

VII.

Ueber einige Eigenschaften des salzigfauren Wismuths und über einen Versuch, das quantitative Verhältniß seiner Bestandtheile zu bestimmen.

Die wahre gefättigte Verbindung der salzigten Säure mit dem Wismuthkalk kann bisher als beynahe völlig unbekannt angesehen werden: denn alle Handbücher der Chemie haben die Meinung, daß der Wismuthkalk nur sehr schwer und in geringer Menge von der salzigten Säure aufgelöset werde, und ein kleinspreßsigtes an der Luft zerfließliches, durch Wasser leicht zerlegbares Salz liefre. Einer andern Verbindung bemerkter Stoffe erwähnen sie nicht. — Freylich läßt sich in überflüssiger Säure etwas Wismuthkalk, oder vielmehr genau gefättigter salzigfaurer Wismuth auflösen, und kristallisirt sich durch Hülfe viel freyer anhängenden Säure; allein keinesweges ist dieses die eigentliche vollkommne Verbindung des Wismuthkalks mit der salzigten Säure; sondern nur die, die ich jetzt nach ihrer Bereitungsart, Eigenschaften und Bestandtheilen zu beschreiben veruchen will, kann Anspruch auf jenen Nahmen machen. —

Schon im 2ten Stük des 5ten Bandes des Journals der Pharmacie von Hrn. Prof. Trommsdorf, Seite 81 — 84. theilte ich einige Erfahrungen, den salzigfauren Wismuth betreffend, mit. Ich gab bey Erzählung jener Erfahrungen, die hauptsächlich darinn bestunden, das der durch salzigfaures Kali mit einer wohlgefättigten Auflösung des Wismuths in Salpetersäure entstandene Niederschlag, durch mehr hinzugesetztes salzigfaures Kali wieder auflöslich wurde — zu erkennen, das dieser entstandene Niederschlag salzigfaurer Wismuthkalk und die eigentliche vollkommene Verbindung jener beyden Stoffe sey. — Mehrere Versuche und auch die jezt zu erzählenden, bestätigten diese Meynung,

Um diese Verbindung oder salzigfauren Wismuth rein zu erhalten, so verfuhr ich wie folget: eine Unze Wismuthmetall wurde in 3 Unzen konzentrirter Salpetersäure mit 2 Unzen destillirten Wasser verdünnt, in der Kälte aufgelöset. Nach beynahe vollendeter Auflösung fieng die Flüssigkeit an trübe zu werden. — Jezt filtrirte ich sie und verdünnte sie noch mit einigen Unzen Wasser, doch so, das durch Hinzumischen des 3ten Theils Wassers zu einer kleinen Portion der Wismuthauflösung, noch kein Niederschlag entstand. Auf dem Filtro blieben beynahe 15 Gran Schwefel, der aus dem Wismuthmetall abgeschieden worden, aufser 3II Wismuthmetall, zurück. Obige dermassen verdünnte Auflösung des Wismuthsalpeters, wurde nun durch eine

konzentrirte Auflösung des reinsten falzigtsauren
 Kali zerlegt, wozu ohngefähr 3 Drachmen erforder-
 lich waren. Der auf diese Art entstandene,
 wohlausgefufste und getrocknete Niederschlag wog
 eine Unze. Aus der abgelaufenen Flüssigkeit
 wurde noch durch Verdünnung mit genugsamen
 destillirten Wasser 2 Drachmen wohlgetrockneter
 Niederschlag gefällt. Nach den damit angestell-
 ten Versuchen schien dieser Niederschlag ebenfalls
 falzigtsaurer Wismuth mit sehr wenig Wismuth-
 kalk vermengt zu seyn. — Wenn man den fal-
 zigtsauren Wismuth rein und unvermengt von
 bloßem Wismuthkalk haben will, so muß man
 — wie aus der kaum gemachten Beschreibung er-
 hellet — Sorge tragen, daß die Auflösungen des
 Wismuthsalpeters und des falzigtsauren Kali nicht
 zu verdünnt zu einander gemischt werden; weil
 sonst durch das überflüssig dabey zugegebene Wasser
 eine Portion bloßer Wismuthkalk gefällt, und
 der falzigtsaure Wismuth damit verunreinigt
 wird. Am sichersten geht man zu Werke, wenn
 man beyde Salze in und mit so viel Wasser ver-
 dünnt und auflöst, als sie nur eben zur Auflö-
 sung nöthig haben. — —

Als ich den frisch niedergefallenen falzigts-
 sauren Wismuthkalk mit einer Portion der Flüs-
 sigkeit, aus welcher er gefällt worden war, ver-
 dünnte, und nun ferner falzigtsaures Kali hinzu-
 setzte, so lösete sich das Ganze wieder wasser-
 helle auf, wodurch die Erfahrung, deren ich in
 jenem oben angeführten Trommsdorffischen Jour-
 nal der Pharmacie erwähnte, sich bestätigte.

