

Eine neue Bestimmungs-Methode des Mangans

von

Leop. Schneider,

Adjunct am k. k. General-Probieramte.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. März 1888.)

Das energische Oxydationsvermögen und die Eigenschaft, selbst ihren verdünntesten Lösungen eine deutliche, rothe Farbe zu ertheilen, haben der Übermangansäure schon seit geraumer Zeit eine wichtige Rolle in der Massanalyse verschafft.

Dieselbe dient bekanntlich bei einer grossen Reihe von Bestimmungen als ausgezeichnete Massstab für die Oxydation anderer Körper. Es lag daher der Gedanke nahe, diese wohlcharakterisirte Verbindung auch als Ausgangspunkt für die Bestimmung des Mangans selbst zu benützen, und in der That versuchte man schon vor Jahren in Roheisen und Erzen das Mangan durch Schmelzen dieser Producte mit Kali und Salpeter zu Übermangansäure zu oxydiren.

Die Oxydation gelingt jedoch nie vollständig, indem die Zersetzungsproducte des Salpeters wieder einen Theil der schon gebildeten Übermangansäure reduciren, sobald man die Schmelze mit Wasser aufweicht.

Diese Methode kann sonach nur zum qualitativen Nachweise des Mangans benützt werden.

Etwas besser gelangen die Versuche, das Mangan durch Kochen seiner salpetersauren Lösungen mit Bleisuperoxyd in Übermangansäure überzuführen, um es colorimetrisch zu bestimmen. Jedoch auch diese Oxydationsmethode erzielt nur bei sehr geringen Mengen Mangan brauchbare Resultate, ausserdem sind colorimetrische Bestimmungen der Natur der Sache nach nur für sehr geringe Mengen anwendbar.

Die Ursache, warum letztgenannte Oxydation eine unvollkommene ist, liegt in der erhöhten Temperatur, in welcher dieselbe vorgenommen werden muss. Bleisuperoxyd wirkt nur in der Kochhitze bei Gegenwart von Salpetersäure oxydierend auf Mangan. Übermangansäure zersetzt sich hingegen schon bei dieser Temperatur theilweise, noch rascher bei Gegenwart von Manganoxydul, mit welchem es Mangansuperoxyd bildet, das sich als flockiger Niederschlag aus der Lösung sondert und dann nicht weiter oxydirt wird.

Wismuthtetraoxyd dagegen oxydirt bei Gegenwart grösserer Mengen Salpetersäure die Manganoxydulsalze schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch und vollkommen zu Übermangansäure.

Oxydation des Mangans zu Übermangansäure.

In Gmelin-Kraut's Handbuch der anorganischen Chemie, II. Bd., S. 437, ist einer Privatmittheilung Barfoed's Erwähnung gethan, welcher zufolge Manganoxydul in seinen Salzen durch Wismuthsäure bei gewöhnlicher Temperatur zu Übermangansäure oxydirt werden soll. Wismuthsäure wird jetzt allgemein das noch wenig studirte Pentoxyd des Wismuthes genannt. Unter jener erwähnten Wismuthsäure dürfte jedoch das schon länger bekannte, von Fremy genauer studirte und von ihm auch mit Wismuthsäure benannte Wismuthtetraoxyd gemeint sein, denn thatsächlich übt auch das Tetraoxyd, auch Wismuthhyperoxyd genannt, diese oxydierende Kraft aus.

Bei neutralen oder schwachsauren Lösungen tritt jedoch auch hier die erwähnte Wechselwirkung von Manganoxydul und Übermangansäure ein, es fällt Mangansuperoxyd aus der Lösung, welches sich der weiteren Oxydation entzieht. Diese Einwirkung des Manganoxyduls auf Übermangansäure hängt einerseits von der Concentration der Manganlösung und dem Verhältniss von Oxydul zu Übermangansäure, anderseits von der Natur und der Menge der gleichzeitig vorhandenen freien Säure und schliesslich von der Temperatur der Lösung ab.

Aus vielfachen Versuchen habe ich gefunden, dass von allen Säuren die Salpetersäure für diese Zwecke der Oxydation die

geeignetste ist und dass bei einer Verdünnung von 1 mg Mangan auf ca. 2 cm^3 Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.2 bei gewöhnlicher Temperatur in keinem Stadium der Oxydation oder Reduction eine Fällung von Mangansuperoxyd eintritt. Gibt man zu einer derartig verdünnten Lösung von Mangan in Salpetersäure einen Überschuss von feinvertheiltem Wismuthtetraoxyd, so wird die Lösung sofort dunkelviolett. Die Oxydation des Mangans zu Übermangansäure wird, besonders wenn man die Reaction durch mehrmaliges Schwenken der Flüssigkeit unterstützt, nach wenigen Minuten vollendet.

