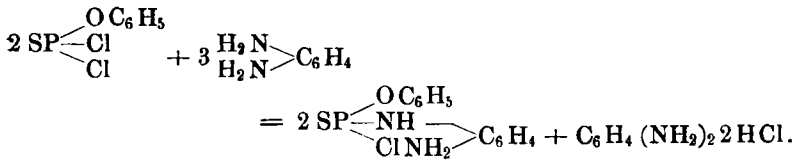
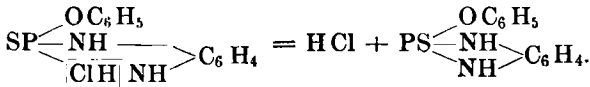


amin und eines intermediär entstehenden Productes, welches wir bis jetzt nicht haben isoliren können.



Wird dann stärker auf 170° erhitzt, so findet Ringschluss statt unter Freiwerden von Chlorwasserstoff.



Das *P*-Thiophenoxylphenosphazin krystallisirt aus Alkohol in feinen Prismen, die scharf bei 185° schmelzen; es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, in kochendem Wasser nur wenig löslich und wird aus dieser Lösung in seidenglänzenden Nadelchen erhalten; von Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform wird es reichlich aufgelöst. Dieses Phosphazin ist eine vollkommen neutrale, recht beständige Substanz; weder von wässrigem Alkali, noch durch Mineralsäuren wird es zersetzt; erst bei längerem Kochen mit alkoholischer Kalilauge tritt Spaltung ein, ebenso durch längeres Erhitzen mit starker Salzsäure.

Die Untersuchungen über Phosphazine werden von uns weiter geführt.

186. L. Vanino und F. Treubert: Ueber Wismuthoxydul.
(I. Mittheilung.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Academie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 12. April.)

Die Literaturangaben über das Wismuthoxydul sind durchweg älteren Datums.

Zunächst ist die Entstehung desselben beim Schmelzen von elementarem Wismuth anzuführen, vor allem aber die in den Lehrbüchern fast durchwegs aufgenommene Darstellungsweise mittels Stannosalz. Verfolgt man nun die Originalabhandlungen etwas eingehender, so sieht man, dass die Ausführungen vielfach in Widerspruch stehen. Schon über die Farbe des Körpers weichen die Angaben in ganz auffallender Weise von einander ab. Dammer ¹⁾ bezeichnet das Wis-

¹⁾ Dammer, Handbuch der Chemie 2, 1.

muthoxydul in seinem Handbuch als bräunlichgrau, dunkelpurpurfarben, schwarzgrau bis tiefschwarz, Berzelius¹⁾ als rothbraun, von Bonsdorff²⁾ als blau; endlich giebt Thomson³⁾ die Farbe des genannten Körpers als grau an und will es beim Schmelzen des Metalles erhalten haben. Gegen letztere Art der Darstellung erhoben sich bald gegründete Zweifel, und dennoch hat sich diese Ansicht in vielen Lehr- und Hand-Büchern erhalten. Schon Heintz⁴⁾ schreibt, dass Wismuth, wenn es einmal bis zum Schmelzen erhitzt wird, mehr Sauerstoff aufzunehmen vermag, als es nach Thomson's Formel aufzunehmen im Stande wäre. Nach zahlreichen Versuchen, die wir nach dieser Hinsicht hin anstellten, treffen die Thomson'schen Angaben über die Bildung des Wismuthoxyduls nicht zu. Erhitzt man nämlich elementares Wismuth unter den sorgfältigsten Bedingungen (Paraffinbad), so bildet sich zunächst eine graugefärbte Masse, die das Gewicht von Wismuthoxydul noch lange nicht erreicht hat; setzt man das Erhitzen so lange fort, bis das dem Wismuthoxydul entsprechende Gewicht erreicht ist, so sieht man mit dem blossen Auge schon, dass das grüngelb gewordene Pulver keineswegs ein einheitlicher Körper ist. Wenn man nun dieses Pulver mit Wasser anrührt und in ein Spitzglas bringt, so bilden sich zwei verschiedene Schichten, eine obere gelbe und eine untere grünlich-graue, in der ganz deutlich Metallpartikelchen zu erkennen sind. Versetzt man diese Schichten mit Salzsäure, so wird die gelbe Schicht glatt gelöst, während die untere Schicht ungelöst bleibt und sich als Metall erweist. Wird nun die Temperatur erhöht, so nimmt das grünlich-grau gefärbte Pulver eine zeisiggrüne Farbe⁵⁾ an und endlich schmilzt beim Erhitzen an offener Flamme dasselbe zu einer dunkelbraunen Masse, die nach dem Abkühlen gelb wird und die Reactionen des Wismuthoxydes zeigt. Mehrere Versuche wurden in der gleichen Weise wie die oben beschriebenen ausgeführt, nur einige mit dem Unterschiede, dass hierzu durch unterphosphorige Säure frisch gefälltes Wismuth benutzt wurde. Wie vorauszusehen war, ging die Reaction in dem letzteren Falle unter den gleichen Erscheinungen, aber im beschleunigten Tempo, vor sich. Nach diesen Beobachtungen erscheint uns die Bildung des Wismuthoxyduls mehr als zweifelhaft; und wir müssen uns der Heintz'schen Anschauung, der allerdings seine Behauptung nur auf einen einzigen Versuch stützt, rückhaltlos anschliessen, nämlich dass Thomson's Wismuthoxydul ein Gemenge von Metall und Oxyd ist.