Als ich etwas des ausgeföhsten und getrockneten falzigtsauren Wismuths mit der Auflösung des falzigtsauren Kali behandelte, so wurde nicht das mindeste wieder aufgelöst: allein wenn etwas von der abfiltrirten Flüssigkeit wieder hinzukam, so löfete sich das Ganze wieder auf. — Aus dieser letztern Erscheinung scheint unwiderlegbar zu folgen, daß der entstandene falzigtsaure Wismuth durch häufigeres, durch den vermehrten Zufaz des falzigtsauren Kali entstandenes Königswasser, wieder auflöslich gemacht worden ist und wird.

Um mich aber vorläufig gewiß zu überzeugen, daß der auf oben beschriebene Art entstandene Niederschlag eine wirkliche Verbindung von falziger Säure und Wismuthkalke sey, so verfuhr ich folgendermaßen: Ich liefs 30 Gran wohlgetrockneten falzigtsauren Wismuth mit 60 Gran reinen kohlenstoffsauren Kali mehrere Stunden sieden. Wohlausgeföhst und getrocknet wog der Rückstand 27 Gran und hatte eine blaulichröthliche Farbe angenommen. — Die abfiltrirten Laugen sättigte ich mit reinem destillirten Essig, und um die falzige Säure abzufondern und mich von ihrer Gegenwart zu überzeugen; so sezte ich nun, bis keine Trübung mehr entstand, eine Auflösung von salpetersaurem Silberkalke hinzu. Der dadurch entstandene ausgeföhste Niederschlag wog 15 Gran. — — Bewiesen war hierdurch die Gegenwart der falzigen Säure, wiewohl nur in geringer Menge: nun wollte ich auch durch
andere

andere Versuche mich überzeugen, daß ich wirklich salzigtsauren Wismuthkalk bereitet habe.

Als ich 20 Gran dieses Kalks dem Glühfeuer einige Stunden aussetzte, so stiegen 2 Gran kristallinischglänzend in die Höhe, das zurückgebliebene war in eine glimmerartigglänzende kristallinische etwas aufgeschwollene Materie verwandelt. — Um zu sehen, ob sich nicht bey stärkerm Feuer mehr davon auftreiben lasse, so setzte ich abermals dieselbe Menge dieser Materie, aber einem stärkern Feuergrade einige Stunden aus, wobey das Glas, worin sie befindlich, weich geworden war. Sie lieferte ebenfalls nur 2 Gran dichten glänzenden Sublimat, und am Boden eine schöne glimmerartige Materie, die an den Orten, wo sie mit dem Glase in Berührung gewesen, schön pürschblüthfarben, und zum Theil an das Glas gebakken war. — — Um zu sehen, wie viel sich salzigtsaurer Wismuth durch das Feuer verflüchtigen liefse, so behandelte ich 10 Gran davon in einem Tiegel in der Weißglüehitze, die durch einen guten Windofen entstund: hierdurch verflüchtigte sich genau 5 Gran, und der Rückstand war gelber Wismuthkalk mit noch etwas unzerlegten, strahligten, salzigtsauren Wismuthkalke.

Um das Verhalten des reinen durch Wasser gefällten Wismuthkalks mit dem salzigtsauren Wismuthkalke vergleichen zu können; so behandelte ich in einem und demselben Tiegel, in 2

verschiedenen Gläsern, 10 Gran von jeden gedachter Materien eine Stunde in einer starken Rothglühchitze. Der Wismuthkalk fieng an zusammen zu schmelzen, als der salzigtsaure Wismuthkalk zu sublimiren anfieng. Nach beendigter Behandlung im Feuer, fand ich so viel wie sonst von letztern in die Höhe getrieben, und der Rückstand sahe glimmerartig glänzend, kristallinisch aus; während dem der erstere zu einem braungelben Glase geschmolzen war. —

