

festes Wismut kein Sb. Von ca. 30% Bi ab scheidet sich sekundär reines Bi aus.

**Arsen:** Vollständige Mischbarkeit im flüssigen Zustand. Eine einzige primäre Erstarrungskurve, die vom Schmelzpunkt des reinen Bi bis zu dem des As ansteigt. Der eutektische Punkt liegt dicht beim Bi. Durch Erhitzen einer Bi-As-Legierung läßt sich As vollständig entfernen.

**Schwefel** (s. Fig. 5): Das System ist, da  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  beim Schmelzen zum Teil dissoziiert, nur bis 14,5% S untersucht; bis zu dieser Zusammensetzung besteht vollständige Löslichkeit im flüssigen Zustand; keine Löslichkeit von S in festem Bi. Einzige Verbindung:  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ; Eutektikum mit 0,14% S, Schmelzp.  $270^\circ$ . Die Affinität des Bi zu S ist geringer, als die des Cu, Fe und Hg, größer als die des Cd, Sb(?), Sn, Pb und Zn.

**Tellur** (s. Fig. 6): Vollständige Löslichkeit im flüssigen Zustand; eine Verbindung:  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  mit 52,2% Bi, Schmelzp.  $585^\circ$ . Eutektikum Bi- $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  bei ca. 1% Te, Schmelzp.  $264^\circ$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Te bei ca. 86% Te, Schmelzp.  $389^\circ$ . Keine Löslichkeit im festen Zustand.

Kohlenstoff ist praktisch unlöslich. Mit Silicium bildet sich kein Silicid. Mit Alkalimetallen gute Löslichkeit, mehrere Verbindungen.

### Chemische Eigenschaften.

Die beständigsten Verbindungen sind die des dreiwertigen Bi; daneben existieren auch solche, in denen es vier- und fünfwertig auftritt, während die häufig angenommene Existenz von zweiwertigem Bi zweifelhaft ist.

Kristallines Bi bleibt bei gewöhnlicher Temperatur an trockener und feuchter Luft unverändert; beim Erhitzen bilden sich Anlauffarben; es verbrennt erst bei Rotglut zu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Auch Wasserdampf wird erst bei Rotglut zersetzt. Geschmolzenes Bi bedeckt sich mit einer, wahrscheinlich aus einem Gemisch von Bi und  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  bestehenden, grauen Oxidhaut.

Leicht löslich in  $\text{HNO}_3$  (spez. Gew. 1,2,  $65^\circ$ ) und Königswasser, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erst in der Hitze unter  $\text{SO}_2$ -Entwicklung, wird von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kaum angegriffen, von wäßr. HCl nur bei Gegenwart von Sauerstoff und ohne Wasserstoffentwicklung:  $4\text{Bi} + 3\text{O}_2 + 12\text{HCl} = 4\text{BiCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  (vgl. weiter unten  $\text{BiCl}_3$ ).

Reagiert mit trockenem  $\text{SO}_2$ -Gas, auch in der Hitze, nicht. Im Chlorstrom findet lebhaftere Vereinigung zu  $\text{BiCl}_3$  (daneben auch  $\text{BiCl}_2$ ?) statt, wenn das Metall in feiner Verteilung vorliegt. Trockenes HCl-Gas greift auch in der Hitze nur sehr wenig an.

Gegen Cu, Hg, Au und Ag ist Bi elektronegativer und vermag diese daher aus Lösungen, in denen sie sich als Ionen befinden, auszufällen.

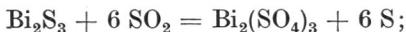
## b) Verbindungen des Wismuts.

### 1) Mit Schwefel.

**Wismuttrisulfid**,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (nat. Wismutglanz, Bismutin, wichtigstes Wismutmineral). Farbe: schwarz- bis bleigrau, kristallisiert rhombisch.

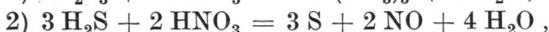
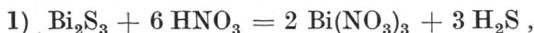
Schmelzp.  $718^{\circ}$ ; schmilzt unter starker Ausdehnung und teilweiser Dissoziation (von ca.  $300^{\circ}$  ab), so daß man beim Umschmelzen stets ein Gemisch von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und met. Bi erhält. Siedepunkt nicht ermittelt.

Fein gemahlenes  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  oxydiert, an der Luft erhitzt, bei beginnender Rotglut unter Aufglühen zu einem hellgrauen Gemisch von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$  unter Abgabe von  $\text{SO}_2$ . Beim Erhitzen im  $\text{SO}_2$ -Strom entsteht ebenfalls Sulfat schon von Temperaturen unterhalb  $300^{\circ}$  ab (Maximum der Sulfatbildung: ca.  $400^{\circ}$  mit 62%):

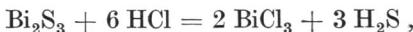


daneben entsteht von ca.  $300^{\circ}$  an in steigendem Maße met. Bi (bei  $800^{\circ}$  87,4%) infolge Dissoziation des  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Bei sehr hohen Temperaturen (elektr. Ofen) ist die Dissoziation vollständig.

In verd.  $\text{HNO}_3$  schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von S leicht löslich:



HCl wirkt in der Wärme in allen Konzentrationen (bis 1 : 16  $\text{H}_2\text{O}$ ) nach

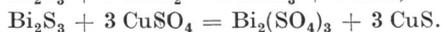


doch muß zur Erzielung gleicher Umsetzungsgeschwindigkeit um so höher erhitzt werden, je verdünnter die Säure ist. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzt beim Erwärmen unter  $\text{SO}_2$ -Entwicklung:



Alkalihydroxyd- und Ammonsalzlösungen wirken nicht ein; auch Cyanide sind in wässriger Lösung ohne Einfluß. In konz.  $\text{K}_2\text{S}$ -Lösung in der Kälte leicht löslich, in  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung erst beim Erhitzen in stärkerem Maße.

