst wieder zum Vorschein, als

[1]) Berzelius' Lehrbuch. III. 776.

die Hitze beträchtlich verstärkt wurde. Der zusammengeschmolzene und beim Erkalten blassgelb werdende Rückstand zeigte übrigens noch keine sehr bedeutende Veränderung in der Zusammensetzung, denn es wurden darin 81,01 Proc. Wismuth und 11,82 Proc. Chlor gefunden.

Um das Entweichen von Chlorwismuth zu erleichtern wurde bei einem zweiten Versuch das basische Wismuthsalz in einem raschen Kohlensäure-Strom in einem schwer schmelzbaren Glasrohr erhitzt und die Operation 3 Stunden lang bei einer Temperatur fortgesetzt, bei welcher das böhmische Glas dem Schmelzen nahe war. Das Chlorwismuth entwich in Form eines weissen Rauches, aber nur dann, wenn der Gasstrom sehr kräftig war, und als Rückstand wurden zwei Schichten erhalten, von denen die obere hellgelb, die untere weiss war. — Der Chlorgehalt des gelben Salzes, das sich ziemlich leicht von den andern trennen liess, betrug 12,67 Proc. Die Abnahme war also geringer wie bei dem vorhergehenden Versuch.

Es wurden nun beide Schichten zerrieben und die Erhitzung anhaltend in der früheren Weise fortgesetzt. Das Salz war bei Beendigung des Versuchs nach dem Erkalten blassgelb und enthielt 80,36 Proc. Wismuth und 12,42 Proc. Chlor.

Nach diesem Ergebniss hielt ich es für überflüssig, den Versuch noch weiter fortzusetzen, denn soll ein Salz von der Zusammensetzung erhalten werden, welche Arppe angibt, so muss jedenfalls eine sehr starke und sehr lange anhaltende Glühhitze gegeben werden, und es bleibt dann mindestens zweifelhaft, ob eine wirkliche Verbindung oder nur ein

Gemenge von basischem Chlorwismuth und Wismuthoxyd erhalten wird.

III. Verbindungen des Wismuthoxyds mit Schwefelsäure.

Unsere Kenntniss der schwefelsauren Salze des Wismuthoxyds verdanken wir Heintz[1]), der dieselben zuerst dargestellt und analysirt hat.

Eine Verbindung von der Zusammensetzung $Bi_2O_3 . 3 SO_3$, wie sie Berzelius in seinem Lehrbuch anführt, existirt nach Heintz nicht, während er zwei andere Salze $Bi_2O_3 . 2 SO_3$ und $Bi_2O_3 . SO_3$ auf verschiedene Weise darstellte.

Die letztere Verbindung wurde durch Zersetzung des Salzes mit 2 Aeq. Schwefelsäure durch Wasser erhalten, doch gelang es Heintz nicht auf diesem Wege ein Salz darzustellen, das hinreichend genau mit der aufgestellten Formel übereinstimmte, und selbst bei wiederholtem Auskochen mit Wasser liess sich im Filtrat stets Schwefelsäure nachweisen. Ich schloss daraus, dass durch sehr anhaltende Behandlung mit heissem Wasser ein noch basischeres Salz zu erhalten sein werde, übereinstimmend mit dem von mir dargestellten basischen salpetersauren Salz von der Zusammensetzung $Bi_2O_3 . NO_5 + Bi_2O_3 . HO$.

Ich stellte zunächst das saure Salz dar, indem ich eine Lösung von Wismuth in Salpetersäure mit Schwefelsäure fällte, und das in feinen Nadeln krystallisirende Salz durch wiederholtes Pressen zwischen Papier sorgfältig von der anhängenden Mutter-

---

[1]) Poggendorff's Annalen. LXIII. 77.

lauge befreite. Vor der Analyse lag das Salz längere Zeit an der Luft.

0,576 Grm. wurden in Salpetersäure gelöst, mit kohlensaurem Ammoniak gefällt und einige Zeit auf 70—80° erwärmt. Das erhaltene Oxyd wog 0,3936 Grm. Ferner gab die abfiltrirte und mit Salpetersäure versetzte Lösung bei der Fällung mit Chlorbarium 0,398 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Verhältnisse stimmen sehr gut mit der von Heintz aufgestellten Formel $Bi_2O_3 . 2 SO_3 + 3$ aq. überein; die analytische Methode lässt mithin nichts zu wünschen übrig.