Ein sanftes Brausen von entweichendem Sauerstoff begleitet die Reaction, und ist ein Überschuss des Tetraoxydes vorhanden, so kennzeichnet das Aufhören desselben zugleich die Vollendung der Oxydation.

Nun lässt man die Flüssigkeit einige Minuten ruhig stehen. Das Wismuthtetraoxyd setzt sich zu Boden, während die darüber stehende Lösung alles Mangan als Übermangansäure enthält. Letztere wird durch ein Asbestfilter vom Rückstande getrennt und durch Titration die Menge desselben bestimmt.

Über die Vollständigkeit und den raschen Verlauf dieser Oxydation geben folgende zwei Versuche Aufschluss.

40.5 cm^3 einer Chamäleonlösung, wie solche zur Eisentitration häufig in Verwendung ist, von welcher 1 cm^3 0.01 g Eisen entspricht und welche daher 0.0794 g Mangan enthielten, wurden mit 50 cm^3 concentrirter Salpetersäure und 60 cm^3 Wasser gemischt und dann durch Zugabe von 3 g schwefelsaurem Eisenoxydulammon die Übermangansäure vollständig zu Manganoxydul reducirt. Nun wurden 5 g Wismuthtetraoxyd zugegeben und unter zeitweiligem Schwenken der Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Oxydation begann sogleich. Nach 10 Minuten wurde über Asbest filtrirt, die entstandene Übermangansäure durch Zugabe eines Überschusses von genau titrirter Oxalsäurelösung wieder reducirt und der Überschuss der Oxalsäure mit Chamäleonlösung zurücktitrirt. Diese Titration ergab 0.0792 g Mangan. Bei Wiederholung dieses Versuches wurden 81.0 cm^3 von derselben Chamäleonlösung mit 50 cm^3 concentrirter Salpetersäure und 19 cm^3 Wasser gemischt, durch 6 g des Eisendoppelsalzes reducirt und mit 10 g Wismuthtetraoxyd oxydirt. Die

abfiltrirte Lösung von \ddot{U} bermangansäure wurde, nachdem dieselbe noch mit 150 cm^3 Salpetersäure von 1.2 specifischem Gewichte verdünnt worden war, wie vorher titirt und ergab 0.1583 g Mangan gegen 0.1587 g Mangan, welche in der verwendeten Chamäleonlösung enthalten waren.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass Manganoxydul in stark salpetersaurer Lösung durch Wismuthtetraoxyd vollständig in \ddot{U} bermangansäure übergeführt wird, und zwar auch bei Gegenwart beträchtlicher Mengen Schwefelsäure und Eisenoxyd.

Titration der \ddot{U} bermangansäure.

Während die \ddot{U} bermangansäure sehr häufig als Mass für die Oxydation anderer Körper Verwendung findet, sind für die umgekehrte Operation, also für die Titration der \ddot{U} bermangansäure durch reducirende Agentien nur sehr wenige chemische Verbindungen geeignet. Es eignen sich im Allgemeinen zur Titration nur solche Verbindungen, deren Umsetzung eine augenblickliche ist. Verbindungen, welche, wie beispielsweise Oxalsäure, Rhodan ammonium, salpetrige Säure oder salpetersaures Quecksilberoxydul zu ihrer Oxydation einiger Zeit bedürfen, reduciren die \ddot{U} bermangansäure vorerst zu höheren Oxyden, es entstehen Veränderungen der Farbennüancen, welche von zwiebelroth bis blassweingelb verlaufen und die Endreaction nicht genau erkennen lassen.

Von diesen Verbindungen kann man nur Oxalsäure, welche durch verdünnte Salpetersäure keine Veränderung erleidet, in der Art zur Bestimmung benützen, dass man dieselbe im Überschusse zugibt und diesen zurücktitirt.

Rasch reducirend wirken auf \ddot{U} bermangansäure schweflige Säure und Wasserstoffsperoxyd.

