

Die Oxydation von Wismut in verdünnter Salpetersäure mit atmosphärischem Sauerstoff

Von

B. S. Brčić, D. Kolar, F. Lazarini und Marija Malešič

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Universität Ljubljana
und aus dem Institut „Jožef Stefan“, Ljubljana, Jugoslawien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Mai 1972)

Oxydation of Bismuth with Atmospheric Oxygen in the Presence of Diluted Nitric Acid

Reaction products obtained under various experimental conditions in the Bi—H₂O—HNO₃—O₂ system were described. Possible formulas based on the NMR, chemical and literature evidence were discussed.

Die Produkte, die im System Bi—H₂O—HNO₃—O₂ unter verschiedenen Versuchsbedingungen entstehen, werden beschrieben und ihre wahrscheinlichen Formeln auf Grund der chemischen Analyse, der magnetischen Kernresonanz und einiger Literaturdaten diskutiert.

Ogleich Wismut wie Blei in Gegenwart von Wasser an der Luft oxydiert¹ wird, gibt es doch einen großen Unterschied im Verhalten beider Oxidhäute. Während man das entstandene Oxid vom Blei durch Anwendung eines Rührers nach *Kramaršič* leicht entfernen kann, haftet das Oxydationsprodukt von Wismut stark an der Oberfläche. Wir haben uns daher entschlossen, die Oxydationsprodukte mit verdünnter Salpetersäure von der Oberfläche zu entfernen und damit auch das Entstehen basischer Nitrats zu studieren.

Experimenteller Teil

Die Oxydation von Wismut (chemisch rein, Riedel de Haën, Seelze bei Hannover) mit atmosphärischem Sauerstoff in verd. HNO₃ wurde in einer schon beschriebenen Apparatur^{2, 3} untersucht. Die Versuchstemperatur war stets $25 \pm 0,5$ °C. Ein Rührer nach *Kramaršič* aus rostfreiem Stahl, Umdrehungsgeschwindigkeit von 2530 U/Min., wurde dazu verwendet. Die ganze Apparatur wurde in einer „Drybox“ montiert, die von CO₂-freier Luft

durchströmt war. Das granuliertes, heterodisperse Wismut wurde durch Sieben auf einem DIN-Siebsatz in mehrere Fraktionen geteilt und bei jedem Versuch jeweils nur die Fraktion auf Sieb 0,15 verwendet. Vor dem Versuch wurde das Wismut zuerst mit HCl und Wasser, darnach mit Äthylalkohol gewaschen und getrocknet. Die Reaktion wurde stets mit 50 mMol Bi und, wenn nicht anders angegeben, mit 50 mMol HNO₃ (System 50/50) oder 30 mMol HNO₃ (System 50/30), Volumen 1750 ml, durchgeführt. Nach der gewählten Reaktionsdauer wurde in einer Versuchsreihe die Suspension der Reaktionsprodukte dekantiert und das nichtreagierte Wismut mit HCl, H₂O und Äthylalkohol gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Suspension wurde in Abwesenheit von CO₂ durch ein Glasfilter (G 4) filtriert. Der Niederschlag (Niederschlag I) wurde in Abwesenheit von CO₂ mit wasserfr. Aceton und Petroläther nach *Willstätter*⁴ gewaschen bzw. getrocknet und analysiert (Molverhältnis Bi: NO₃). Im Filtrat (Filtrat I) wurden Bi und NO₃⁻ bestimmt und das pH gemessen. Ein Liter des Filtrates I wurde dann mit 96proz. Äthylalkohol auf 2 l verdünnt und dadurch fast der gesamte Wismutgehalt des Filtrates I gefällt. Die Suspension wurde, wie oben, filtriert und der Niederschlag (Niederschlag II) nach *Willstätter* gewaschen bzw. getrocknet und analysiert. Im Filtrat (Filtrat II) wurden Bi und NO₃⁻ bestimmt und das pH gemessen.