		Berechnet.		Gefunden.
1 Aeq.	Wismuthoxyd	232	68,44	68,33
2 „	Schwefelsäure	80	23,60	23,72
3 „	Wasser	27	7,96	7,95
		339	100,00	100,00.

Es wurde nun das analysirte Salz zunächst mit Wasser gewaschen und dann lange Zeit hindurch mit Wasser gekocht, bis endlich zwei in grössern Zwischenräumen ausgeführte Analysen eine genügende Uebereinstimmung zeigten. Für die Analyse wurde das Salz bei 100° getrocknet.

1,015 Grm. gaben 0,8363 Grm. Oxyd und 0,4244 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,8755 Grm. lieferten 0,7205 Grm. Oxyd und 0,373 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$Bi_2O_3 . SO_3 + aq.$$

Sie verlangt folgende procentische Mengen:

		Berechnet.		Gefunden.	
1 Aeq.	Wismuthoxyd	232	82,56	82,39	82,29
1 „	Schwefelsäure	40	14,23	14,34	14,62
1 „	Wasser	9	3,21	3,27	3,09
		281	100,00	100,00	100,00.

Aus diesen Analysen ergibt sich, dass es möglich ist, aus dem Salze mit 2 Aeq. Schwefelsäure durch anhaltende Behandlung mit kochendem Wasser eine Verbindung von constanter Zusammensetzung zu erhalten, dass es aber, meiner Vermuthung entgegen, nicht gelingt, ein basischeres Salz zu erzeugen. In der Waschflüssigkeit zeigten sich auch bei meinen Versuchen stets Spuren von Schwefelsäure, daneben war aber immer Wismuthoxyd vorhanden, und es kann daraus nur geschlossen werden, dass das schwefelsaure Salz nicht ganz unlöslich in Wasser ist.

Die von mir berechnete Formel stimmt nicht genau mit der von Heintz aufgestellten überein, indem nach ihm die Verbindung 2 Aeq. Wasser enthalten soll. Wahrscheinlich ist aber diese Abweichung nur darin zu suchen, dass Heintz das lufttrockne Salz der Analyse unterworfen hat, während von mir das bei 100° getrocknete angewandt wurde. Zweifel darüber können allerdings noch bleiben, da die Analysen von Heintz einen Ueberschuss von 1 Proc. Schwefelsäure zeigen, und ich bedaure daher um so mehr, nicht auch das lufttrockne Salz analysirt zu haben, was nachzuholen mir leider in diesem Augenblick unmöglich ist.

		Berechnet	Gefunden
1 Aeq.	Wismuthoxyd 232	82,56	82,30 82,29
1 „	Schwefelsäure 40	14,23	14,31 14,02
1 „	Wasser 9	3,21	3,27 3,09
	281	100,00	100,00 100,00.

Aus diesen Analysen ergibt sich, dass es möglich ist, aus dem Salze mit 2 Aeq. Schwefelsäure durch anhaltende Behandlung mit kochendem Wasser eine Verbindung von constanter Zusammensetzung zu erhalten, dass es aber, meiner Vermuthung entgegen, nicht gelingt, ein basischeres Salz zu erzeugen. In der Wasschflüssigkeit zeigten sich auch bei meinen Versuchen stets Spuren von Schwefelsäure, daneben war aber immer Wismuthoxyd vorhanden, und es kann dieses nur geschlossen werden, dass das schwefelsaure Salz nicht ganz unlöslich in Wasser ist.

Die von mir berechnete Formel stimmt nicht genau mit der von Heintz aufgestellten überein, indem nach ihm die Verbindung 2 Aeq. Wasser enthalten soll. Wahrscheinlich ist aber diese Abweichung nur darin zu suchen, dass Heintz das lufttrockne Salz der Analyse unterworfen hat, während von mir das bei 100° getrocknete angewandt wurde. Zweifel dürften können allerdings noch bleiben, da die Analysen von Heintz einen Ueberschuss von 1 Proc. Schwefelsäure zeigen, und ich bedaure daher um so mehr, nicht auch das lufttrockne Salz analysirt zu haben, was nachzuholen mir leider in diesem Augenblick unmöglich ist.