1) Berzelius, Lehrbuch der Chemie 1826.

2) v. Bonsdorff, Lehrbuch der Chemie v. Berzelius, No. 2, 5. Aufl.

3) Thomson, Proceedings of the Glasgow philosophical society 1841.

4) W. Heintz, Ann. d. Physik und Chemie 63 (139).

5) In der Literatur finden wir nur in Arppe's Publication, Ann. d. Phys. und Chem. Band 64, eine Erwähnung von grünem Wismuthoxyd.

Nach diesen Erfahrungen, welche wir bei dieser Art von Darstellung des Wismuthoxyduls gemacht haben, war es für uns selbstverständlich, auch die allgemein gebräuchliche Methode auf nassem Wege mittels Stannochlorid in den Kreis unserer Betrachtung zu ziehen.

Nach Vogel's Mittheilung, die uns leider nicht im Original vorliegt ¹⁾, erhält man Oxydul, wenn basisch salpetersaures Wismuthoxyd in verschlossenen Gefässen mit im Ueberschuss zugesetztem Zinnchlorür digerirt wird; nach Arppe ²⁾ entsteht dasselbe, wenn man saure Auflösungen von Chlorwismuth und Zinnchlorür vermischt und Kali zugiesst. Derselbe giebt an, dass das erhaltene Product stets zinnhaltig sei, eine Beobachtung, die von Berzelius und Schmidt bestätigt wurde. Endlich wies Schiff ³⁾ an der Hand eingehender und sorgfältig ausgeführter Untersuchungen nach, dass die schwarze Verbindung Vogel's kein reines Oxydul sein konnte.

Auf Grund unserer Experimente müssen wir die Behauptung aufstellen, dass die Anschauungen über diesen Gegenstand keineswegs als abgeschlossen betrachtet werden dürfen, und wir theilen hiermit unsere Beobachtungen mit.

Wird eine wismuthhaltige Flüssigkeit in der Kälte mit überschüssiger, alkalischer Zinnchlorürlösung versetzt und der abgeschiedene, schwarze Niederschlag auf dem Filter ausgewaschen und bei 105° getrocknet, so erreicht das Gewicht der erhaltenen Substanz noch nicht das Gewicht von Wismuthoxydul, obwohl der Niederschlag noch etwas zinn- und kali-haltig war.

Schon dieser einfache Versuch zeigte, dass der Niederschlag der Hauptsache nach aus metallischem Wismuth und nicht aus Wismuthoxydul bestand.

Zur Erzielung genauer Resultate war selbstverständlich die Entfernung der Zinneinschlüsse nothwendig. Kalilösung erwies sich als nicht verwendbar, desto besser eignete sich hierzu verdünnte Salzsäure. Die Schwierigkeit lag darin, genau den Grad der Concentration und die Dauer der Einwirkung zu treffen, um alles Zinn zu entfernen.

Die unten angeführten Resultate erhielten wir in folgender Weise: Die schwach salzsaure Wismuthnitratlösung bezw. Wismuthoxychloridlösung wurde mit einem Ueberschuss von Zinnchlorür und viel, ungefähr 10 pCt., Natronlauge versetzt und die Mischung fortwährend umgerührt, bis sich der Niederschlag zusammenballte, was eine Zeitdauer von ungefähr 10 Minuten beanspruchte. Nach

¹⁾ Kastner's Archiv 23.