In einer anderen Versuchsreihe wurde die Suspension, nachdem das nichtgelöste Wismut entfernt worden ist, in geschlossenen Gefäßen 4 Wochen lang bei Zimmertemp. gehalten und dann erst filtriert. Der so erhaltene Niederschlag (Niederschlag III) wurde wie oben gewaschen, getrocknet und analysiert. Auch im Filtrat (III) wurden Bi und NO₃⁻ bestimmt und das pH gemessen.

Das Abdampfen des Wassers als Folge des Rührens wurde experimentell bestimmt. Eine Abdampfung der HNO₃ wurde nicht beobachtet.

Analytische Methoden: Bi wurde komplexometrisch nach *Schwarzenbach*⁵ bestimmt, NO₃⁻ nach *Devarda*⁶ (die Methode wurde gravimetrisch mit Nitron⁶, nach Entfernung des Wismuts mittels Ionenaustauscher, kontrolliert).

Für die röntgenographische Charakterisation der festen Produkte wurden die *Guinier—de Wolf*-Kamera (Enraf Nonius) und CuK α -Strahlung angewandt.

Die thermische Zersetzung der festen Produkte wurde auf dem in der Literatur schon ausführlich beschriebenen⁷ Mettler-Thermoanalyser, mit einem makrothermogravimetrischen Meßkopf (*TDMa*) und einem kombinierten Mikro-*DTA-TGA*-Meßkopf (*TD2*) studiert. Versuchsbedingungen: Hochtemperaturofen, Aufheizgeschwindigkeit 2 °C/Min., Atmosphäre: trockene CO₂-freie Luft, Strömungsgeschwindigkeit 5 l/Stde., Einwaage 1 g für *TDMa* und 100 mg für *TD2*; bei Messungen mit dem Meßkopf *TD2* diente als Vergleichssubstanz eine gleich große Einwaage von α -Al₂O₃.

Resultate und Diskussion

In Übereinstimmung mit Literaturdaten⁸ fanden auch wir, daß Wismut in verdünnter Salpetersäure praktisch nur mit atmosphärischem Sauerstoff oxydiert wird. Das entstandene Oxid-Aquat⁹ reagiert mit der Säure, dabei stellt sich ein zeitlich begrenztes Gleichgewicht ein.

Obwohl eine Verfolgung der Reaktionskinetik wegen der Zerkümmerung des Wismuts während des Rührens nicht möglich war, zeigen die Mittelwerte von vielen Versuchen doch eine vernünftige Zeit- und Säurekonzentrationsabhängigkeit der in Lösung gehenden Wismutmenge (Abb. 1; Systeme 50/30, 50/35, 50/40 und 50/50).

Im System 50/50 fällt eine feste Phase (Niederschlag I) mit einem durchschnittlichen Bi : NO₃-Verhältnis von 1,19 : 1 (Mittelwert mehrerer Versuche für verschiedene Reaktionszeiten: 71,59% Bi, 17,89% NO₃)

