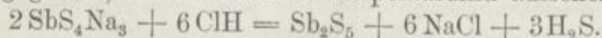


die Zusammensetzung Sb_2S_3 und bildet ein rothbraunes, lockeres und weiches Pulver, welches sich in Salzsäure und Alkalien weit leichter löst, als die krystallisirte Form. Aus letzterer erhält man die rothbraune Modification auch beim Schmelzen und Eingiessen der Schmelze in Wasser. Sie hat das spec. Gew. 4.15. Durch Schmelzen für sich und langsames Erstarrenlassen geht sie wieder in die krystallinische Form über.

Bei Fällung einer SbCl_3 -Lösung in nicht allzu starker Salzsäure erhält man einen orangeröthen Niederschlag von Sb_2S_3 . Umgekehrt wird Sb_2S_3 durch starke Salzsäure unter Entwicklung von H_2S (der gar keinen freien Wasserstoff enthält) wieder aufgelöst.

Sb_2S_3 verhält sich wie ein Säureanhydrid, indem es sich mit Metallsulfiden zu Thioantimoniten verbindet (ganz wie das Schwefelarsen). Die Salze der Alkalien z. B. SbS_3Na_3 , sind in Wasser löslich, und fällt auf Säurezusatz das Sulfid wieder aus ihrer Lösung aus; die Thioantimonite vieler Schwermetalle finden sich als Antimonerze vor. Das Rothspiessglanzerz hat die Zusammensetzung eines Antimonoxysulfids $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$; die Verbindung entsteht beim Ueberleiten von Wasserdampf über glühendes Sb_2S_3 und dient als rothe Farbe.

Antimonpentasulfid, Sb_2S_5 . Kocht man Sb_2S_3 , S_2 , 3 NaOH. zusammen mit Wasser, so krystallisirt aus der filtrirten Lösung das sog. Schlipp e'sche Salz oder Natriumthioantimoniat, $\text{SbS}_4\text{Na}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ in grossen, schwach gelb gefärbten Tetraedern, die bei 15° in 3 Theilen Wasser löslich sind, aber durch Alkohol aus der Lösung gefällt werden; an der Luft zersetzen sie sich langsam. Die Lösung dieses Thioantimoniat (1 Theil) im sechsfachen Gewichte Wasser wird unter Umrühren langsam in eine gut gekühlte Mischung von 0.33 Schwefelsäure in 10 Wasser eingegossen, wobei sich Antimonpentasulfid ausscheidet:



Oder: man fällt eine weinsaure Lösung von SbCl_5 mit H_2S . Der „Goldschwefel“, wie man das Pentasulfid auch nennt, bildet ein orangeröthes Pulver, das sich leicht in wässrigen Alkalien und deren Sulfiden auflöst. Bei Luftabschluss erhitzt, zerfällt das Antimonpentasulfid ($\text{Sb}_2\text{S}_5 = \text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{S}_2$); ebenso löst es sich in Salzsäure zu Trichlorid auf ($\text{Sb}_2\text{S}_5 + 6\text{ClH} = 2\text{SbCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S} + 2\text{S}$).

Der früher zu Heilzwecken sehr viel benutzte Goldschwefel dient jetzt hauptsächlich noch zum Rothfärben des vulcanisirten Kautschuks.

15. Wismuth.

Bi = 208.9.

Das Wismuth (Bismuthum) ist seit dem 15. Jahrhundert bekannt, wo es wegen seiner Eigenschaften neben Zinn und Blei gestellt wurde. Seiner ganzen Beschaffenheit und seinem chemischen Verhalten nach gehört das spröde, die Wärme nur sehr mässig leitende Element noch in die Gruppe des P_4 , As_4 und Sb_4 , der es auch durch seine Stellung im periodischen System zugewiesen wird. Jedoch tritt für das

stark glänzende, sich leicht mit anderen Metallen legirende Wismuth das metallische Verhalten noch mehr in den Vordergrund, wie für Arsen und Antimon. Das Wismuthoxyd Bi_2O_3 besitzt ausgesprochen basischen Charakter, obwohl in den Salzen die metalloide Seite des Elements mitunter zur Geltung kommt, so in der Zerlegbarkeit des Chlorids BiCl_3 durch Wasser; das Wismuthpentoxyd Bi_2O_5 ist ein nur sehr schwach säurebildendes Oxyd und gibt mit den Alkalien recht unbeständige Salze, nähert sich in seinen Eigenschaften dagegen schon den Metallperoxyden, namentlich dem Bleiperoxyd.