²⁾ Arppe, Ann. d. Physik und Chem. (Poggendorff) 64, 3. Reihe.

³⁾ Schiff, Ann. d. Chem. 119 (4), 331.

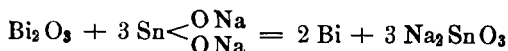
diesem Zeitraum wurde die überstehende, etwas graublau gefärbte, zinnhaltige Flüssigkeit decantirt und sofort mit kalter verdünnter Salzsäure versetzt, wiederholt mit Salzsäure decantirt, mit destillirtem Wasser bis zur neutralen Reaction ausgewaschen, endlich mit Wasser ausgekocht und hierbei unter Druck und Reiben mit dem Glasstab zu metallischen Blättchen vereinigt. Hierauf brachte man den Niederschlag auf das Filter, wusch ihn mit heissem Wasser und Alkohol wiederholt aus und trocknete bei 105°. Die erhaltene Substanz erwies sich als zinnfrei, die verschiedenen Decantationsflüssigkeiten und Filtrate enthielten keine wesentlichen Mengen von Wismuth, sondern nur Spuren.

Resultate.

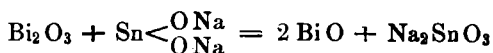
I. Angew. Substanz: 1.898 g Wismuthnitrat	= 0.8158 Bi = 42.96 pCt. (A.-G. 207.5)
Gefunden:	1. 0.8132 • = 42.82 » — 0.14 pCt.
	2. 0.8188 » = 43.12 » + 0.16 »
	3. 0.8198 » = 43.17 » + 0.21 »
	4. 0.8120 » = 42.76 » + 0.20 »
II. Angew. Substanz: 1.1123 g Wismuthoxychlorid	= 0.8917 Bi = 80.17 pCt.
Gefunden:	1. 0.8963 • = 80.58 » + 0.41 pCt.
	2. 0.8913 » = 80.13 » — 0.04 »
	3. 0.8884 » = 79.87 » — 0.30 »
	4. 0.8895 » = 79.90 » — 0.17 »

Wir haben somit bewiesen, dass bei einem Ueberschuss von alkalischer Zinnchlorürlösung auf Wismuthsalze kein Wismuthoxydul, sondern elementares Wismuth entsteht, eine Annahme, die bis jetzt in der Literatur nicht zu finden ist. Es verläuft also die Reaction genau so wie bei den übrigen Reductionsmitteln, z. B. unterphosphoriger Säure, hydroschwefliger Säure etc.

Wenn wir nun eine Parallele zwischen den von uns und den von Vogel, Schneider und Schiff ausgeführten Untersuchungen ziehen, so sehen wir deutlich, dass der Unterschied in der Menge des angewandten Zinnsalzes liegt. Während wir nämlich entsprechend der Formel:



arbeiteten, legten genannte Autoren, der Hauptsache nach, bei ihren Arbeiten die Formel:



zu Grunde.

Dieser Reactionsverlauf scheint uns indessen nicht richtig interpretirt zu sein, und wir müssen uns der Annahme hinneigen, dass das vermeintliche Oxydul nichts anderes ist als ein Gemenge von metallischem Wismuth und Wismuthmetahydrat, eine Behauptung, für die wir schon einige Beweise zu haben glauben und die wir demnächst durch eine grössere Versuchsreihe festzustellen hoffen.

Von Interesse sind übrigens die für die Existenz eines Wismuthoxyduls vorgebrachten Argumente, und wir möchten die Arbeit nicht schliessen, ohne darauf hinzuweisen.

Vom Wismuthoxydul wird in den Publicationen als besonders charakteristisch angegeben, dass es auf trockenem Wege Salze ¹⁾ zu bilden vermag. Diese Annahme stützt sich auf das Verhalten des vermeintlichen Oxyduls gegenüber der Phosphorsalzperle, welches wir fast in allen Lehrbüchern folgendermaassen beschrieben finden: »Behandelt man Wismuthoxyd mit Phosphorsalz, so entsteht ein farbloses Glas, das beim Erkalten schwarz wird. Dieses Verhalten gleicht dem Verhalten des Kupferoxyduls und scheint anzuzeigen, dass das Wismuthsuboxyd wenigstens auf trockenem Wege Salze bildet.« Rose und viele Andere empfehlen bei dieser Reaction einen Zusatz von Zinn und bezeichnen die Perle als schwarzgrau und undurchsichtig. Dieses vorgebrachte Argument besitzt keine genügende Beweiskraft für die Existenz von Wismuthoxydulsalzen, denn einerseits mangelt jede weitere Begründung dafür, und ferner steht dieser Anschauung die Beobachtung gegenüber, dass nicht nur das Oxydul des Wismuth, sondern auch das metallische Wismuth unter gewissen Umständen der Phosphorsalzperle eine schwärzliche Färbung ertheilt.