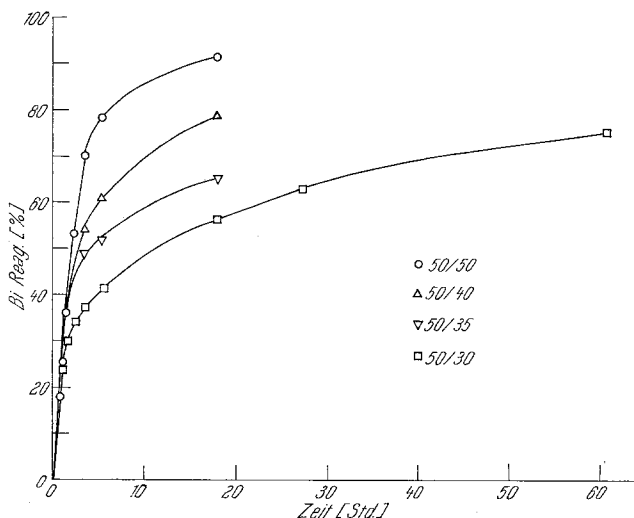


Abb. 1. Die Zeitabhängigkeit des reagierten Wismuts

aus, im System 50/30 eine Phase mit einem Bi : NO₃-Verhältnis von 1,60 : 1 (75,10% Bi, 13,89% NO₃). Bei kurzen Reaktionszeiten (1,03 und 1,57 Stdn.) entsteht auch im System 50/30 eine geringe Menge des Niederschlages der Type 1,2 : 1 (röntgenographisch festgestellt). Nach 2,37 Stdn. wurde eine Mischung der Niederschläge beider Systeme festgestellt, und zwar röntgenographisch sowohl als auch analytisch (Bi : NO₃-Verhältnis 1,35 : 1). Im System 50/40 wurde die gleiche Type des Niederschlages I wie im System 50/50 beobachtet, während im System 50/35 eine Mischung der Niederschläge der Systeme 50/50 und 50/30 festgestellt wurde.

Das pH des Filtrates I liegt beim System 50/50 zwischen 1,84 und 2,10, beim System 50/30 zwischen 2,22 und 2,60. Die Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit des Quotienten: Millimole Wismut im Filtrat I zu Millimolen des reagierten Wismuts — von der HNO₃-Menge im Filtrat II, was auf eine Löslichkeit der betreffenden Niederschläge I in der Säure

hindeutet. Der Niederschlag III entsteht, wenn der Niederschlag I beider Systeme einige Zeit lang im Kontakt mit der Mutterlauge, im Wasser, in verdünnter HNO_3 - oder KNO_3 -Lösung (gleiche Konzentration des NO_3^- -Ions wie in der Mutterlauge) ist, und er hat ein durchschnittliches $\text{Bi} : \text{NO}_3$ -Verhältnis von 1,91 : 1 (77,99% Bi, 12,10% NO_3).

Die Niederschläge wurden auch röntgenographisch charakterisiert. Man konnte drei verschiedene Typen, mit charakteristischen Guinierogrammen feststellen. Die Gitterabstände (d) und die entsprechenden Intensitäten (I) sind in der Tab. 1 angegeben. Die erste Type ist der

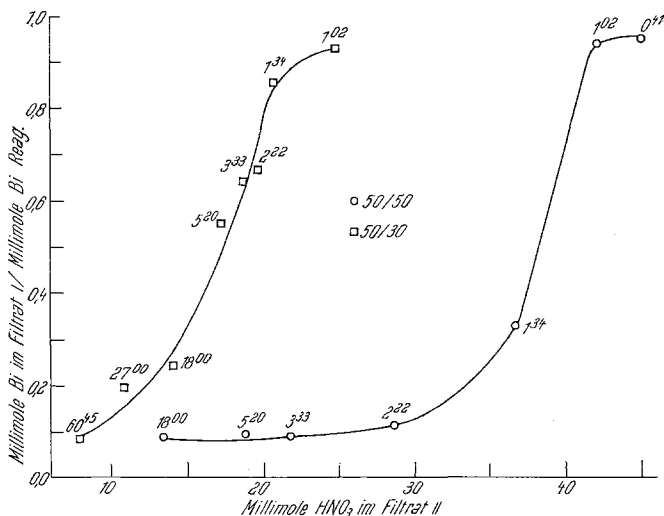


Abb. 2. Die Abhängigkeit des Quotienten: Millimole des Wismuts im Filtrat I zu Millimolen des reagierten Wismuts von der HNO_3 -Menge im Filtrat II

Niederschlag I im System 50/50 (Type 1,2 : 1), die zweite Type der Niederschlag I im System 50/30 (Reaktionszeit länger als 2 Std.) und der Niederschlag II beider Systeme (Type 1,5 : 1 — obwohl das durchschnittliche $\text{Bi} : \text{NO}_3$ -Verhältnis größer als 1,5 : 1 ist, wurde bei zahlreichen Versuchen das Verhältnis 1,5 : 1 beobachtet, insbesondere bei Niederschlägen II, daher wurde das Verhältnis 1,5 : 1 als richtig angesehen!), die dritte Type ist der Niederschlag III (Type 2 : 1).