Das Wismuth ist ein in der Natur nicht reichlich vorhandenes Element; das gediegene rhomboedrische Wismuth mit 90—99.9 Proc. Metall ist das einzige Mineral, aus welchem das metallische Wismuth in grösserem, freilich begrenztem Maasse gewonnen wird, hauptsächlich in Sachsen. Von geringerer Bedeutung sind Wismuthoker Bi_2O_3 , Wismuthglanz Bi_2S_3 u. s. f.; ferner Hüttenproducte.

Früher wurde das Wismuth durch „Absaigerung“ gereinigt, indem man es durch Schmelzen in geneigten Röhren von seinen Beimengungen trennte. Neuerdings pflegt man vortheilhafter auf den sächsischen Blaufarbenwerken die Wismutherze zu rösten und sie dann unter Zusatz von Kohle (zur Reduction), Eisen (zur Entschwefelung) und Schlacke (zur Aufnahme der Gangart) zu schmelzen. Man erhält hierbei eine obere Schicht von wenig Eisen, Kobalt, Nickel, Blei, Silber, mit Schwefel und mit Arsen, welche zugleich mit der aufschwimmenden Schlacke erstarrt, während die untere Schicht von specifisch schwerem, leicht schmelzbarem metallischen Wismuth noch flüssig bleibt und abgelassen werden kann. Durch nochmaliges vorsichtiges Umschmelzen auf einer geneigten Eisenplatte wird das rohe Wismuth von dem Rest der obigen Verunreinigungen befreit und fliesst fast rein in vorgestellte eiserne Formen, wo es erstarrt. Die vollständige Reinigung geschieht entweder durch Oxydation der Beimengungen vermittelst Schmelzen mit Salpeter, mit Soda und Kaliumchlorat und dgl., oder auf nassem Wege, indem man die salpetersaure Lösung des Wismuths mit Wasser fällt, und das $\text{BiO}(\text{NO}_3)$ durch Kohle reducirt. Jahresproduction ca. 25—30000 kg.

Das reine Wismuth ist ein stark glänzendes, röthlich weisses und in der Kälte sehr sprödes Metall, von Antimon sich namentlich durch seinen röthlichen Schein auszeichnend. Das spec. Gew. des rhomboedrischen Wismuths ist 9.8; der Schmelzpunkt liegt bei 268° ; Verflüchtigung findet erst gegen 1600° statt und kann man das Wismuth in einer Wasserstoffatmosphäre destilliren. Lässt man eine grössere Menge geschmolzenen Wismuths (spec. Gew. 10.05 bei 270°) theilweise erstarren, was wie beim Wasser unter beträchtlicher Volumvergrösserung erfolgt, und durchsticht die festgewordene Decke, so dass der flüssige Kern ausfliesst, dann erhält man grosse würfelförmliche stumpfe Rhomboëder, die sich mit einer äusserst dünnen bunten Oxydationsschichte überziehen. Wismuth leitet die Wärme schlechter als alle eigentlichen „Metalle“.

Von Salzsäure wird es nicht gelöst, von Schwefelsäure erst beim Erwärmen in Wismuthsulfat, von Salpetersäure schon in der Kälte mit Leichtigkeit in Wismuthnitrat umgewandelt.

Wismuth dient zur Darstellung leichtflüssiger Legirungen (sog. Rose'sches Metall, Wood'sches Metall), pharmaceutischer Präparate (des Magisterium Bismuthi); auch reine Wismuthsalze wirken mitunter giftig.

Eine Verbindung des Wismuths mit Wasserstoff hat nicht erhalten werden können, wie überhaupt Elemente mit vorwiegend metallischem Charakter keine flüchtigen Wasserstoffverbindungen zu liefern vermögen.

Sauerstoffverbindungen des Wismuths.

Eingehender untersucht sind das basische Wismuthoxyd Bi_2O_3 und das säureanhydridartige Wismuthpentoxyd Bi_2O_5 ; auch über ein Wismuthtetraoxyd Bi_2O_4 oder Bi_4O_8 (s. u.) liegen Angaben vor.

Wismuthtrioxyd, Bi_2O_3 oder Bi_4O_6 .