Bekanntlich hat R. Bunsen unter dem Titel eine massanalytische Bestimmung von allgemeiner Anwendbarkeit die schweflige Säure als Mass für freies Jod und auf indirectem Wege auch für Chamäleon anempfohlen. Die indirecte Methode durch vorausgehende Umsetzung der \ddot{U} bermangansäure mit Jodwasserstoff ist der gleichzeitig vorhandenen Salpetersäure wegen hier nicht anwendbar. Ich versuchte daher die directe Titration des Chamä-

leons mittelst einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure. Diese Versuche hatten dem äusseren Verlaufe nach viel Bestechendes. Die Reduction geht augenblicklich vor sich und gleiche Mengen Übermangansäure unter ganz gleichen Umständen titirt, ergaben sehr gut übereinstimmende Resultate. Trotzdem muss vor der Benützung der schwefligen Säure als Titer in diesem speciellen Falle gewarnt werden. Gibt man nämlich zu einer Chamäleonlösung bei Gegenwart verdünnter Salpetersäure schweflige Säure, so werden die ersten Antheile, solange noch grössere Mengen Übermangansäure vorhanden sind, zu Schwefelsäure, die gegen Ende der Operation zugegebenen hingegen nur zu Unterschwefelsäure oxydirt. Titirt man daher viel Übermangansäure, so braucht man verhältnissmässig weniger schweflige Säure als für geringe Mengen. Es wurden z. B. für 50 cm^3 Chamäleonlösung von oben genannter Concentration $65 \cdot 2 \text{ cm}^3$ einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure gebraucht, während 5 cm^3 dieser Chamäleonlösung 11 cm^3 schwefliger Säure von gleichem Gehalte erforderten, um das Verschwinden der rothen Farbe zu bewirken.

Von der grossen Zahl der Reductionsmittel bleibt nur ein zur Titration brauchbares — das Wasserstoffsperoxyd.

Das Wasserstoffsperoxyd wirkt sowohl oxydirend auf reducirende als auch desoxydirend auf reducibare Stoffe und diese Doppelart, deren Bedeutung für den Haushalt der Natur man erst in allerjüngster Zeit zu erkennen beginnt, macht es auch ganz besonders für diese Titration geeignet.

Wasserstoffsperoxyd entzieht der Übermangansäure den Sauerstoff, indem es derselben gegenüber als energisches Reductionsmittel auftritt, während es anderseits der oxydirenden Wirkung der Salpetersäure vollkommen widersteht. Beim Zusammenbringen mit Übermangansäure verbinden sich seine Wasserstoffatome mit dem Sauerstoff dieser Säure, während sein Sauerstoffmolekül frei wird.¹ ($\text{Mn}_2\text{O}_7 \cdot \text{K}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}_2 = \text{Mn}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2$.) Die Reduction geht augenblicklich vor sich, ohne Zwischenproducte zu bilden, und die Titration kann mit jeder Menge Mangan in der Lösung, wie selbe durch die vorher

¹ Traube, Jahresber. ü. d. Fortschr. d. Chemie. 1882. S. 219.

beschriebene Oxydation mittelst Wismuthtetraoxyd erhalten wird, mit gleicher Genauigkeit vorgenommen werden.

Die wässrige Lösung des Wasserstoffsuperoxydes wird in der Medicin, der Bleicherei und selbst in der Kellerwirthschaft bereits mit Vortheil angewendet und ist in letzterer Zeit ein ziemlich billiger Handelsartikel geworden. Der Gehalt solcher Lösungen schwankt zwischen 2—4%. Bei Benützung derselben für die Zwecke der Massanalyse prüft man sie zuerst mittelst Chamäleon auf ihren Gehalt und verdünnt hiernach mit so viel Wasser, dass man eine ca. 0·5% Wasserstoffsuperoxyd haltende Titerflüssigkeit erhält. Von einer derartigen Lösung entspricht 1 cm^3 nahezu 3 mg Mangan. Sie ist in dieser Verdünnung ziemlich gut haltbar, so dass man eine solche Lösung mehrere Monate benützen kann.

Ist dieselbe einige Zeit gestanden, so muss ihr Wirkungswerth mit Chamäleonlösung von bekanntem Titer aufs Neue bestimmt werden.