Eine Verunreinigung der festen Reaktionsprodukte mit dem Oxid-Aquat kann nicht ausgeschlossen werden, besonders bei längeren Reaktionszeiten, sie ist jedoch analytisch recht schwer nachweisbar; überdies ist das Oxid-Aquat röntgenographisch amorph. Die Aufnahmen unserer kristallinen Phasen mit dem Elektronenmikroskop (Abb. 3) zeigen, daß es sich um einheitliche Substanzen, nicht um Mischungen

Tabelle 1. Gitterabstände und relative Intensitäten
Die Type 1,2: 1

d (Å)	I_{rel}	d (Å)	I_{rel}	d (Å)	I_{rel}	d (Å)	I_{rel}
13,9	45	3,12	30	2,27	25	1,693	10
8,9	30	3,04	5	2,20	20	1,659	15
8,0	15	3,00	100	2,17	10	1,652	5
7,7	100	2,88	30	2,15	5	1,639	10
7,1	20	2,85	10	2,14	15	1,627	5
6,4	35	2,81	30	2,07	15	1,620	15
6,0	25	2,73	10	2,02	15	1,613	10
5,6	5	2,68	15	1,980	20	1,595	20
5,00	30	2,59	10	1,926	10	1,530	20
4,23	40	2,56	10	1,900	5	1,502	10
4,09	20	2,50	15	1,863	5	1,456	5
3,94	30	2,48	40	1,821	15	1,451	5
3,85	20	2,45	10	1,806	20	1,409	15
3,59	40	2,41	10	1,790	5	1,401	5
3,52	15	2,40	10	1,780	5	1,380	5
3,50	40	2,37	10	1,775	10	1,304	5
3,42	15	2,34	10	1,755	5	1,279	5
3,38	5	2,32	10	1,723	5	1,251	10
3,29	20	2,30	10	1,714	5	1,241	5
3,22	70	2,28	15	1,710	5		

Die Type 1,5: 1

d (Å)	I_{rel}	d (Å)	I_{rel}	d (Å)	I_{rel}	d (Å)	I_{rel}
8,6	25	3,14	35	2,14	10	1,680	10
8,2	30	3,04	20	2,13	20	1,620	15
7,7	30	3,01	5	2,08	25	1,587	10
5,75	5	2,82	15	2,05	15	1,570	10
4,98	25	2,78	15	1,992	25	1,530	10
4,60	15	2,70	5	1,950	20	1,447	5
4,25	25	2,58	20	1,873	25	1,402	10
4,18	10	2,54	20	1,869	15	1,390	5
3,36	10	2,47	5	1,785	15	1,371	5
3,25	25	2,38	30	1,767	20	1,350	5
3,19	100	2,28	5				

Die Type 2: 1

d (Å)	I_{rel}	d (Å)	I_{rel}	d (Å)	I_{rel}	d (Å)	I_{rel}
8,6	90	2,84	100	1,950	50	1,690	10
4,27	5	2,68	60	1,898	45	1,672	15
3,70	5	2,65	15	1,885	30	1,665	30
3,48	95	2,56	25	1,858	20	1,625	20
3,16	10	2,27	40	1,855	20	1,577	35
3,01	5	2,13	15	1,698	5	1,555	30

