

Hieraus berechnen sich die gefundenen Procente für Gold in sublimirtem Goldchlorid wie folgt:

Gefunden	Berechnete Procente Gold für
	AuCl_2 AuCl_3 AuCl_4
I. 64.94	
II. 65.01	
III. 64.89	
IV. 64.74	
	{ 73.54 64.95 58.15 pCt.

Aus diesen Analysen folgt, dass das sublimirbare Goldchlorid nicht nach Prat ein höheres Chlorid, sondern neutrales, wasserfreies Aurichlorid ist, dass das Gold selbst bei der Behandlung im Chlorstrom nicht im Stande ist, ein AuCl_4 oder AuCl_5 zu bilden. Die höchste Chlorirungsstufe des Goldes AuCl_3 entspricht demnach dem Aurioxyd Au_2O_3 , welches nach früherer Mittheilung an diesem Orte zugleich die höchste Oxydationsstufe dieses Metalles bildet.

51. Karl Hasebroek: Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Wismuthoxydhydrat, eine neue leichte Darstellungsweise der Wismuthsäure und eine neue Farbenreaction des Wismuths.

(Eingegangen am 27. Januar.)

Bei Untersuchungen über Wasserstoffhyperoxyd hatte ich Gelegenheit, eine Einwirkung desselben auf Wismuthoxydhydrat zu beobachten, von der ich weder in den Lehrbüchern, noch in der weiteren Literatur etwas angegeben finde. Bei dem Interesse, das sowohl dem Wasserstoffhyperoxyd, als auch den höheren Sauerstoffverbindungen des Wismuths stets entgegengebracht worden ist, glaube ich den Gang und das Resultat der folgenden Untersuchung hier mittheilen zu dürfen.

Fügt man in einem Probirrohre zu Wismuthsubnitrat in Substanz eine mit Natron oder Kalilauge alkalisch gemachte, schwache Lösung von Wasserstoffhyperoxyd, so geht das weisse Nitrat beim Erwärmen in einen bräunlichgelben Körper über; zugleich beginnt eine lebhafte Entwicklung von freiem Sauerstoff aus dem sich zersetzenden Wasserstoffhyperoxyd. Ich glaubte anfangs, es mit einer reinen Alkaliwirkung zu thun zu haben, weil Wismuthoxydhydrat in alkalischen Flüssigkeiten beim Sieden in gelbes, wasserfreies Oxyd übergeht; da jedoch schon in der Kälte, ferner in ammoniakalischer Lösung — Ammoniak vermag Wismuthoxydhydrat nicht zu verändern — die

Bildung des gelben Körpers erfolgte, so konnte nur eine Einwirkung des Wasserstoffhyperoxydes vorliegen. Da ferner frisch gefälltes, abfiltrirtes und gut ausgewaschenes Wismuthoxyhydrat durch die alkalische oder ammoniakalische Wasserstoffhyperoxydlösung dieselbe Umwandlung zeigte, so war die Reaction als eine Einwirkung auf Wismuthoxyhydrat aufzufassen. Sie erfolgte nur in alkalischer oder ammoniakalischer Lösung; es wirkt somit das Wasserstoffhyperoxyd in diesem Falle nur bei Gegenwart von freiem Alkali oder Ammoniak, wie es auch sonst mehrfach von ihm bekannt ist.

Zur Darstellung grösserer Mengen des gelben Körpers verfuhr ich folgendermaassen: Eine mit käuflichem Wasserstoffhyperoxyd so weit wie möglich verdünnte salpetersaure Lösung des Magisterium Bismuthii liess ich in eine concentrirte Lösung von Ammoniak filtriren, wobei sofort ein schön orangegelber Niederschlag sich bildet, und fügte von Zeit zu Zeit überschüssiges Wasserstoffhyperoxyd hinzu, um das lebhaft sich zersetzende stets zu ersetzen. Nach längerem Digeriren wurde der gelbe Niederschlag abfiltrirt, lange sorgfältig mit Ammoniak, dann mit Wasser gewaschen und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet. Das so erhaltene hellorangegegelbe, lockere Pulver besitzt folgende Eigenschaften: Es ist amorph, bräunt sich beim Erhitzen und schmilzt endlich zu krystallinischem Wismuthoxyd zusammen; es ist unlöslich in Wasser und Alkalien, beim Kochen mit letzteren bräunt es sich stark. Es ist löslich in den verdünnten Mineralsäuren unter Gasentwickelung; beim Lösen in verdünnter Schwefelsäure treten vorübergehend die verschiedensten Farbenübergänge vom orange durch braun zum rosenroth auf, ebenso beim Lösen in verdünnter Salpetersäure; doch hält sich hier die anfangs ziegelrothe, dann rosenrothe Lösung lange und verschwindet erst beim Erhitzen rasch. Auffallend ist, dass eine Spur Wasserstoffhyperoxyd die rothen Lösungen sofort entfärbt (Mangan?). Das Pulver entwickelt neben Kohlensäure — die nur während des Digerirens mit dem concentrirten Ammoniak und bei dem nachherigen langen Auswaschen aus der Luft aufgenommen sein kann — mit Salzsäure Chlor, mit Schwefelsäure freien Sauerstoff, wie ich mich durch Auffangen des Gases mittelst alkalischer Pyrogallussäure überzeugte. Wasserstoffhyperoxyd wird, mit dem Pulver zusammengebracht, reichlich und rasch zersetzt, auch in neutraler Lösung. Der Gewichtsverlust der lufttrockenen Substanz bei $110-120^{\circ}$ ergab bei drei verschiedenen Präparaten: 1.72, 1.30, 1.69 pCt.