Wird in der Natur als gelbgraues Pulver oder in derben Massen (Wismuthocker) vorgefunden und künstlich durch Erhitzen des Carbonats, Nitrats oder Hydroxyds erhalten. Auch das Metall lässt sich durch Erhitzen an der Luft in Oxyd überführen, welches bei Rothglut zu einer braunen Flüssigkeit geschmolzen ist. Es zeigt Dimorphismus und erscheint somit dem As_4O_6 und Sb_4O_6 vollkommen analog: durch Fällen einer Wismuthlösung mit Kalihydrat in der Wärme erhält man es in mikroskopischen Nadeln, durch Schmelzen mit Kalihydrat in rhombischen Prismen vom spec. Gew. 8.30 bei 25° ; aus einer salpetersauren Wismuthnitratlösung wurde Wismuthoxyd jedoch auch nach successiver Einwirkung von Cyankalium und von Kalilauge in regulären Formen, dunkelgrauen Tetraedern, vom spec. Gew. 8.82 bei 25° beobachtet, die sich beim Erhitzen in die rhombische Form umwandeln.

Wismuthoxydhydrat scheidet sich beim Zusatz einer Wismuthnitratlösung zu Kali- oder Natronlauge als weisser Niederschlag aus, der bei 100° getrocknet die Formel $\text{BiO} \cdot \text{OH}$ hat. Erhitzt man die alkalische Lösung, in welcher das Hydrat ausgefällt wurde, bis zum Sieden, so geht es in glänzende Nadelchen von Bi_2O_3 über. Weder das Wismuthoxyd noch das Oxydhydrat vermögen mit Basen Salze zu bilden, da sie selbst bereits ausschliesslich basische Eigenschaften besitzen: mit Säuren geben sie dagegen Salze, zu welchen auch die Halogenverbindungen (s. u.) zu rechnen sind.

Wismuthpentoxyd, Bi_2O_5 .

Durch fortgesetzte Oxydation von Wismuthoxydhydrat, welches man in nicht allzu concentrirter Kalilauge suspendirt hat, vermitteltst Chlorgas lässt sich sämtliches Wismuth in die Oxydationsstufe der Wismuthsäure überführen; man erhält ein rothbraunes Product, welches aus einem Gemenge von BiO_3K mit Bi_2O_5 besteht, dem sich jedoch das Kali nur schwierig entziehen lässt. Durch wiederholtes Auswaschen mit kalter verdünnter Salpetersäure (1 : 9 Wasser), sodann mit Wasser, und schliessliches Trocknen erhält man als nahezu kalifreies (mit 1 Procent Kali), leberbraunes, wasserfreies Pulver das Pentoxyd oder Wis-

muthsäureanhydrid, Bi_2O_5 . Zu demselben gelangt man auch bei der Oxydation des Oxyds mit Wasserstoffsperoxyd in Gegenwart von Alkalien. Ein normales Hydrat scheint nicht zu existiren. Beim Kochen mit Kalilauge wird Bi_2O_5 fast ganz in ein unlösliches Kalisalz von der Formel $\text{BiO}_3\text{K} \cdot \text{BiO}_3\text{H}$ umgewandelt. Wie sich hier aus alledem ergibt, hat selbst das Pentoxyd des Wismuths die Eigenschaften eines Säureanhydrids nur noch in sehr geringem Grade. Gelbbraunes Bi_2O_4 oder Bi_4O_8 , das sogenannte Wismuthtetraoxyd, entsteht aus dem Pentoxyd, wenn man dasselbe auf $150-200^\circ$ erhitzt, während die Sauerstoffabspaltung bei 300° bis zum Trioxyd fortschreitet.

Halogenverbindungen des Wismuths.

Diese Substanzen, vom Typus BiR_3 , lassen sich als Salze des Wismuthoxyds Bi_2O_3 mit den Halogenwasserstoffsäuren auffassen; sie entstehen aus demselben durch Säuren, oder werden durch directe Vereinigung ihrer Bestandtheile dargestellt.

Wismuthtrifluorid, BiF_3 . Beim Eindampfen von Bi_2O_3 mit wässriger F_2H und Erhitzen des zerfliesslichen Rückstandes ($\text{BiF}_3 \cdot 3\text{F}_2\text{H}$) bis kein F_2H mehr entweicht, bleibt ein krystallinisches graues Pulver BiF_3 , welches auch gegen kochendes Wasser beständig ist. Mit viel Wasser gibt das zerfliessliche Salz ein Oxyfluorid, BiOF_2 .

Wismuthtrichlorid, BiCl_3 , wird durch Destillation einer concentrirten salzsauren Lösung des Oxyds ($\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{ClH} = 2\text{BiCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$) oder durch Erwärmen von Wismuth in einem Chlorstrom gewonnen. Krystallinisch. Schmp. 227° ; Siedep. 447° . Versetzt man seine syrupartige Lösung in sehr wenig Wasser mit einer grösseren Wassermenge, so erhält man einen blendend weissen, krystallinischen Niederschlag von Wismuthoxychlorid BiOCl , welches sich nicht in Wasser, wohl aber in Säuren wieder auflöst.