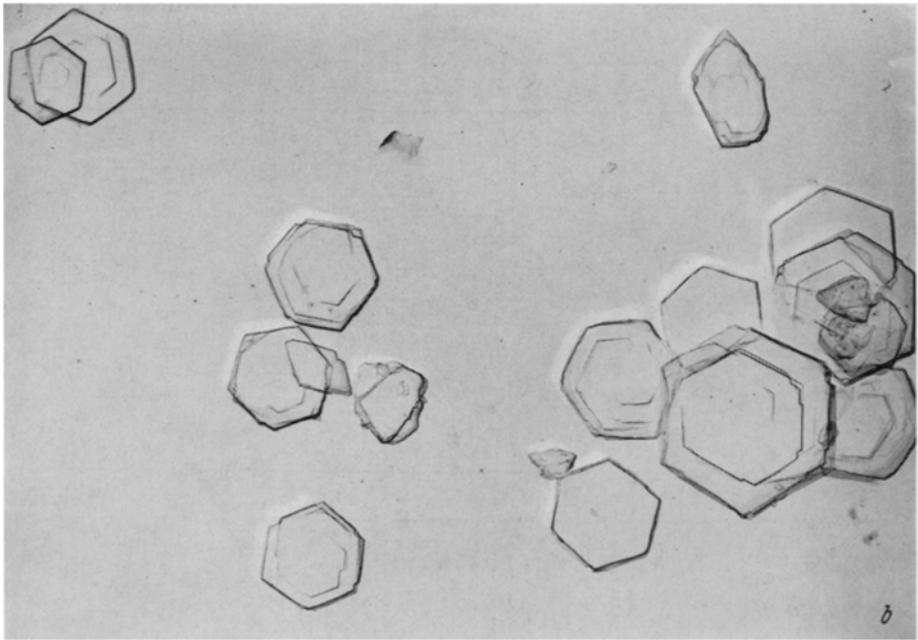
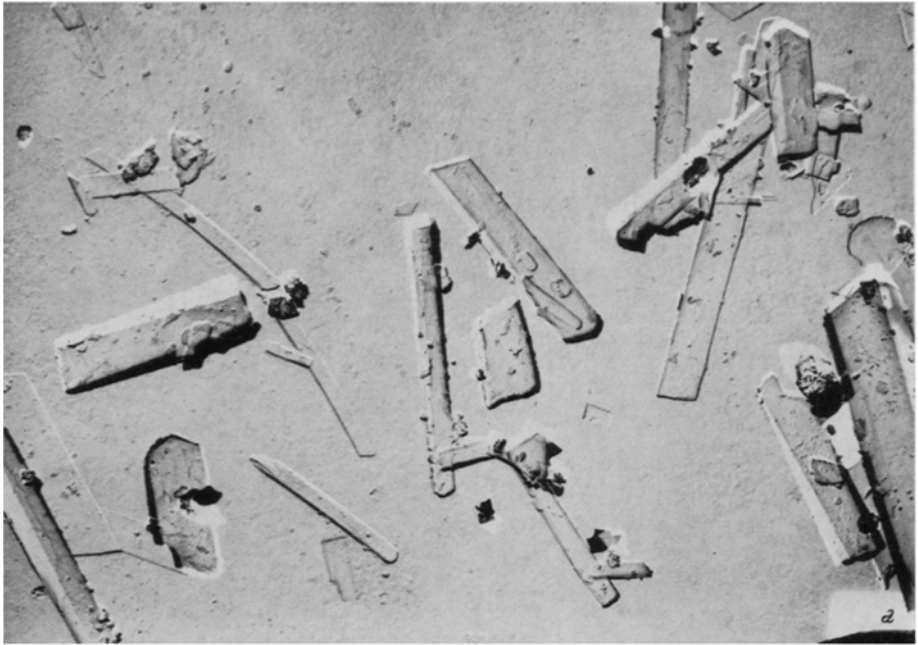


Abb. 3 a, b

handelt. Die drei Typen der Niederschläge sind auch morphologisch verschieden*.

Mittels Pulveraufnahmen wurde auch festgestellt, daß der Niederschlag I des Systems 50/50 (Type 1,2 : 1) bei Zimmertemperatur in 6 Tagen direkt in Niederschlag III übergeht. Type 1,5 : 1 ist *nicht* ein Zwischenprodukt bei diesem Vorgang. Der Niederschlag I des Systems 50/30 (Type 1,5 : 1) geht erst in 8 Tagen in Niederschlag III über.