Für die Titerprüfung des Wasserstoffsuperoxydes gibt man zu einer genau gemessenen Menge Chamäleon so viel verdünnte Salpetersäure, dass 1 mg Mangan in circa 2 cm^3 Salpetersäure von 1·2 specifisches Gewicht enthalten ist und lässt nun unter häufigem Schwenken der Übermangansäurelösung solange von der zu prüfenden Lösung zufließen, bis die zuletzt blassrothe Farbe durch Zugabe eines Tropfens verschwunden ist. Die verdünnte Salpetersäure stellt man sich durch Mischen von 1 Vol. concentrirter Salpetersäure mit 2 Vol. Wasser dar. Ein solches Gemisch hat ein specifisches Gewicht von beiläufig 1·2 und bleibt im zerstreuten Tageslichte vollkommen unverändert. Von der Reinheit dieser Säure von niederen Oxydationsstufen des Stickstoffes überzeugt man sich leicht, indem man einen Theil derselben mit einem Tropfen Chamäleonlösung versetzt. Die hiedurch entstehende rothe Färbung darf im Verlaufe einiger Minuten nicht verschwinden. Die Gegenwart freier Salpetersäure ist der Titration der Übermangansäure in jeder Hinsicht förderlich, indem dieselbe nicht bloss die Fällung von Mangansuperoxyd während der Titration grösserer Mengen Mangan verhindert, sondern auch die freiwillige Zersetzung sehr geringer Mengen Übermangansäure hemmt. Weder in rein wässriger, noch in der mit anderen Säuren versetzten Lösung verbleiben sehr geringe Mengen davon

solange unverändert, wie in verdünnter Salpetersäure, auch hat diese Säure weniger Neigung Manganoxysalze zu bilden wie Schwefelsäure.

Eines Umstandes muss hier noch Erwähnung geschehen. Das Wasserstoffsperoxyd des Handels ist häufig durch geringe Mengen Chloride verunreinigt, anderseits werden durch den Silbergehalt des käuflichen Wismuthes leicht geringe Mengen Silber in die Lösung gelangen. Beim Titriren wird daher in diesem Falle eine weisse Trübung von Chlorsilber entstehen, welche jedoch der Beobachtung der rothen Farbe während der Titration durchaus nicht hinderlich ist. Keineswegs darf man zur Titerflüssigkeit einen Überschuss von salpetersaurem Silberoxyd geben, um diesen Chlorgehalt zu entfernen. Salpetersaures Silberoxyd erleidet beim Stehen mit Wasserstoffsperoxyd eine Umsetzung, deren Natur noch nicht erkannt ist, welche jedoch bei der Titration störend wirkt, indem die hiebei entstandenen Producte langsamer auf Übermangansäure einwirken und die violett-rothe Nüance der Farbe verändern.

Die Titration ist nur dann als vollkommen gelungen zu betrachten, wenn sich während derselben wohl die Intensität, nicht aber die charakteristische violettrothe Nüance der Farbe verändert.

Anmerkung: Ein zu Beginn des vorigen Jahrzehnts unter dem Namen „Eau fontaine de jeunesse golden“ in den Handel gebrachtes Kosmeticum wurde im Jahre 1874 von A. v. Schrötter chemisch untersucht und als schwaches oxygenirtes Wasser erkannt. Die Aufgabe, hierin den Gehalt an Wasserstoffsperoxyd zu bestimmen, hat zu derselben Zeit Regierungsrath E. Priwoznik, damals Chemiker am k. k. Haupt-Münzamt in Wien, auf einfache Weise gelöst. Eine gewogene Menge dieses Geheimmittels wurde mit einer bestimmten Menge Ammoniumeimsulfat versetzt, der Überschuss des letzteren durch eine verdünnte Chamäleonlösung genau gemessen und von der ganzen Doppelsalzmenge in Abzug gebracht. Auch wurde untersucht, wie viel von einer titrirten Chamäleonlösung durch 1g oxygenirtes Wasser reducirt wird. Es ergab sich hiebei eine hinreichend genaue Übereinstimmung zwischen beiden Resultaten. — Auch unter der Etiquette „golden hair water“ oder auch „Auricom“ ist Wasserstoffhyperoxyd, dessen bleichende Wirkung trotz der starken Verdünnung auf dunkelfarbige Haare eine auffallende ist, von London aus zu übertrieben hohen Preisen in den Handel gesetzt worden. (Polyt. Centralbl. 1874. S. 985.)

Praktische Anwendung der Manganprobe.