Im Uebrigen hat schon Hintz darauf hingewiesen, dass durch Einwirkung gewisser reducirender Mittel, wie z. B. Wasserstoffgas, auf phosphorsaures Wismuthoxyd Phosphorwismuth bezw. metallisches Wismuth, aber kein Wismuthoxydul entsteht.

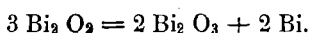
Ebenso wenig überzeugend für die Existenz des Oxyduls erscheint uns die immer angeführte Indifferenz gegenüber Quecksilber.

Wird nämlich ein Gemenge von Wismuth und Wismuthoxyd mit Quecksilber zusammengebracht, so adhärirt es nicht daran, weil eben das vorhandene Wismuthoxyd, welches zum Quecksilber gar keine Reaction zeigt, mit dem Wismuth so innig gemischt ist, dass es dasselbe beim Schütteln gegen den Angriff des Quecksilbers schützt, eine Reaction, die Winkelblech ²⁾ in der gleichen Weise bei Bleisuboxyd beobachtete. Weiter finden wir als Eigenschaften des Wismuth-

¹⁾ Graham, Lehrbuch der Chemie.

²⁾ Winkelblech, Journ. für prakt. Chem., Bd. 10.

oxyduls in der Literatur, dass es wie Zunder verbrenne und beim Reiben Metallglanz annähme. Auch diese Eigenschaften können nicht als specielle Eigenschaften des Oxyduls angesehen werden, da, wie uns ein Versuch überzeugte, auch das fein vertheilte, trockne Wismuth diese Erscheinungen zeigt. Zum Schlusse möchten wir noch darauf hinweisen, dass auch über das Verhalten des Wismuthoxyduls gegenüber Säuren keinerlei einheitliche Mittheilungen zu finden sind. Berzelius giebt an, dass es von verdünnter Salpetersäure zerlegt wird in Oxyd, das in Lösung geht, und in Wismuth, das als Metall zurückbleibt; in Dammer's Handbuch finden wir dagegen die Notiz: Wismuthoxydul zerfällt bei der Behandlung mit Salzsäure nach folgendem Schema:



In Salpetersäure ist es löslich.

Der zweite Theil der Untersuchung erfolgt, wie im Texte schon angedeutet, demnächst.

187. L. Vanino und F. Treubert: Ueber die Einwirkung von alkalischer Zinnchlorürlösung auf Bleisalze.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akademie der Wissenschaften.]

(Eingegangen am 12. April.)

Anschliessend an die vorhergehende Arbeit, stellten wir auch Versuche über die Einwirkung von Stannochlorid auf Bleisalze an und sind zu dem Resultate gekommen, dass eine genügende Menge von Zinnchlorür und viel Natronlauge auch aus Bleisalzlösungen beim Erwärmen alles Blei als Metall abzuscheiden vermag.

Bei unseren Versuchen wurde eine Bleinitratlösung mit Zinnchlorür und einem starken Ueberschuss von zehnprocentiger Natronlauge versetzt und unter stetem Umrühren auf offener Flamme bis zum Kochen erhitzt. Sobald sich das Blei aus der erwärmten Flüssigkeit absetzte, wurde dieselbe von der Flamme entfernt, und durch fortgesetztes Rühren das Blei zu metallischen Klümpchen vereinigt. Nach kurzem Stehen decantirte man vorsichtig die überstehende bläulich-grau gefärbte Flüssigkeit, welche etwas Zinn enthielt, ab und versetzte das zurückbleibende Blei mit 5 pCt. Schwefelsäure. Alsdann wiederholte man das Decantiren mit verdünnter Schwefelsäure. Durch diese Behandlung wurde das Blei vom Zinn befreit, ohne selbst wesentlich angegriffen zu werden. Hierauf suchte man das Blei durch Drücken mit dem Glasstab in metallisch-glänzende Blättchen überzu-