Wismuthtribromid, BiBr_3 . Schmp. ca. 215° . Siedep. 453° . Sublimirt zu flachen goldgelben Krystallen. Durch Wasser entsteht weisses BiOBr .

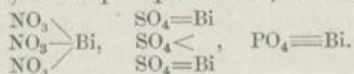
Wismuthtrijodid, BiI_3 . Schwarze metallglänzende Tafeln. Smp. 439° . Siedendes Wasser gibt rothes BiOI .

Salze des Wismuthoxyds mit Oxysäuren.

Wie man das Wismuthtrichlorid als chlorwasserstoffsäures Salz des Wismuthoxyds auffassen und demnach theoretisch von drei Chlorwasserstoffmoleculen mittelst Ersatz des Wasserstoffs durch ein Wismuth-

atom Bi ableiten kann: $\begin{array}{c} \text{Cl}-\text{H} \\ \text{Cl}-\text{H} \dots \dots \text{Cl} \\ \text{Cl}-\text{H} \end{array} \text{Bi}$, lassen sich in ganz der-

selben Weise Wismuthsalze auch von den Oxysäuren, z. B. der Salpetersäure, Schwefelsäure, Orthophosphorsäure, ableiten:



Man kann sogar, wenn man von der noch unbekannten Moleculargrösse absieht, das sogenannte Wismuthtetraoxyd $(\text{Bi}_2\text{O}_4)_n$ als ein dem

phosphorsauren Salze analoges Salz auffassen, $(\text{BiO}_4 \equiv \text{Bi})_n$, indem man dasselbe theoretisch von einer freilich nicht bekannten Orthowismuthsäure $(\text{BiO}_4\text{H}_3)_n$ ableitet.

Wie die neutralen Wismuthsalze von einem normalen Trihydroxyd $\text{Bi}(\text{OH})_3$ beim Ersatz der drei Hydroxylgruppen durch Säureradiale sich ableiten, erhält man basische Salze durch Ersatz von weniger (OH) .

Wismuthtrinitrat, $(\text{NO}_3)_3\text{Bi} + 5\text{H}_2\text{O}$. Beim Auflösen des Oxyds oder des Metalls in Salpetersäure und Eindampfen der Lösung in grossen, durchsichtigen Prismen. Wie das Chlorid BiCl_3 , durch viel Wasser in Oxychlorid, BiOCl , umgewandelt wird, erhält man aus dem Trinitrat mit sehr viel Wasser einen anfänglich amorphen, dann schuppigkrystallinischen Niederschlag von basischem Wismuthnitrat, $(\text{NO}_3)\text{BiO}$, das bei fortgesetzter Behandlung mit Wasser in ein noch säureärmeres Salz $\text{NO}_3 \cdot \text{BiO} + \text{BiO} \cdot \text{OH}$ (Magisterium Bismuthi) übergeht; letzteres dient als Heilmittel gegen Dysenterie, aber auch als Schminke.

Wismuthtrisulfat, $(\text{SO}_4)_3\text{Bi}_2$. Aus Wismuthoxyd und mässig concentrirter Schwefelsäure in langen, seidenglänzenden Nadeln, die hygroscopisch sind und von sehr viel Wasser in basisches Salz und Schwefelsäure zerlegt werden: $(\text{SO}_4)_3\text{Bi}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{SO}_4)\text{Bi}_2\text{O}_2 + 2\text{SO}_4\text{H}_2$.

Wismuthorthophosphat, PO_4Bi und Wismutharseniat, AsO_4Bi , weisse in Wasser nicht lösliche Niederschläge. Ein basisches Wismuthcarbonat $2\text{CO}_3(\text{BiO})_2 + \text{H}_2\text{O}$, mit Ammoniumcarbonat erhalten, gibt beim Glühen Bi_2O_3 .

Wismuthsulfid, Bi_2S_3 .

Findet sich in rhombischen Krystallen als grauweisser Wismuthglanz, specif. Gew. 6.4 und lässt sich aus seinen Componenten durch Zusammenschmelzen oder starkes Zusammendrücken darstellen; dieselbe Substanz entsteht beim Fällen einer Wismuthlösung mit H_2S als schwarzbrauner Niederschlag, welcher als basisches Sulfid sich im Gegensatz zu As_2S_3 und Sb_2S_3 weder in Schwefelammonium, noch in Alkalien auflöst; hiervon wird in der analytischen Chemie Gebrauch gemacht. Erhitzt man das auf nassem Wege erhaltene Bi_2S_3 mit einer Lösung von Alkalisulfid auf 200° , so geht es in die krystallisirte Form über.