Was nun den chemischen Vorgang anbetrifft, so handelt es sich um eine Einwirkung des Wasserstoffhyperoxydes, wie wir sie auch auf andere Körper kennen: um die Bildung eines höheren Oxydes aus einem niederen, unter gleichzeitiger Entwicklung eines Theils des Sauerstoffs des Wasserstoffhyperoxydes als Gas. So wird z. B.

Baryumhydroxyd zu Baryumhyperoxyd, Kupferoxydhydrat zu gelbem Hydrat eines höheren Oxydes etc.

Dass wir auch hier eine höhere Sauerstoffverbindung des Wismuths vor uns haben, geht schon daraus hervor, dass Schwefelsäure Sauerstoff frei zu machen vermag und Salzsäure Chlor liefert, zwei bekannte Eigenschaften der Hyperoxyde und speciell des Wismuthpentoxydes. Weiteren Aufschluss musste die Bestimmung des Wismuthgehaltes geben, der leicht durch Ueberführen in das Wismuthoxyd, Bi_2O_3 , sicher ermittelt werden konnte. Zwei verschiedene Präparate, bei $110-120^{\circ}$ getrocknet, lieferten:

Der Gehalt von Bi_2O_3 an Wismuth wurde = 89.65 pCt. angenommen¹⁾.

I. 1.8538 g gaben 1.5690 g Bi = 84.638 pCt.

II. 1.3726 g gaben 1.1212 g Bi = 82.714 pCt.

Aus diesen Zahlen musste man schliessen, dass es sich nicht um eine einheitliche Verbindung handeln konnte, die Werthe stimmen weder unter sich, noch mit irgend einer bestimmten Wismuthsauerstoffverbindung gut überein. Es konnte also ein Gemenge sein, entweder von höheren Oxyden unter sich oder mit unverändertem Wismuthoxydhydrat oder mit Wismuthcarbonat. Ich stellte nun zunächst den Wasserstoffgehalt fest, was als Wasser im Verbrennungsrohr ausgeführt wurde, und zwar an vier verschiedenen Präparaten:

I. 0.4545 g gaben 0.00058 g Wasserstoff = 0.127 pCt.

II. 0.7735 g gaben 0.00140 g Wasserstoff = 0.181 pCt.

III. 1.0806 g gaben 0.00127 g Wasserstoff = 0.118 pCt.

IV. 0.6710 g gaben 0.00140 g Wasserstoff = 0.208 pCt.

Diese Werthe lassen mit Sicherheit die Anwesenheit grösserer Mengen von Hydroxylgruppen ausschliessen. Es war eine Möglichkeit, dass die ziemlich übereinstimmenden Mengen von Wasserstoff von molecular eingeschlossenem Wasserstoffhyperoxyd herrührten, wie es von einigen edlen Metalloxyden bekannt ist; es musste dann Wasserstoffhyperoxyd beim Lösen der Substanz in Schwefelsäure frei werden und sich nachweisen und bestimmen lassen; es gelang jedoch nicht; nicht einmal die geringsten Mengen von Kaliumpermanganat wurden entfärbt. Es bleibt also nur übrig, zur Erklärung des Wasserstoffgehaltes Spuren von unverändertem Oxydhydrat anzunehmen, oder die Hydroxylgruppen dem Wismuthcarbonat zuzuschreiben, was vielleicht noch richtiger ist.