Die Vervollkommnung analytischer Bestimmungs-Methoden folgt im gleichen Schritte dem Bedürfnisse nach denselben. Wir kennen daher seit langer Zeit ausgezeichnete Bestimmungs-Methoden für Silber und Gold, ebenso für Eisen, Kupfer, Blei etc. Die Frage nach dem Manganmetallgehalte gewisser Producte datirt erst aus der Zeit, in welcher man die volle Bedeutung und den Werth des Mangans für den Eisenhüttenprocess erkannte. Dementsprechend findet auch die rasche und präzise Manganbestimmung erst in neuerer Zeit grössere Aufmerksamkeit. Die umständliche und langwierige gewichtsanalytische Manganbestimmung durch vorhergehende Trennung von allen Schwermetallen und Fällung nach dieser Trennung als Schwefelmangan, konnte dem Bedürfnisse der Industrie nicht mehr genügen. Einige Versuche, dem Bedürfnisse nach einer raschen Bestimmung des Mangangehaltes Rechnung zu tragen, wurden bereits erwähnt. Von allen verdient die im Jahre 1881 von Volhard¹ veröffentlichte Titration des Mangans als ein bedeutender Fortschritt hervorgehoben zu werden. Volhard gründet seine Titrationsmethode auf die schon mehrmals erwähnte Wechselwirkung zwischen Übermangansäure und Manganoxydul in schwachsaurer Lösung. Derselbe gibt zu der kochend heissen, sehr schwach salpetersauren Lösung von Manganoxydul bei Gegenwart von Zinkoxydsalzen so lange Chamäleonlösung zu, bis die über dem flockigen braunen Niederschlage von Mangansuperoxydhydrat stehende Flüssigkeit schwach violett gefärbt erscheint. Aus der Menge der verbrauchten Chamäleonlösung von bekanntem Titer kann das zur Untersuchung gelangte Manganoxydul leicht berechnet werden.

Abgesehen jedoch von der immerhin misslichen Titration einer kochend heissen Flüssigkeit, welche grosse Mengen braunen Niederschlages suspendirt enthält, hängt die Ausführbarkeit dieser Probe auch davon ab, dass es gelingt, durch Kochen und Schütteln den Niederschlag zusammengeballt zu erhalten. Dieses

¹ Zeitschrift f. analyt. Chemie, 1881, S. 271.

ist bei geringen Mengen Niederschlages schwierig, ja bei einem Gehalte von 1% und darunter wird die Probe dadurch geradezu unsicher. Die Flüssigkeit bleibt etwas trübe von suspendirten röthlich braunen Mangansuperoxydhydrat und lässt das Erscheinen der violettrothen Farbe in derselben nicht sicher erkennen. Für geringe Manganmengen, wie solche im Stahle oder manchen Roheisensorten vorkommen, verlässt uns daher auch diese Bestimmungsmethode und ich wage zu behaupten, dass die Schwierigkeit, das Mangan in jenen Mengen zu bestimmen, die gewichtigste Ursache ist, warum dem Mangangehalte im Stahle nicht jenes Mass von Aufmerksamkeit gewidmet wird, welches er verdient.

Was nun die praktische Ausführung der von mir im Vorhergehenden theoretisch dargelegten Manganbestimmungsmethode anbelangt, so werden von Stahl und manganarmen Roheisensorten 5g in 100cm³ Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1·2 gelöst und nach vollendeter Lösung kurze Zeit gekocht. Nach dem Erkalten werden noch ca. 100cm³ Salpetersäure von gleicher Concentration zugegeben und die Lösung mit ca. 10g Wismuthtetraoxyd einige Minuten digerirt. Bei Eisensorten, welche mehrere Procente Mangan enthalten, löst man 1g in Salpetersäure und verdünnt die Lösung durch Zugabe von 200 — 300 cm³ von derselben Säure. Erze oder Schlacken, welche in Salpetersäure unlöslich sind, werden mit Salzsäure gekocht, der Rückstand, welcher bei den meisten Manganerzen noch Mangansilicat enthält, nach der Behandlung mit Salzsäure sammt der Lösung in eine Platinschale gespült und mit Flusssäure versetzt. Schliesslich wird nach Zugabe einer genügenden Menge Schwefelsäure abgedampft bis zum beginnenden Entweichen derselben.

Bei sehr manganreichen Spiegeleisen, ferner bei Ferromanganen und reichen Manganerzen verdünnt man die Lösung von 1g Probesubstanz mit Wasser auf 1l, nimmt davon 200cm³, versetzt dieselben mit 100cm³ concentrirter Salpetersäure und oxydirt auf gleiche Weise mit Wismuthtetraoxyd.

