



UNIVERSITÄTS-  
BIBLIOTHEK  
PADERBORN

# **Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie**

Qualitative Analyse

**Treadwell, Frederick P.**

**Leipzig [u.a.], 1948**

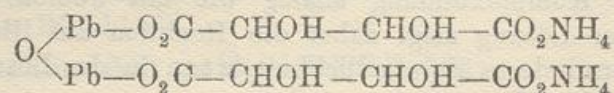
Wismut

---

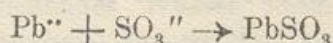
[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

Aus dieser Lösung wird das Blei durch Kaliumchromat und durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt.

Bleisulfat löst sich nach Kahlenberg<sup>1)</sup> in Ammontartrat bei Gegenwart von Ammoniak unter Bildung von:



11. Natriumsulfit fällt aus neutralen Bleilösungen kristallisiertes wasserfreies Bleisulfit:



noch schwerer löslich als Bleisulfat. Nach orientierenden Versuchen von H. Büchi liegt die molare Löslichkeit von Bleisulfit zwischen  $10^{-5}$  und  $10^{-6}$ .

### Reaktionen auf trockenem Wege.

Mit Soda auf der Kohle erhitzt, geben alle Bleiverbindungen ein duktils Metallkorn, umgeben von einem gelben Oxydbeschlag. Am Kohlensodastäbchen erhält man nur ein duktils Metallkorn.

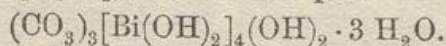
Bleigläser werden beim Erhitzen in der Reduktionsflamme schwarz, infolge von ausgeschiedenem Blei.

### Wismut Bi. At.-Gew. = 209.0.

Ordnungszahl 83, Dichte 9.80, Atomvolumen 21.3, Schmelzpunkt 271.5, Siedepunkt 1420; Wertigkeit 3 und 5, Normalpotential  $\text{Bi}/\text{Bi}^{+++} = 0.2$  Volt.

Vorkommen. Das Wismut findet sich meist gediegen, eingesprenkt auf Nickel- und Kobalterzgängen. Von untergeordneter Bedeutung sind folgende Erze:

Wismutocker ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ); Wismutglanz ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ); Kupferwismutglanz ( $\text{Bi}_2\text{S}_4\text{Cu}_2$ ); Wismutspat



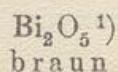
Das Wismut ist ein sprödes, rötlichweißes Metall, welches in Rhomboedern kristallisiert. Lösungsmittel für Wismut ist die Salpetersäure. Salzsäure greift das Wismut nicht an und Schwefelsäure löst es nur in der Wärme, wobei eine äquivalente Reduktion der Säure zu Schwefeldioxyd eintritt.

<sup>1)</sup> Zeitschr. phys. Ch. 17, 590.



Das Wismut bildet zwei Oxyde:

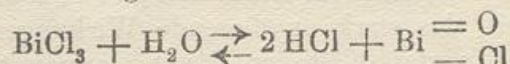
Wismuttrioxyd und Wismutpentoxyd



Das Trioxyd entsteht leicht durch Oxydation des Metalls an der Luft. Als Metalloxyd löst es sich in Säuren, unter Bildung der Ionen  $\text{Bi}^{+++}$ ; aber auch in konzentrierten Laugen und Alkalisulfiden löst sich das Trioxyd etwas, entsprechend seinem schwach amphoterem Charakter.

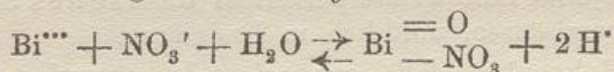
Charakteristisch für das  $\text{Bi}^{+++}$ -Ion ist auch seine geringe Betätigung von Nebenvalenzkräften. Nur gegenüber dem Jodion bedeutend schwächer gegenüber dem Brom- und Rhodanion treten diese in Erscheinung.

Die vom  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sich ableitenden Wismutsalze sind meistens farblos und alle in viel Wasser unlöslich, weil sie von letzterem stets hydrolytisch gespalten werden unter Bildung von unlöslichen basischen Salzen; so wird das Chlorid durch Wasser quantitativ als Wismutoxychlorid gefällt:

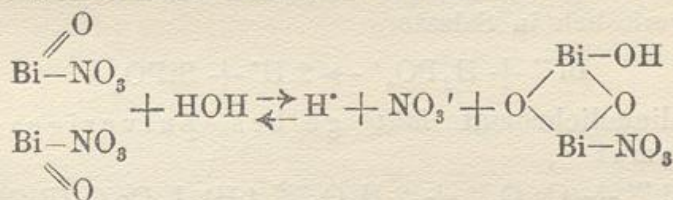


unlöslich in Weinsäure (Unterschied von Antimon).