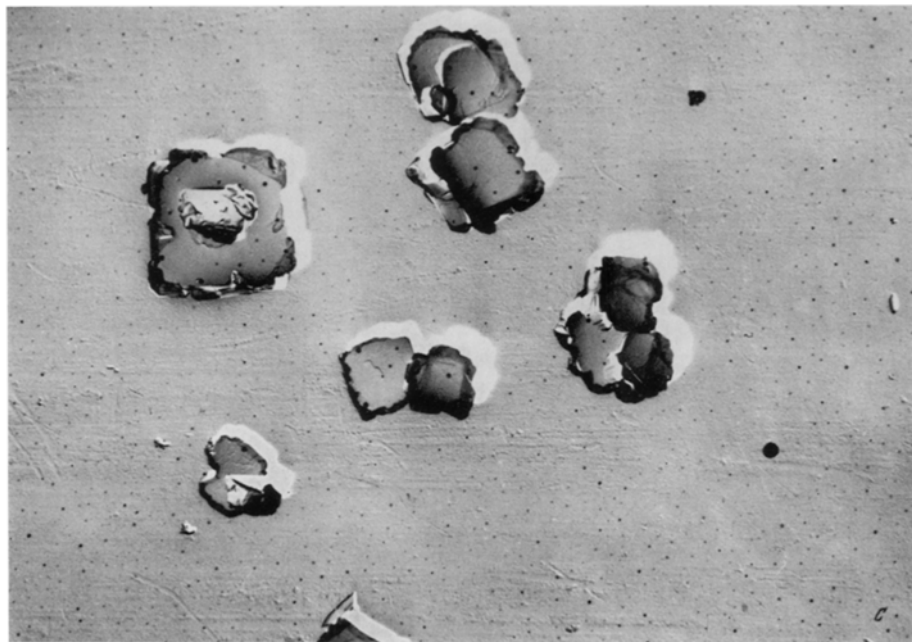


Abb. 3 c

Abb. 3. Die Aufnahmen der kristallinen Phasen mit dem Elektronenmikroskop (7500mal vergrößert). a) Die Type 1,2 : 1; b) Die Type 1,5 : 1; c) Die Type 2 : 1

Wie aus der chemischen Analyse hervorgeht, konnte man bei unseren Versuchen weder BiONO_3 noch seine Hydrate feststellen. Wir versuchten, sie nach den in der Literatur gegebenen Vorschriften^{1, 10, 11} zu synthetisieren, doch erhielten wir immer einen Niederschlag der Type 1,2 : 1. Es gelang uns aber die Synthese des $\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nach *Ozols*¹², mit langsamer Diffusion des Wassers in eine gesättigte, saure $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -

* Für die Aufnahmen mit dem Elektronenmikroskop danken wir sehr Herrn Dr. V. Marinković, Institut „Jožef Stefan“, Ljubljana.

Lösung. Das Guinierogramm dieser Substanz unterscheidet sich wesentlich vom Guinierogramm irgendeines unserer Produkte.

Um den entscheidenden Einfluß des pH der Lösung auf die Reaktion zu illustrieren, wurden folgende Versuche durchgeführt: Eine $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung nach Gattow und Schott¹³ wurde schrittweise mit NaOH neutralisiert und das pH gemessen. Die festen Produkte wurden analysiert und röntgenographisch charakterisiert. Es wurde festgestellt, daß im pH-

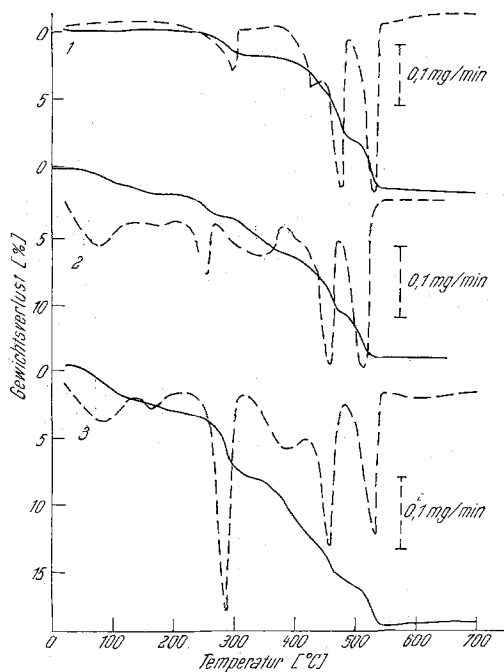


Abb. 4. Die thermische Zersetzung der kristallinen Phasen. 1. Die Type 2 : 1; 2. die Type 1,5 : 1; 3. die Type 1,2 : 1

Bereich von 1,8 bis 2,1 ein Niederschlag der Type 1,2 : 1 entsteht, bei pH zwischen 2,1 und 2,6 eine Mischung der Typen 1,2 : 1 und 1,5 : 1, im pH-Bereich von 2,6 bis 3,5 die Type 1,5 : 1, und bei höherem pH das Oxid-Aquat. Diese Beobachtung stimmt gut mit den Resultaten der Oxydation des Wismuts mit atmosphärischem Sauerstoff in Gegenwart von verdünnter Salpetersäure überein.