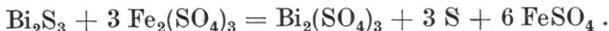
Mit Lösungen von Cu-Verbindungen findet in der Hitze Umsetzung statt:



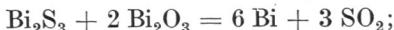
Durch Ferrisalzlösungen erfolgt, schon in der Kälte beginnend, vollständige Auflösung unter S-Abscheidung:



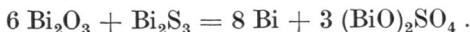
und



Eine Reaktion mit  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  unter Abscheidung von met. Bi findet leicht und bei verhältnismäßig niedriger Temperatur statt:



doch ist die erforderliche Temperatur schon so hoch, daß gleichzeitige Wiederoxydation des erzeugten Metalles erfolgt, wenn nicht in reduzierender bzw. neutraler Atmosphäre ( $\text{CO}_2$ ) oder unter einer Salzdecke gearbeitet wird; daneben entsteht wenig bas. Sulfat:



Ausbeute an met. Bi: ca. 90% der theoretischen.

Mit den Sulfiden anderer Metalle entstehen sog. Sulfobismutite, zu denen auch einige in der Natur vorkommende Mineralien gehören.

Durch längeres Schmelzen mit KCN erfolgt vollständige Umwandlung in Bi.

## 2. Mit Sauerstoff.

2a. **Wismut(tri)oxyd**,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (nat. Wismutocker, Bismut, s. d.).

Farbe hellgelb, wird beim Erhitzen vorübergehend orange gelb und rotbraun (Umwandlung in eine andere Modifikation bei ca.  $685^\circ$ ).

Schmelzp.  $817^\circ$  ( $860^\circ$ ). Sublimiert bei  $1010^\circ$ . Erleidet bei  $1750^\circ$  noch keine Zersetzung. Spez. Gew. 8,28 ( $25^\circ$ ) bis 8,9 (geschmolzen).

Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom findet bei  $300^\circ$  nur zu ca.  $\frac{1}{3}$  Reduktion statt, der Rest des Sauerstoffes wird erst bei bedeutend höherer Temperatur und schwer vollständig entzogen. Die Reduktion durch CO beginnt bereits bei  $200^\circ$  und erreicht bald 100%; außerdem reduzieren leicht: C,  $\text{CH}_4$ , KCN (beim Schmelzen), trockenes  $\text{NH}_3$ . Beim Schmelzen mit S entsteht zum Teil  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , beim Erhitzen im  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom ein Bi-reicheres Produkt (bzw. ein Gemenge von 2 Bi und 1  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ). Im Chlorstrom bildet sich neben wenig Oxychlorid  $\text{BiCl}_3$ . In Berührung mit Wasser unverändert. Leicht löslich in konz. Säuren zu den entsprechenden  $\text{Bi}^{+++}$ -Verbindungen. In verdünnten Säuren entstehen daneben unlösliche Oxysalze, z. B. nach  $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2 \text{HCl} = 2 \text{BiOCl} + \text{H}_2\text{O}$ .

In Alkalilaugen auch beim Kochen kaum löslich. Beim Erhitzen im  $\text{SO}_2$ -Strom entsteht bei beginnender Rotglut ein schwarzes Pulver, das neben Sulfat wahrscheinlich auch metallisches Bi enthält und bei längerem Erhitzen bei heller Rotglut ein weißes kristallines Produkt,  $4\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_2$ , ergibt.

Verhalten gegenüber  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  vgl. oben unter  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

Porzellan wird von schmelzendem  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  angegriffen (Bildung eines Silikates?).

Al,  $\text{Cr}^{+++}$  und  $\text{Fe}^{+++}$  werden durch  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  aus ihren Lösungen als Hydroxyde gefällt, nicht aber Cu, Zn,  $\text{Fe}^{++}$ , Ni, Co, Mn und Pb (ältere Angabe).

2b. **Wismuthydroxyd**,  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Gegen Luft sehr unbeständig, geht unter Wasserabgabe schon bei 100 bis  $105^\circ$  in gelbweißes  $\text{BiOOH}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , über. In Säuren löslich; durch  $\text{H}_2\text{S}$  schon bei  $140^\circ$  in  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  übergeführt. Durch wäßr.  $\text{NH}_3$  nicht verändert; durch Alkalilösungen beim Kochen in  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  übergeführt.

Andere Oxyde, wie das noch sehr problematische Oxydul,  $\text{BiO}$ , das Tetroxyd,  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ , und das Pentoxyd,  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ , spielen keine oder nur eine sehr untergeordnete Rolle; letzteres geht schon bei  $250^\circ$  in  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ , dieses bei  $305^\circ$  in  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  über.

## e) Salze des Wismuts.

Die meisten Bi-Salze sind zwar in Wasser löslich, doch werden sie in Berührung mit diesem sofort hydrolysiert, und zwar mit steigendem Wasserzusatz in zunehmendem Maße; sie bilden dann in Wasser nicht oder sehr schwer lösliche basische (Oxy-) Salze, die in den betreffenden Säuren mehr oder weniger leicht löslich sind. Man kann die Bi-Salze daher nur in stark