Nach vollendeter Oxydation des Mangans wird die Lösung der Übermangansäure vom überschüssigen Wismuthhyperoxyd durch ein Asbestfilter getrennt. Um ein rasches Filtriren zu erzielen, gibt man in die Trichteröffnung einen Platinconus, wie

solche bei der Filtrirpumpe von Bunsen angewendet werden und füllt den Trichter bis zur Hälfte mit ausgeglühtem und mit Salpetersäure gewaschenen Asbest. Den Kolben, in welchem man filtrirt, kann man mit einer Filtrirpumpe in Verbindung setzen. Es genügt jedoch auch durch blosses Aussaugen der Luft mit dem Munde das Filtriren zu beschleunigen.

Das violett gefärbte Filtrat giesst man aus dem Kolben in ein hohes, auf weisses Papier gestelltes Becherglas und titirt mit einer Lösung von Wasserstoffsperoxyd von bekanntem Wirkungswerthe bis zum völligen Verschwinden der rothen Farbe. Die Darstellung dieser Titerflüssigkeit wurde bereits erwähnt.

Nachdem die Wirkung eines Zehntelcubikcentimeters dieser Titerflüssigkeit leicht erkannt werden kann und 0.1 cm^3 , wie oben erwähnt, beiläufig 0.0003 g Mangan entspricht, nachdem ferner die Ausführung der Manganprobe bei Stahl und Roheisenarten in etwa einer Stunde vollendet werden kann, so genügt diese Probe sowohl in Bezug auf Genauigkeit als auch in Bezug auf Raschheit der Ausführung den praktischen Zwecken.

Beleg-Analysen.

Benennung der Probe-substanz	Mangan-gehalt in Procenten nach der neuen Methode	Mangan-gehalt in Procenten nach bekannten Bestimmungs-methoden	Untersucht von
Manganerz	45.4	45.5 gewichtsanal. 45.2 nach Volhard	Verfasser
Manganerz	51.9	51.8 nach Volhard	Verfasser
"	49.85	49.9 nach Volhard	Verfasser und Dr. H. Peterson.
Ferromangan	76.4	76.3 nach Volhard	Verfasser
Weisses Roheisen	2.80	2.63 gewichtsanal.	Verfasser und Dr. H. Peterson.
Spiegeleisen	10.95	11.0 nach Volhard	Verfasser und Dr. H. Peterson.
Stahl	0.45	0.47 gewichtsanal.	Verfasser und Dr. H. Peterson.
Stahl	0.45	0.48 "	Verfasser u. F. Lipp.
Stahl	0.33	0.31 "	Verfasser u. F. Lipp.

Darstellung des Wismuth-tetraoxydes.

Die höheren Oxyde des Wismuthes waren vielfach Gegenstand chemischer Untersuchungen. Als Ergebniss dieser Untersuchungen sind zahlreiche Angaben über die verschiedenen Oxydationsproducte zu betrachten, welche jedoch nicht minder reich an Widersprüchen sind, so dass das Capitel über die Wismuth-hyperoxyde noch keineswegs jenen Grad von Klarheit besitzt, welchen man nach den schematischen Angaben mancher Lehrbücher erwarten könnte.

Dementsprechend war ich auch gezwungen, eine Reihe von Versuchen auszuführen, um eine praktische Darstellungsart des Wismuth-tetraoxydes auszuwählen. Eine einfache und zugleich die reichlichste Ausbeute gebende ist jene von Fremy empfohlene. Derselbe schmilzt Wismuthoxyd mit Ätzalkalien und chlorsaurem Kali und wäscht das Product mit Wasser und verdünnter Salpetersäure.

Ein Theil Wismuthoxyd erhalten durch Erhitzen von basisch salpetersaurem Wismuthoxyd (*Magisterium Bismuthi*), wird mit einem gleichen Theile chlorsaurem Kali und zwei Theilen Ätznatron in einer schmiedeisernen Schale über freier Flamme zusammengesmolzen. Die anfänglich gelblichbraune Masse färbt sich bald unter Schäumen dunkler. Nachdem man unter zeitweiligem Umrühren etwa eine Stunde erhitzt hat, lässt man die noch schwach schäumende Masse erkalten.

