

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**, Bi_2O_3 (nat. Wismutocker, Bismut, s. d.).

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

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

Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom findet bei 300° 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° und erreicht bald 100%; außerdem reduzieren leicht: C, CH_4 , KCN (beim Schmelzen), trockenes NH_3 . Beim Schmelzen mit S entsteht zum Teil Bi_2S_3 , beim Erhitzen im H_2S -Strom ein Bi-reicheres Produkt (bzw. ein Gemenge von 2 Bi und 1 Bi_2S_3). Im Chlorstrom bildet sich neben wenig Oxychlorid BiCl_3 . In Berührung mit Wasser unverändert. Leicht löslich in konz. Säuren zu den entsprechenden 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 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 Bi_2S_3 vgl. oben unter Bi_2S_3 .

Porzellan wird von schmelzendem Bi_2O_3 angegriffen (Bildung eines Silikates?).

Al, Cr^{+++} und Fe^{+++} werden durch Bi_2O_3 aus ihren Lösungen als Hydroxyde gefällt, nicht aber Cu, Zn, Fe^{++} , Ni, Co, Mn und Pb (ältere Angabe).

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

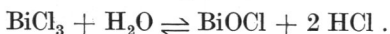
Gegen Luft sehr unbeständig, geht unter Wasserabgabe schon bei 100 bis 105° in gelbweißes BiOOH , $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, über. In Säuren löslich; durch H_2S schon bei 140° in Bi_2S_3 übergeführt. Durch wäßr. NH_3 nicht verändert; durch Alkalilösungen beim Kochen in Bi_2O_3 übergeführt.

Andere Oxyde, wie das noch sehr problematische Oxydul, BiO , das Tetroxyd, Bi_2O_4 , und das Pentoxyd, Bi_2O_5 , spielen keine oder nur eine sehr untergeordnete Rolle; letzteres geht schon bei 250° in Bi_2O_4 , dieses bei 305° in Bi_2O_3 über.

c) 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

sauren Lösungen in Lösung halten, andererseits ist es möglich, sie aus solchen durch Verdünnen mit Wasser fast quantitativ auszufällen, z. B.:



Ausfällung des Bi aus seinen Lösungen kann auch durch den elektrischen Strom und elektronegativerer Metalle, wie Mg, Zn, Cd, Sn, Fe und Pb, erfolgen. Ferner durch H_2S als Bi_2S_3 , durch Alkali- und Erdalkalicarbonate und durch Hydroxyde als Hydroxyd bzw. bas. Salz.

1. Wismuttrichlorid, BiCl_3 .

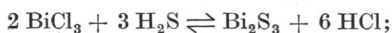
Farbe schneeweiß (gelbe Farbe rührt von Verunreinigungen). Schmelzpt. $232,5^\circ$. Siedep.: 447° , verdampft ohne Dissoziation.

Schmilzt zu einer klaren Flüssigkeit, aus der durch Elektrolyse kein Regulus, sondern nur eine schwarze Suspension von metallischem Bi in BiCl_3 gewonnen wird.

Sehr hygroskopisch. Beim längeren Erhitzen an der Luft auf 120° entsteht BiOCl , mit Schwefel BiSCl . Mit SO_2 keine Wirkung. Im H_2S -Strom erhält man bei mäßiger Temperatur BiSCl , in Rotglut Bi_2S_3 .

Durch Wasser sehr stark hydrolysiert (s. oben), so daß es in der Kälte fast quantitativ ausgefällt werden kann; doch nimmt die hydrolytische Spaltung mit steigender Temperatur ab.

Infolge der Löslichkeit von BiOCl in konz. HCl und der Bildung komplexer wasserlöslicher Doppelsalze von BiCl_3 mit Alkalichloriden und NH_4Cl verhindern solche Zusätze die Ausfällung von unlöslichem BiOCl . Na_2SO_4 hat keinen Einfluß. Durch konz. H_2SO_4 wird BiCl_3 in Sulfat verwandelt. Beim Einleiten von H_2S in eine salzsaure BiCl_3 -Lösung erfolgt vollständige Fällung bis zu einer Konzentration von 14% HCl nach



von ca. 16,4% HCl ab tritt überhaupt keine Fällung mehr ein.