Weiteren Aufschluss über die Zusammensetzung der Verbindung konnte mir die Bestimmung des Sauerstoffs und der Kohlensäure geben, der einzigen Stoffe, die ausser Wismuth noch in dem Präparat sein konnten. Es liessen sich diese Bestimmungen sehr gut

¹⁾ R. Schneider, Journ. für prakt. Chem. 1884, S. 237 ff.

vereinigen, indem ich in einem kleinen Fresenius-Will'schen Kohlensäurebestimmungsapparat die Substanz mit verdünnter Schwefelsäure zusammenbrachte, die ausgetriebene Kohlensäure durch vorgelegte Liebig'sche Kalikugeln bestimmte und den Sauerstoff dann durch Abzug des Kohlensäurewerthes von dem Gesammtgewichtsverlust indirect ermittelte. Zu diesem ausgetriebenen Sauerstoff war dann nur noch der Sauerstoff des Wismuthoxydes (Bi_2O_3) hinzuzuaddiren, um den Gesammtsauerstoff zu erhalten, der in der Substanz enthalten war. Zur Controlle für die Richtigkeit des Kohlensäure- und Sauerstoffverlustes bestimmte ich daneben den Gewichtsverlust, den das Präparat beim directen Ueberführen in Wismuthoxyd durch Erhitzen erlitt; die Procentwerthe der beiden Gewichtsabnahmen mussten sich dann decken.

Ich führe der Vollständigkeit wegen eine Analyse genauer an:

Präparat IV mit 83.26 pCt. Wismuth.

	Bi ₂ O ₃	Gewichts- abnahme	in pCt.
1. 0.8490 g gaben	0.7878	0.0612	7.21
2. 0.4236 g gaben	0.3938	0.0298	7.03

Im Kohlensäurebestimmungsapparat:

	absolut	in pCt.	Summe in pCt.
	$\overbrace{CO_2}^O$	$\overbrace{CO_2}^O$	
a) 0.4386 g gaben ab	0.0090 0.0200	2.05 4.56	6.61
b) 0.2336 g gaben ab	0.0042 0.0114	1.80 4.88	6.68

Die Kohlensäurewerthe berechnet als $(BiO)_2CO_3$ ¹⁾.

a) 0.0090 g Kohlensäure = 0.1035 g.

b) 0.0042 g Kohlensäure = 0.4883 g.

Bringt man diese Werthe in Abzug, so bleibt für:

a) 0.3351 g eine Sauerstoffabgabe von 0.0200 g = 5.96 pCt.

b) 0.1853 g eine Sauerstoffabgabe von 0.0114 g = 6.16 »

Mittel: 6.06 pCt.

Bi_2O_3 enthält: 10.35 »

Also Gesammtsauerstoff: 16.41 pCt.

Die Analyse eines weiteren Präparates ergab (Präparat):

0.2252 g gaben Kohlensäure 0.0024 g = 1.06 pCt.

($BiO)_2CO_3$ 0.0276 g gaben Sauerstoff 0.0126 g = 5.59 »

0.1976 g verloren Sauerstoff 0.0126 g = 6.38 »

Bi_2O_3 enthält: 10.35 »

Also Gesammtsauerstoff: 16.73 pCt.

Aus den Analysen dieser beiden, auf den ersten Anblick grundverschiedenen Präparate geht mit Sicherheit hervor, dass es sich um

¹⁾ Diese Formel ist die am meisten übliche, doch ist sie noch weiter zu bestätigen.

eine ganz bestimmte Wismuthsauerstoffverbindung handelt, die durch verschiedene grosse Beimengungen von Wismuthcarbonat verunreinigt ist, um das Wismuthpentoxyd oder Wismuthsäureanhidrid, Bi_2O_5 , mit 16.13 pCt. Sauerstoff und 83.87 pCt. Bi.

Es müsste hiernach unschwer gelingen, die Wismuthsäure fast rein darzustellen, wenn man die Kohlensäure der Atmosphäre möglichst fernhielt. Man verfährt vortheilhaft folgendermaassen:

Die saure Lösung eines Wismuthsalzes, am einfachsten die des Magisterium Bismuthi lässt man, nachdem im möglichst grossen Uebermaass Wasserstoffhyperoxyd zugesetzt ist, allmäthlich in kleinen Portionen, am besten durch ein Filter, zu concentrirterem Ammoniak fliessen und stellt, wenn die Sauerstoffentwicklung etwas nachgelassen hat, die Mischung unter eine gut schliessende Glasglocke; 24 Stunden genügen sicher, um sämmtliche Salpetersäure an das Ammoniak zu binden. Man filtrirt dann ab, wäscht möglichst rasch aus, bis ein Tropfen des Filtrates beim mässigen Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterlässt, und trocknet dann unter der Luftpumpe über Schwefelsäure dann bei 120°. Man erhält dann ein Präparat, welches nur Spuren von Kohlensäure enthält, z. B. Präparat VI:

0.1546 g	gaben	0.0004 g CO_2	=	0.27 pCt.
0.0046		0.0080 g O	=	5.18 »
$(\text{BiO}_2)\text{CO}_3$	verloren	0.0080 g O	=	6.00 »
Bi_2O_3 enthält: 10.35 »				

[0.1616 g gaben beim Erhitzen ab: 0.0084 g = 5.30 pCt.] 16.35 pCt.