Durch Salzsäure wird das Wismutoxychlorid leicht gelöst, im Sinne der obigen Gleichung von rechts nach links. Wie das Chlorid, verhalten sich die übrigen Wismutsalze. — Das Nitrat liefert zuerst eine amorphe Fällung von  $\text{BiONO}_3$ :



das in der Wärme noch basischer und nun kristallinisch wird:



Durch Kochen der schwach mineralsauren Lösung läßt sich das Wismut quantitativ als basisches Salz (am besten als Nitrat) abscheiden und so von Kupfer, Blei und Cadmium trennen.

In Gegenwart von Mannit  $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$  und auch von überschüssigem Brom- und Rhodanion lassen sich, infolge schwacher Komplexbildung, Wismutlösungen bis ca  $\text{p}_\text{H} = 3.5$  neutralisieren, ohne daß basisches Salz ausgeschieden wird.

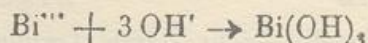
<sup>1)</sup> Nicht rein darstellbar.



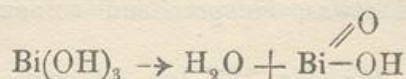
### Reaktionen auf nassem Wege

Man verwende eine Lösung von Wismutnitrat.

1. Alkalihydroxyde fallen in der Kälte weißes Wismuthydroxyd:



das beim Kochen schwach gelblich wird, indem es in das um ein Mol Wasser ärmere Bismutylhydroxyd übergeht:



Beide Hydrate sind in verdünnter Lauge kaum löslich, merklich dagegen in konzentrierter Lauge, wahrscheinlich unter Bildung von  $\text{BiO}_2'$ -Ionen. Beim Verdünnen fällt das Hydrat wieder aus.

Das weiße Trihydrat läßt sich in Kalilauge durch Chlor, Brom, Wasserstoffsuperoxyd oder anodische Oxydation zu braunem Kaliumbismutat oxydieren. Obgleich sich der Körper nicht rein darstellen läßt, müssen wir darin fünfwertiges Wismut annehmen.

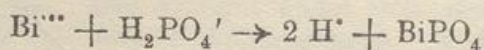
Salpetersäure setzt aus dem Alkalisalz gelbes bis rotes Oxydhydrat in Freiheit, das stark oxydierende Wirkungen zeigt. So wird z. B.  $\text{Mn}^{++}$  schon in der Kälte zu  $\text{MnO}_4'$  oxydiert, aus Salzsäure wird Chlor in Freiheit gesetzt.

2. Ammoniak und Alkalikarbonate fallen weißes basisches Salz von wechselnder Zusammensetzung.

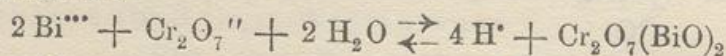
3. Alkalicyanid fällt weißes Hydroxyd.

4. Alkalijodat fällt weißes pulveriges basisches Salz, schwerlöslich in Mineralsäuren, unlöslich in Essigsäure.

5. Alkaliphosphat fällt aus schwach mineralaurer Lösung weißes, pulveriges Phosphat unlöslich in verdünnter Salpetersäure, schwerlöslich in Salzsäure:

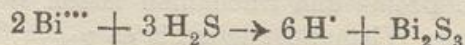


6. Kaliumdichromat fällt gelbes pulveriges Bismutyl-dichromat



löslich in Mineralsäure, unlöslich in Alkalilauge (Unterschied von Blei) Und die lösende Wirkung der entstandenen Wasserstoffionen aufzuheben, fällt man mit einem Überschuß von Dichromat.

7. Schwefelwasserstoff fällt braunes Sulfid:



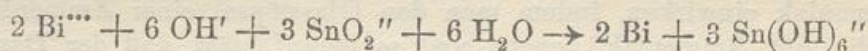
unlöslich in kalter verdünnter Mineralsäure, löslich in heißer konzentrierter Salzsäure und in heißer verdünnter Salpetersäure,



die oxydierend wirkt. In konzentriertem Alkalisulfid löst sich das Sulfid merklich unter Bildung von  $\text{BiS}_2$ -Ionen.

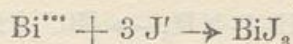
8. Alkalistannit (alkalische Lösung von Stannochlorid). Gemäß seinem stark positiven Abscheidungspotential von ca  $+0.3$  Volt, werden Wismutsalze leicht zu Metall reduziert, und zwar auch noch in alkalischer Lösung, da ja das  $\text{Bi}^{+++}$  keine stabilen komplexen Anionen bildet.

Zur Ausführung der Reaktion gibt man einige Tropfen einer frischbereiteten Lösung von Stannochlorid in einen Überschuß von verdünnter Kalilauge<sup>1)</sup>, wobei eine klare, farblose Lösung von Kaliumstannit  $\text{K}_2\text{SnO}_2$  entsteht. Zu dieser fügt man die möglichst weit neutralisierte Wismutsalzlösung, wobei sofort der schwarze Niederschlag von metallischem Wismut entsteht, ohne daß das weiße  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ , das primär in der alkalischen Lösung entsteht, hierbei sichtbar wird:

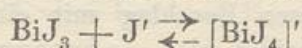


(Unterschied von Arsen, Antimon und Blei.)