Die thermische Zersetzung aller drei Typen verläuft ziemlich analog und ist durch Abb. 4 veranschaulicht. Die TGA- und DTG-Kurven sind ebenfalls wiedergegeben. Jedem DTG-Effekt entspricht auch ein endothermes DTA-Maximum. Bei der Zersetzung des Niederschlages III (Type 2 : 1) entsteht, nach Abgabe von Wasser, bei 320 °C eine neue

Phase mit einem eigenen charakteristischen Pulverdiagramm (Tab. 2), die bis 350 °C beständig ist (Bi : NO₃-Verhältnis 2,09 : 1). Bei 485 °C entsteht wieder eine neue, wenig beständige Phase, die auch ein charakteristisches Guinierogramm ergibt (Tab. 2, durchschnittliches Bi : NO₃-Verhältnis 4,02 : 1). Die Niederschläge 1,2 : 1 und 1,5 : 1 sind thermisch

Tabelle 2. Gitterabstände und relative Intensitäten

Die Phase bei 320 °C

d (Å)	I_{rel}	d (Å)	I_{rel}	d (Å)	I_{rel}	d (Å)	I_{rel}
10,0	15	3,30	10	2,69	10	1,962	60
8,5	45	3,24	30	2,51	35	1,899	5
7,6	30	3,09	100	2,31	5	1,860	20
3,89	15	2,98	25	2,25	5	1,735	15
3,73	40	2,90	25	2,18	25	1,655	50
3,53	5	2,84	5	2,11	5	1,540	10
3,46	25	2,77	80	2,02	5	1,389	20

Die Phase bei 485 °C

d (Å)	I_{rel}	d (Å)	I_{rel}	d (Å)	I_{rel}	d (Å)	I_{rel}
11,8	40	2,76	55	1,980	35	1,591	5
9,7	10	2,74	10	1,960	35	1,570	10
8,4	45	2,71	55	1,925	15	1,451	10
6,7	30	2,61	5	1,895	10	1,405	5
5,85	5	2,56	10	1,872	5	1,380	5
4,79	20	2,52	10	1,817	10	1,350	5
3,90	35	2,36	5	1,798	5	1,329	5
3,86	20	2,33	5	1,715	50	1,309	5
3,22	100	2,28	5	1,687	20	1,296	10
3,15	70	2,23	5	1,672	30	1,282	20
3,12	5	2,19	5	1,645	25	1,260	5
2,92	60	2,10	5	1,612	25	1,244	5
2,82	50	2,000	40	1,603	5	1,228	10

weniger beständig und die Haltepunkte der TG -Kurven schlechter ausgeprägt. Die unbeständige Phase bei 485 °C zeigt jedoch auch hier ein gut ausgebildetes Kristallnetz mit gleichem Guinierogramm wie die entsprechende Phase beim Niederschlag 2 : 1, die chemische Zusammensetzung ist aber etwas anders. Bei allen drei Fällen ist das Endprodukt der thermischen Zersetzung α -Bi₂O₃ (röntgenographisch festgestellt)¹⁴.

Ehe wir die möglichen Formeln unserer kristallinen Phasen vorschlagen, möchten wir kurz die vorhandenen Literaturangaben diskutieren. Das Bestehen von Polykationen des Wismuts ist in der Literatur oft