Rascher verläuft diese Reaction, wenn man gleiche Theile Wismuthoxyd und chlorsaures Kali vor der Zugabe des Ätznatron zusammenreibt und für sich erhitzt. Es findet hierbei ein lebhaftes Erglühen statt. Die Masse schmilzt nicht zusammen, auch ist keine Oxydation des Wismuthoxydes bemerkbar. Gibt man jedoch nun, nachdem das Erglühen vorüber ist, Ätznatron zu, so schmilzt das Gemenge sogleich zu einer dunkelbraunen Masse, ohne dass ein Schäumen stattfindet.

Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt bis zum völligen Verschwinden der alkalischen Reaction. Das durch das Wasser wieder lichtbräunlich gewordene Sediment ist eine wasserhaltige Verbindung von Wismuthsäure mit Natron. Wird

dasselbe mit kalter 5procentiger Salpetersäure verrührt, so geht Natron in Lösung, während dunkelrothbraunes Wismuthhyperoxydhydrat sich unter Entwicklung von Sauerstoff zu Boden setzt. Dieses wird anfangs mit schwach angesäuerten, schliesslich mit reinem Wasser gewaschen und getrocknet.

Das wismuthsaure Natron wird sowohl von sehr verdünnter Salpetersäure als auch von sehr verdünnter Schwefelsäure und selbst von Essigsäure zersetzt, wobei in allen Fällen das freiwerdende höhere Oxyd des Wismuths unter Sauerstoffabgabe sich zersetzt und intermediäre Oxyde bildet, welche als wismuthsaure Wismuthoxyde aufgefasst wurden.

Die nach der vorstehend beschriebenen Methode erhaltenen Hyperoxyde wurden wiederholt analysirt.

a) 4·537g Hyperoxyd, welches drei Wochen über Schwefelsäure getrocknet wurde, gaben beim Erhitzen 0·097g Wasser und 0·159g Sauerstoff ab, während 4·281g Wismuthoxyd zurückblieben. Dasselbe färbt sich beim Erhitzen unter Wasserabgabe vorübergehend dunkler und zerfällt dann in Sauerstoff und lichtgelbes Wismuthoxyd.

b) 3·789g eines anderen nach derselben Methode erhaltenen Productes, welches bei 100° C. getrocknet worden war, verloren beim Erhitzen 0·065g Wasser und 0·140g Sauerstoff.

Diese Ergebnisse entsprechen annähernd der Formel $\text{Bi}_4\text{O}_8\text{H}_2\text{O}$, und zwar procentisch ausgedrückt, in folgendem Verhältnisse:

	Berechnet		Gefunden	
			a)	b)
$2\text{Bi}_2\text{O}_3 \dots$	926	94·9%	94·4	94·6
$2\text{O} \dots \dots$	32	3·3%	3·5	3·7
$\text{H}_2\text{O} \dots \dots$	18	1·8%	2·1	1·7

Den älteren Anschauungen entsprechend wurde das Wismuthtetraoxyd nicht als einfaches Oxyd, sondern als wismuthsaures Wismuthoxyd erklärt und das eine Molekül Wasser dieser Verbindung, welches weder über Schwefelsäure noch bei 100° C. entweicht, spricht für die ältere Erklärungsweise. Diese Verbindung würde dann folgender Formel entsprechen: $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{Bi}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$.

Digerirt man dieselbe mit Salpetersäure von 1·2 specifischem Gewichte, so geht der grösste Theil davon in Lösung, das Zurückbleibende ist dunkelbraun bis nahezu schwarz. Die Untersuchung dieses bei 100° C. getrockneten Rückstandes ergab in Procenten ausgedrückt: 97·0 Wismuthoxyd, 3·0 Sauerstoff und 1·4 Wasser. Derselbe ist mithin nicht wesentlich von den vorher untersuchten Producten verschieden.

Der Preis des Wismuthes ist ein immerhin erheblicher. 1g kostet ca. 1 kr. Es lohnt sich daher, das bei der Analyse verwendete Wismuthoxyd wiederzugewinnen. Zu diesem Zwecke sammelt man die wismuthhaltigen Lösungen und stumpft die freie Säure derselben mit ordinärer Soda ab. Hiedurch fällt aus der noch schwachsauren Lösung basisches Wismuthnitrat, welches geglüht und neuerdings zur Erzeugung von Wismuthhyperoxyd verwendet werden kann.