Dieses reinere Präparat unterscheidet sich von den früheren IV und V kaum, vielleicht ist die Farbe eine Spur dunkler.

Die Darstellung der Wismuthsäure wurde zuerst von Arppé eingehend versucht und nach seinen Angaben auch gefunden. Zu Wismuthoxyd, welches durch Kochen des Hydrates mit Kali dargestellt ist, setzt er eine äusserst concentrirte Aetzkalilösung im Ueberschuss und leitet einen Strom Chlorgas in die Mischung; es verwandelt sich dann das Oxyd in ein schweres, rothes Pulver, eine Verbindung von wismuthsaurem Kali mit Wismuthsäurehydrat. Durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure und Auswaschen mit kochendem Wasser befreit man von dem Kali und beigemengtem Oxyd, und es bleibt Wismuthsäurehydrat zurück. Doch ist dies leichter gesagt, wie gethan, denn weder Heintz gelang es, das Kali vollständig herauszuschaffen, noch Schrader, der die Versuche wiederholte und stets Gemenge von Wismuthsäure, Kali und Wismuthoxyd bekam. Es ist nach einer neueren, eingehenden Untersuchung von C. Hoffmann¹⁾ auch überhaupt nicht möglich, nach Arppé's Vorgang eine kalifreie Wismuthsäure zu erhalten, ebenso wenig eine vollständig unzersetzte, da

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 1884, S. 110 ff.

durch Waschen mit Salpetersäure die Verbindungen auch noch Sauerstoff verlieren.

Es gelang C. Hoffmann, die Salpetersäure zu vermeiden, indem er wiederholt mit wässriger Kohlensäure-Lösung in gelinder Wärme die der Wismuthsäure beigemengten Kaliverbindungen herauswusch, und er erhielt ein »helleberbraunes« amorphes Pulver, das nur noch 1.2 pCt. Kali enthielt. Er giebt der kalifreien Substanz die Formel Bi_2O_5 . Er hebt besonders hervor, dass sie kein Wasser enthielt, und kommt zu dem Schluss, dass es nur ein Wismuthsäureanhidrid gebe, kein Wismuthsäurehydrat.

Seine Wismuthsäure stimmt gut mit meinem Präparate überein. Auch die Wasserabgabe der lufttrockenen Substanz betrug bei mir nicht genug, um 1 Molekül Wasser anzunehmen, wie Arppe es will. Dass die Farbe etwas differirt, ist durch die Arppe-Hoffmann'sche Darstellungsweise mittelst mehr oder weniger concentrirter Kalilauge zu erklären: Kalilauge bräunt auch mein Präparat, und bei der Anwendung von Kalilauge statt Ammoniak erhalte auch ich eine mehr bräunlichgelbe Substanz; doch glaube ich, dass die Darstellung mit dem indifferenten Ammoniak dem Wismuthsäureanhidrid seine ihm eigenthümliche Farbe giebt.

Im Auschluss an diese Untersuchung möchte ich noch hervorheben, dass die Bildung der Wismuthsäure durch Wasserstoffhyperoxyd ungemein leicht erfolgt, so dass man sie als empfindliche Reaction einerseits auf Wasserstoffhyperoxyd, andererseits auf Wismuth benutzen kann. Fällt Wismuthoxydhydrat bei Gegenwart von Wasserstoffhyperoxyd und Ueberschuss von Alkali oder Ammoniak aus, so zeigt sich auch noch bei den geringsten Spuren von Wasserstoffhyperoxyd die Gelbfärbung. Verdünnt man z. B. einen Tropfen der käuflichen (circa 3 pCt.) Wasserstoffhyperoxydlösung mit 150 ccm Wasser, macht stark alkalisch und fügt zu einigen Kubikcentimetern dieser Lösung einige Tropfen einer möglichst verdünnten Wismuthnitratlösung, so zeigt sich beim Erwärmen sofort die Gelbfärbung des Niederschlages. Es wirkt das Wasserstoffhyperoxyd hier in einer Verdünnung von 1 : 100 000; nimmt man noch Controlproben mit destillirtem Wasser zur Hülfe, so kann man die Reaction noch feiner machen.

Für das Wasserstoffhyperoxyd hat man jedoch eine ganze Reihe von guten Reactionen, dass diese als überflüssig erscheinen mag; anders verhält es sich mit dem Wismuth. Hier existirt ausser der Jodreaction keine charakteristische Farbenreaction, und dürfte daher dieser ebenso empfindliche, wie bequeme Nachweis des Wismuths als Wismuthsäure mittelst des Wasserstoffhyperoxydes manchem willkommen sein. Die Ausführung der Reaction ergiebt sich nach dem Gesagten von selbst.