zitiert, entweder in Lösung $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}^{6+}]^{15, 16, 17}$ oder in fester Phase $(\text{Bi}_6\text{O}_6^{6+})^{18, 19}$. In der ausführlichen Studie von *Gattow* und *Schott*¹³ ist auf Grund verschiedener physikalischer und chemischer Beobachtungen die Formel $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{OH})(\text{NO}_3)_5 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ für ein basisches Nitrat mit dem Bi : NO_3 -Verhältnis 1,2 : 1 vorgeschlagen worden. Nach den Vorschriften von *Gattow* und *Schott* haben wir dieses basische Nitrat bereitet und festgestellt, daß sein Guinierogramm mit dem unserer Type 1,2 : 1 identisch ist. Die Messungen der magnetischen Kernresonanz* unserer kristallinen Phase 1,2 : 1 zeigen ein OH : H_2O -Verhältnis 1 : 2,6, demnach ist, unter Berücksichtigung chemischer Analyse, die mögliche Formel $[\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})](\text{NO}_3)_5 \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ (bis 3 H_2O). Die Formel unterscheidet sich von der Formel von *Gattow* und *Schott* nur im OH/ H_2O -Verhältnis.

Soweit uns bekannt ist, ist in der Literatur kein basisches Nitrat mit einem Bi : NO_3 -Verhältnis 1,5 : 1 beschrieben. Die Messungen der magnetischen Kernresonanz unseres Niederschlags II zeigen ein OH : H_2O -Verhältnis 1 : 1, was auf eine mögliche Formel $[\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ hinweist, die auch mit der chemischen Analyse gut übereinstimmt.

Das basische Nitrat mit dem Bi : NO_3 -Verhältnis 2 : 1 ist dann wieder wohlbekannt^{1, 11, 13}; es wird gewöhnlich als $\text{BiONO}_3 \cdot \text{BiOOH}$ formuliert. Auf Grund unserer chemischen Analyse und Voraussetzung eines Polykations dürfte die Formel $[\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_3 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ wahrscheinlich sein.

Literatur

- ¹ *P. Pascal*, Nouveau traité de chimie minérale, Tome XI. Paris: Masson. 1958.
- ² *B. S. Brčić, J. Šiftar, I. Limpel*, Corrosion-Anticorrosion [Paris] **6**, 342 (1958).
- ³ *B. S. Brčić, M. Bulc, J. Šiftar, A. Urbanc*, Mh. Chem. **95**, 248 (1964).
- ⁴ *R. Willstätter* und *H. Kraut*, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1082 (1924).
- ⁵ *G. Schwarzenbach*, Die komplexometrische Titration. Stuttgart: Enke. 1956.
- ⁶ *W. F. Hillebrand, G. E. Lundell, H. A. Bright* und *J. I. Hoffman*, Appl. Inorg. Analysis, 2. New York: Wiley. 1953.
- ⁷ *H. G. Wiedemann*, Chemie-Ing. Techn. **36**, 1105 (1964).
- ⁸ *W. M. Latimer*, The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions. New York: Prentice Hall. 1952.
- ⁹ *R. Fricke* und *G. T. Hüttig*, Hydroxyde und Oxyhydrate (Handbuch der allg. Chem.). Leipzig: Akad. Verlag. 1937.
- ¹⁰ *G. M. Rutten*, Z. anorg. Chem. **30**, 342 (1902).

* Für die Durchführung der Untersuchungen danken wir sehr Herrn *J. Slak*, Institut „Jožef Stefan“, Ljubljana.

- ¹¹ *D. Swinehart* und *A. B. Garret*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 507 (1951).
- ¹² *J. Ozols*, Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis **4** (33), 87 (1950); **5** (34), 83 (1950); **6** (35), 49 (1950).
- ¹³ *G. Gattow* und *D. Schott*, Z. anorg. allg. Chem. **324**, 31 (1963).
- ¹⁴ Index (Inorganic) to the Powder Diffraction File 1967. York, Penn.: ASTM Publication. 1967.
- ¹⁵ *H. A. Levy*, *M. D. Danford* und *P. A. Agron*, J. Chem. Phys. **31**, 1458 (1959).
- ¹⁶ *V. A. Maroni* und *T. G. Spiro*, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 1410 (1966).
- ¹⁷ *V. A. Maroni* und *T. G. Spiro*, Inorg. Chem. **7**, 183 (1961).
- ¹⁸ *G. Gattow* und *G. Kiel*, Naturwiss. **54**, 18 (1967).
- ¹⁹ *G. Gattow* und *G. Kiel*, Naturwiss. **55**, 389 (1968).