Allgemeines über die Elemente der Stickstoffgruppe.

Für die Elemente der Stickstoffgruppe beobachtet man mit aufsteigendem Atomgewicht dieselben schrittweisen Aenderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie in den Gruppen der Halogene und des Sauerstoffs. Im allgemeinen sind der Stickstoff und seine Analogen weniger elektronegativer als die Glieder der beiden ersten Gruppen, und besonders für die Elemente mit hohem Atomgewicht, Antimon und Wismuth, tritt basenbildender, metallischer Charakter bereits ganz deutlich zu Tage.

	Atomge- wichte	Spec. Gewicht	Schmelz- punkt	Siedepunkt unter gew. Druck	Färbung
Stickstoff	14.04	0.885 (flüssig, 194°)	—	— 194.4°	farblos
Phosphor	31.03	gew. 1.83; rhomboedr. 2.34	+ 44.4°	+ 278°	gelb
Arsen	75.1	rhomboedr. 5.727	nur unter Druck	ca. 450°	stahlgrau, glänzend
Antimon	119.9	rhomboedr. 6.8	+ 430°	gegen 1300°	weiss, silberglänz.
Wismuth	208.9	rhomboedr. 9.83	+ 268°	gegen 1600°	röthlich weiss

Von den fünf Gliedern der Gruppe zeigen namentlich Phosphor, Arsen und Antimon unter einander die grösste Aehnlichkeit. Ihnen gegenüber nimmt wiederum das erste Glied, der Stickstoff, durch sein weit stärkeres elektronegatives Verhalten eine Sonderstellung ein. Andererseits gehört das Wismuth schon nahezu ganz zu den metallischen, basenbildenden Grundstoffen und besitzt auch völlig das Aussehen eines Metalles, obwohl es von diesen durch einzelne seiner Eigenschaften, z. B. seine Sprödigkeit, noch abweicht.

Das Wismuth ausgenommen vereinigen sich diese Elemente mit Wasserstoff zu Hydriden vom Typus RH_3 : NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 ; die erste dieser Substanzen, das Ammoniak NH_3 , ist die beständigste, während sich SbH_3 äusserst zersetzlich zeigt. NH_3 vereinigt sich mit Säurehydraten zu den ziemlich beständigen Ammoniumsalzen, die Salze des PH_3 sind leicht zerlegbar, AsH_3 sowie SbH_3 bilden keine Salze.

Für den Stickstoff erhält man mit den Halogenen nur auf indirectem Wege sehr explosive Verbindungen; leicht treten dagegen die anderen Glieder der Gruppe mit Fluor, Chlor, Brom und Jod zu beständigeren Producten zusammen. In diesen letzteren erscheinen die Elementaratome je nach Umständen drei- oder fünfwerthig; so kennt man PFl_3 und PFl_5 , PCl_3 und PCl_5 etc. Wasser zersetzt die meisten dieser Substanzen.

Mit Sauerstoff bilden der Stickstoff und die übrigen Elemente Oxydreihe, die von R_2O (wie Stickoxydul, N_2O) bis zu R_2O_5 (wie Salpetersäureanhydrid N_2O_5) aufsteigen, aber nicht durchweg vollständig sind. Salzbildende Eigenschaften haben namentlich die Oxyde R_2O_3 und R_2O_5 , sowie deren Hydrate. Diese letzteren spalten leicht Wasser ab: statt des normalen Hydrats NO_5H_5 kennt man nur die Salpetersäure NO_3H , statt desjenigen PO_5H_5 nur die sogenannte normale Phosphorsäure PO_4H_3 — und auch diese liefert unschwer unter weiterem Wasseraustritt Pyrophosphorsäure $P_2O_7H_4$ und Metaphosphorsäure PO_3H . Von dem Hydrat $N(OH)_3$ leitet sich durch Wasseraustritt salpetrige Säure, resp. deren Salze ab. Das Oxyd Bi_2O_3 des Wismuths und sein Hydrat zeigen bereits ausschliesslich basisches Verhalten.

Gegen Wasserstoff scheinen die Elemente constant „dreiwerthig“ zu sein, in ihren anderen Verbindungen zeigen sie dagegen einen schon bei den einfachsten chemischen Processen hervortretenden Wechsel der Werthigkeit, wobei indessen die Tendenz zur Aeusserung der Fünfwerthigkeit, entsprechend der Stellung in Gruppe V des periodischen Systems, in der Regel hervortritt.