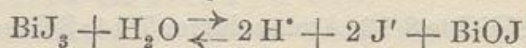
9. Kaliumjodid fällt schwarzes Wismutjodid:



löslich im Überschuß des Fällungsmittels mit gelber bis orange Farbe:



Durch Verdünnen der Lösung mit nicht zu viel Wasser, fällt schwarzes Jodid, welches aber durch mehr Wasser in orange-farbiges, basisches Jodid übergeht:



10. Metallisches Zink fällt aus Wismutlösungen metallisches Wismut:

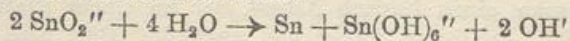


Diese Reduktion geht auch schon leicht mit Titan(3)chlorid.

### Reaktionen auf trockenem Wege.

Wismutsalze färben die nicht leuchtende Flamme fahl grün-weiß. Mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, erhält man ein sprödes Metallkorn, umgeben von einem gelben Beschlag von Wismutoxyd.

<sup>1)</sup> In konzentrierter Lauge ist das Stannition unbeständig und zerfällt rasch in Stannat und metallisches Zinn:

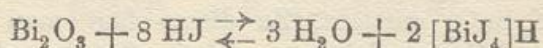


unter Bräunung der Lösung, wodurch Irrtümer entstehen können. Mit verdünnter Lauge, die im Überschuß vorgelegt wird, erhält man leicht klare, farblose Stannitlösungen.

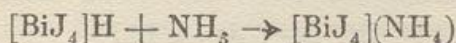


Erhitzt man eine sauerstoffhaltige Wismutverbindung in der oberen Reduktionsflamme (vgl. Seite 40) des Bunsenbrenners, so wird das Wismut zu Metall reduziert, das sich verflüchtigt und in der oberen Oxydationsflamme zu Oxyd verbrennt.

Hält man eine mit Wasser gefüllte, außen glasierte Porzellanschale dicht oberhalb der Oxydationsflamme, so setzt sich an dieselbe das Oxyd in Form einer kaum sichtbaren, schwach gelblichen Schicht an, die durch Behandeln mit Jodwasserstoff<sup>1)</sup> eine morgenrote Farbe annimmt, indem die Wismutjodwasserstoffsäure entsteht.



Haucht man diesen Beschlag an, so verschwindet er und kommt nach dem Verdunsten des Wassers wieder zum Vorschein. Läßt man Ammoniak einwirken, indem man den Glasstöpsel einer Ammoniakflasche mit Ammoniak benetzt und so darauf bläst, daß der Dampf den Beschlag trifft, so wird letzterer schön orangerot gefärbt, infolge der Bildung des Ammoniumsalzes der Wismutjodwasserstoffsäure:

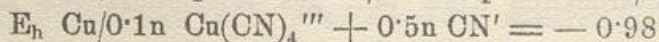


das ebenfalls verhauchbar ist.

Bestreicht man diesen Beschlag mit einer alkalischen Lösung von Zinnchlorür, so scheidet sich schwarzes metallisches Wismut aus.

### Kupfer Cu. At.-Gew. = 63.57

Ordnungszahl 29; Dichte 8.93; Atomvolumen 7.14; Schmelzpunkt 1083°; Siedepunkt 2310°; Wertigkeit 1 und 2; Normalpotential  $\text{Cu}/\text{Cu}'' = 0.34$ .



Das Kupfer findet sich gediegen, regulär holödrisch kristallisierend, als Produkt hydrothormaler Reaktionen. Außerdem finden sich vor allem Sulfide, dann auch Oxyde und Karbonate als typische Kupferminerale: Kupferglanz  $\text{Cu}_2\text{S}$ , rhombisch; Kupferkies  $\text{CuFeS}_2$ , tetragonal; Cuprit (Rotkupfererz)  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; Malachit  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ , monoklin; Kupferlasur  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ , monoklin; Atakamit  $\text{Cu}_2\text{OClOH}$ , rhombisch.

In kleinsten Mengen findet sich das Kupfer sehr allgemein im Erdreich verbreitet, in der Asche von Pflanzen wird es daher oft

<sup>1)</sup> Den zu diesem Versuche nötigen Jodwasserstoff erhält man am einfachsten, indem man einen Bausch Asbest, der an einem Platindraht befestigt ist, mit weingeistiger Jodlösung tränkt und anzündet. Hält man den brennenden Bausch unterhalb der mit Wasser kalt gehaltenen Schale, so bildet sich genügend Jodwasserstoff, um das Wismutoxyd in die rote Jodverbindung überzuführen.