2. Wismutoxychlorid, BiOCl .

Weißes amorphes Pulver, wenn durch Hydrolyse von BiCl_3 entstanden; lichtempfindlich. Färbt sich beim Erhitzen gelb unter teilweiser Zersetzung in Bi_2O_3 und BiCl_3 . Schmilzt bei heller Rotglut unter Abgabe von BiCl_3 -Dämpfen. Die Zersetzung erfolgt nach:



Wird durch Erhitzen im H_2 -Strom zu Bi reduziert:

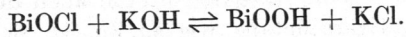


Da (u. a. auch nach Maßgabe der Bildungswärmen) die Alkali- und Erdalkalimetalle größere Affinität zu Cl_2 besitzen als Bi, so ist eine Zerlegung von BiOCl durch deren Oxyde oder Karbonate, also z. B. durch Kalkstein, möglich:



d. h. man kann durch Erhitzen von BiOCl mit einem Alkali- oder Erdalkalikonat oder -oxyd und einem Reduktionsmittel met. Bi erzeugen.

Unlöslich in H_2O , auch in der Hitze, löslich in konz. HCl und HNO_3 (unverändert?), schwerer löslich in H_2SO_4 unter Bildung von Sulfat. Durch verd. KOH nicht angegriffen, durch heiße konz. KOH -Lösung unter Abscheidung von Bi_2O_3 bzw. Bi-Hydroxyd zersetzt:

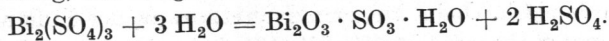


Durch Schmelzen mit KCN vollständig reduziert.

Andere Chlorverbindungen spielen keine Rolle, doch entstehen mit Alkalichlorid- und NH_4Cl -Lösungen wasserlösliche Doppelsalze (s. oben).

3. Wismutsulfat, $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$.

Farbe weiß; kristallin. Ziemlich luftbeständig. Beginn der Zersetzung beim Erhitzen im Luftstrom auf 570° ; unter SO_3 -Abgabe bildet sich zunächst $5 \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4 (\text{SO}_3)_3$, oberhalb 870° zerfällt es weiter in Bi_2O_3 und SO_3 . Mit Wasser bilden sich zunächst lockere pulverförmige Hydrate verschiedener Zusammensetzung, bei längerer Einwirkung entsteht ein basisches Sulfat:



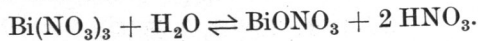
Starkes Erhitzen im H_2 - und NH_3 -Strom führt zur Reduktion zu Metall. Beim Zusammenschmelzen mit S im geschlossenen Tiegel entsteht Bi_2S_3 bzw. ein Gemenge des Sulfides mit met. Bi.

In konz. H_2SO_4 löslich; aus der Lösung kristallisieren je nach Temperatur und Konzentration saure oder basische Sulfate aus. Die sauren Sulfate gehen beim Erhitzen auf 170° in normales Sulfat über; sie sind in verdünnter Säure in der Kälte löslich (Trennung von PbSO_4), Erwärmen der Lösung auf 60° verursacht deren Wiederausscheidung.

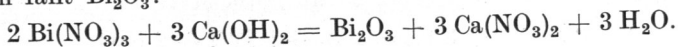
4. Wismutnitrat, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

Farblos, kristallisiert triklin.

Geht schon beim Trocknen unter Abspaltung von H_2O und HNO_3 in bas. Salz über. Auch beim Erhitzen entweicht von 30° ab HNO_3 , bei 75° zerfällt es in eine Flüssigkeit und $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, der Rest des Kristallwassers entweicht bei 150° . Durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zum Teil zu bas. Nitrat zersetzt, und zwar mit steigender Wassermenge in zunehmendem Maße. In verd. HNO_3 mit 8,3% freies N_2O_5 ohne Zersetzung löslich, bei weiterer Verdünnung Trübung. Beim Erhitzen der Lösung Ausscheidung von bas. Salz, das sich beim Abkühlen wieder löst:



Kalkmilch fällt Bi_2O_3 :



5. Wismutsilikate (nat. Eulytin, $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ u. a.).

Über Eigenschaften der natürlichen Silikate ist nichts bekannt. Durch Zusammenschmelzen von Bi_2O_3 und SiO_2 in verschiedenen Verhältnissen zwischen 800 und 1000° erzeugte Silikate lassen sich durch CO und H_2 zu Metall und SiO_2 reduzieren; sie sind löslich in HCl und HNO_3 unter Abscheidung von SiO_2 .