

Wasserstoff, sondern die organische Komponente reduzierend auf das Osmiat einwirkt, ähnlich wie dies von dem einen von uns bei der Darstellung von kolloidalem Silber und Gold (l. c.) beobachtet worden war.

Über die Eigenschaften und Zusammensetzung der so erhaltenen kolloidalen Osmiumoxydhydrate soll später berichtet werden.

### 190. Lothar Birckenbach: Über das Wismutjodid.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Kgl. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 23. März 1907.)

Gelegentlich der auf Veranlassung von A. Gutbier<sup>1)</sup> ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen des Wismuts<sup>2)</sup> sollte auch das Wismutjodid verwendet werden, doch zeigten die von mir angestellten Versuche sehr bald, daß die Reindarstellung dieser Verbindung eine ungewöhnlich schwierige Aufgabe sei; auf keine bisher beschriebene Weise ließ sich das Jodid in so einheitlichem Zustande gewinnen, daß es als Basis für eine Atomgewichtsbestimmung hätte dienen können.

Schmilzt man Wismut und Jod nach den Verfahren von Heintz<sup>3)</sup>, Muir<sup>4)</sup>, R. Weber<sup>5)</sup>, Nickles<sup>6)</sup> oder Schneider<sup>7)</sup> zusammen, so läßt es sich in keinem Falle vermeiden, daß das Jodid metallisches Wismut eingeschlossen enthält, und es scheint, als ob diese geringe Metallmenge bei der Sublimation katalytisch die Dissoziation des Wismutjodids veranlaßt; auf nassem Wege nach den Methoden von Rammelsberg<sup>8)</sup>, Arppe<sup>9)</sup> und Muir<sup>10)</sup> gewonnen, ist das Jodid niemals frei von Oxyjodid zu erhalten, und die Sublimation liefert kein einheitliches Produkt.

Nach langem Bemühen ist es mir jetzt gelungen, das Wismutjodid im Zustande größter Reinheit darzustellen, als ich fand, daß eine mit Chlorwasserstoffgas gesättigte Lösung von Stannochlorid in Salzsäure (sogen. Bettendorf'sches Reagens) außerordentlich große Mengen von Jod zu lösen imstande ist, und daß eine derartige, mit Jod gesättigte Lösung auf Zusatz von Wismutoxyd oder -oxychlorid (in

1) Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 831 [1905].

2) Inaugural-Dissertationen von L. Birckenbach 1905, H. Mehler 1906 und R. L. Janssen 1906.

3) Pogg. Ann. **63**, 75 [1844].

4) Journ. Chem. Soc. **39**, 33 [1881].

5) Pogg. Ann. **107**, 600 [1859].

6) Compt. Rend. **50**, 872 [1860].

7) Journ. prakt. Chem. [2] **50**, 463 [1894].

8) Pogg. Ann. **48**, 166 [1839].

9) Pogg. Ann. **64**, 248 [1845].

10) Journ. Chem. Soc. **33**, 201 [1878] und **39**, 36 [1881].

salzsaure Lösung das gewünschte Jodid in wundervollen reinen Krystallen abscheidet; durch geeignete Konzentration der Lösungen kann man sehr große oder kleinere bis sehr kleine Krystalle erhalten.

Hr. Professor Dr. H. Lenck hatte die Liebenswürdigkeit, zwei so erhaltene Präparate krystallographisch zu untersuchen und teilte darüber folgendes mit.

Präparat I. Metallisch glänzende, schwarzgrau gefärbte Kryställchen, sechsseitig begrenzt, von gedrunen prismatischer, richtiger gesagt faß- oder tonnenförmiger Struktur (wie der Korund sie gern zeigt). Die Krystalle, bis 0.5 mm dick und hoch, sind blättrig struiert; die basische Fläche zeigt regelmäßig sechsseitigen Umriß (Winkel alle =  $120^\circ$ ), woraus hexagonales System folgt. Die schwach alternierende Konvergenz der scheinbaren Prismenkanten läßt vermuten, daß diese 6 Vertikalflächen steile Rhomboederflächen sind, woraus die Zugehörigkeit zur rhomboedrischen (hemiedrischen) Klasse des Hexagonalsystems zu schließen ist. Goniometrisch meßbar sind die Kryställchen nicht; nur die Umrißwinkel der Basisfläche wurden bestimmt. Die Blättrigkeit nach OP ist wahrscheinlich durch Zwillingungsverwachsung nach dieser Fläche bedingt.

Präparat II. Etwas stärker metallisch glänzende Aggregate, die ganz ähnlich wie die sogenannten »Eisenrosen« des Hämatits (Gotthardgebiet) aus subparallel gewachsenen, kleinen, hexagonal umgrenzten Blättchen bestehen, welche in einem großen, schüsselartig vertieften Individuum blütenblattförmig gruppiert sind. Trotz des verschiedenartigen Habitus scheint das Krystallsystem beider Präparate gleich zu sein.

Die Krystalle werden auf reinem Ton abgesaugt, im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet und dann im evakuierten Glasrohr vorsichtig unter der Schmelztemperatur erhitzt, wobei alle Verunreinigungen endgültig entfernt werden können und reines Jodid zurückbleibt, das nun noch zweimal im Kohlendioxyd-Wasserstoff-Strome sublimiert wurde; vor der Sublimation können die Krystalle auch aus konzentrierter Salzsäure umkrystallisiert werden, was aber infolge der eintretenden Verluste nicht zu empfehlen ist.

Die Analysen zeigen, daß reines Wismutjodid vorliegt:

BiJ<sub>3</sub>. Ber. Bi 35.32,

J 64.68.

Gef. » 35.29, 35.32, 35.35, 35.29, » 64.66, 64.67, 64.63, 64.60.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.