

Fünfwertige Elemente.

593. Diese Familie umfaßt zwei Gruppen, die Stickstoffgruppe, zu der nur das Wismuth gehört, und die Gruppe des Vanadiums, die aus vier seltenen Elementen besteht: Vanadium, Niobium, Neodidym und Tantal; die Verwandtschaft zwischen diesen beiden Gruppen ist enger als in den vorhergehenden Familien.

Wismuth Bi.

Atomgewicht 206,54.

594. Das Wismuth ist ein verhältnismäßig seltenes Element, das hauptsächlich gediegen vorkommt. Es ist rötlich weiß, brüchig und kristallisiert sehr leicht in prächtigen Rhomboedern. Sein spezifisches Gewicht ist 9,8; bei 264° schmilzt, bei 1600° destilliert es. Die Legierungen von Wismuth, Blei und Zinn sind sehr leicht schmelzbar, bei einigen tritt dies unter 100° ein.

Wismuth verändert sich nicht an der Luft; Salzsäure greift es nicht an, jedoch löst es sich leicht in Salpetersäure.

Wismuth ist ein guter Vertreter der Stickstoffgruppe bei den Metallen und ähnelt außerordentlich dem Antimon. Von seinen Stammverwandten unterscheidet es sich durch die Unlöslichkeit seines Sulfids in Schwefelalkalien und die des Hydroxyds $\text{Bi}(\text{OH})_3$ in Basen (vg. 366 und 368). Es bildet zwei Arten von Verbindungen BiR_3 und BiR_5 . In den ersten verhält es sich wie ein Metall, in den zweiten, die viel weniger zahlreich und wichtig sind, wie ein Metalloid.

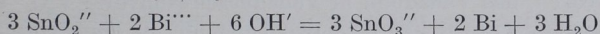
Die Wismuthsalze werden von Wasser hydrolysiert unter Bildung unlöslicher basischer Salze, die sich von einem einwertigen Ion $\text{O}=\text{Bi}$, dem Bismuthyl ableiten. Die Reaktion wird durch die H^+ -Ionen verhindert, und Wismuthsalze lösen sich unverändert in verdünnten Säuren.

Wismuthoxyd Bi_2O_3 entsteht durch Glühen des Nitrates. Es ist ein gelbes, schmelzbares Pulver, das äußerlich PbO gleicht. Seine Bildungswärme beträgt nur 19900 Kalorien, daher läßt es sich leicht durch Kohle reduzieren. Das Hydroxyd $\text{Bi}(\text{OH})_3$ fällt bei Zusatz von Soda zu einem Wismuthsalz gelatinös aus, im Überschuß des Reagens ist es unlöslich.

Wismuthchlorid BiCl_3 ist die einzige bekannte Verbindung des Chlors mit dem Wismuth. Es entsteht durch direkte Vereinigung, ist weiß, kristallinisch, schmilzt bei 225° und siedet bei 447° . Mit wenig Wasser bildet es ein Hydrat $\text{BiCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das viel Wasser unter Bildung eines Oxydchlorids BiOCl zersetzt (vgl. SbCl_3).

Das wichtigste Wismuthsalz ist das Nitrat $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, das durch Auflösung des Metalles in verdünnter Salpetersäure hergestellt wird. Aus der Lösung kristallisiert es in großen triklinen Prismen, die Wasser unter Bildung eines basischen Salzes zersetzt. $\text{O}=\text{Bi}-\text{NO}_3$, basisches Wismuthnitrat, Bismuthum subnitricum, Magisterium Bismuthi. Dieses basische Salz ist ein weißes, in Wasser sehr wenig lösliches Pulver, das in der Medizin verwendet wird.

Die Elektroaffinität des Bi''' -Ions ist wenig ausgesprochen; es läßt sich leicht zu Metall reduzieren, namentlich durch die alkalischen Lösungen von Zinnhydroxydul.



Abkömmlinge des fünfwertigen Wismuths. Läßt man Chlor auf Wismuthoxyd, das in Kalilauge suspendiert ist, einwirken, so entsteht saures Kaliummetabismuthat KHBi_2O_6 , ein braunroter Niederschlag, den verdünnte Salpetersäure unter Bildung von Wismuthpentoxyd Bi_2O_5 zersetzt. Dies ist gleichfalls rotbraun und unlöslich in Säuren. Die Wismuthsäure ist unbekannt.

Das Oxyd Bi_2O_5 zeigt übrigens in nur geringem Grade die Eigenschaften eines Anhydrids. Kochen mit Kali setzt es langsam zu sauren Metabismuthat um.

Eigenschaften des Bi''' -Ions. Wismuthsalze sind nur in saurer Lösung beständig; das Hydroxyd $\text{Bi}(\text{OH})_3$ wird durch Kali oder Ammoniak ausgefällt, der Niederschlag ist im Überschuß des Reagens unlöslich. H_2S fällt Schwefelwismuth Bi_2S_3 , das in Alkalisulfiden unlöslich ist. Lösliche Chromate fällen $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_3$, unlöslich in Kali (Unterschied von PbCrO_4). Mit $\text{SnCl}_2 + \text{NaOH}$ behandelt, geben die Wismuthsalze einen schwarzen Niederschlag von metallischem Wismuth.

Man wiegt das Wismuth als Oxyd; 100 Teile Bi_2O_3 entsprechen 89,74 Teilen Wismuth.

Gruppe des Vanadiums.

595. Die Elemente dieser Familie besitzen einen deutlicheren metallischen Charakter als die richtigen Glieder der Stickstoffgruppe, aber in den Verbindungen des Typus MR^V verhalten sie sich doch wie ein Metalloid. In den niedrigeren Oxydationsstufen sind es wahre Metalle, und das zweiwertige Ion des Vanadiums ist sogar metallischer als der Wasserstoff. Ihre Verwandtschaft zum Sauerstoff ist erheblich, und ihre Oxyde können nur durch die kräftigsten Reduktionsmittel bei sehr hohen Temperaturen völlig reduziert werden. Die Affinität zum Sauerstoff nimmt vom Vanadium zum Tantal ab. In physi-