Durch diese Versuche, und besonders durch diesen letztern, in meiner Ueberzeugung von der Gewisheit, das dieser behandelte Stoff salzigtsaurer Wismuthkalk sey, bestärkt, wollte ich nun auch sehen, wie sich gedachtes Produkt verhielt, wenn es einem stärkern Feuer, als dem bisherigen, ausgesetzt würde. —

In kaum gedachter Absicht setzte ich 50 Gran salzigtsauren Wismuthkalk in einem starken Retörtchen von grünem Glase, im Tiegelbade, dem Weißglühfeuer des Doppelbalgs 30 Minuten lang, von dem Anfang der Glühung an, aus. — Es stieg häufig salzigtsaurer Wismuthkalk in die Höhe, und entwich bey Verstärkung des Feuers als ein Dampf, der die Flammen der Kohlen vortreflich ultramarinblau färbte. Nach der Herausnahme der Retorte aus dem Tiegel, fand ich die Kugel der Retorte ganz zusammen geflossen, ja die Glasmasse schien mir ganz flüssig gewesen zu seyn, und dennoch hatte sich noch eine Portion

tion falzigtsaurer Wismuthkalk in die Glasmasse eingeschlossen, unzerlegt erhalten; da doch sonst der bloße Wismuthkalk so leicht sich mit der Glasmasse vereinigt. Gedachter, in die Glasmasse eingeschlossener, falzigtsaurer Wismuthkalk war noch krystallinisch, glänzend, zerreiblich und weißlicht gelb. — —

Da mir wegen des Umstandes, daß die Retorte zusammengeschmolzen war, dieser letzte Versuch nicht vollkommen Gnüge leistete; so beschloß ich, denselben unter veränderten Umständen zu wiederholen.

50 Gran falzigtsauren Wismuth that ich in einen kleinen heffischen Tiegel, brachte ihn vor die Esse, und bedekte ihn noch mit einem größern. So zugerüstet übergab ich ihn der Einwirkung einer halbstündigen, durch den Doppelbalg verursachten Weißglüehitze. — Beyde Tiegel waren hierdurch auf die untergelegten Ziegelstücken angeschmolzen. Am Boden des Tiegelchens war sehr wenig gelbe glasartige Materie, an den Seiten des Tiegelchens aber war sie röthlichbraun von glasartiger Beschaffenheit, seitwärts gehalten ins violblaue schillernd. — Auch bey diesem Versuche wurden die Flammen schön ultramarinblau gefärbt. Die Materie schien in dem Tiegel gleichsam aufgewallet zu haben.

Aus den Erscheinungen bey diesen Glühungsversuchen scheint sich zu ergeben: daß ein Theil

des falzigfauren Wismuthkalkes bey starkem Feuer ohngefähr beynahe die Hälfte in die Höhe steigt oder sich verflüchtiget; daß der Rückstand wahrscheinlich ärmer an Säure geworden, sich durch die Einwirkung des Feuers in eine kristallinischglänzende Materie verwandelt, welche eine grössere Feuerbeständigkeit besitzt, und nur durch anhaltende Weisglühheizze zersezt wird, indem sich die Säure verflüchtiget, und der zurückbleibende Wismuthkalk in einen glasartigen Zustand übergeht. — —

Da ich mich zu überzeugen wünschte, ob sich der falzigfaure Wismuthkalk durch Zusatz von Kohle leicht zerlegen und zu Metall herstellen lasse, so stellte ich folgenden Versuch an: Ich vermengte 30 Gran gedachter Materie mit 20 Gran Kohle, und behandelte das Gemenge in Weisglühfeuer vor dem Doppelgebläse 50 Minuten: allein ohne scheinbaren Erfolg; denn ich konnte nicht die mindeste Reduktion wahrnehmen. Aber als ich nun das 4fache der Masse, verpraseltes Kochsalz zufügte, und das Ganze während 15 Minuten dünne fließen liess, so fand ich nach dem Erkalten 1 Korn von 6 Gran Wismuthmetall abgefondert. — Während dem Glühen mit der Kohle entwich ebenfalls eine ziemliche Menge von dem falzigfauren Wismuthe, der die Flammen schön blau färbte.

Um mich zu überzeugen, was etwa auf Rechnung des Kristallwassers, welches unser Produkt

dukt enthalten könnte, zu bringen sey, so durchglühete ich 100 Gran desselben wohlgetrockneten in einem Tiegelchen sehr schnell: die Masse packte dadurch zusammen, sahe bläulich durchscheinend aus, und hatte keinen völligen Gran, welcher zum Theil an den Gefäßen hängen geblieben war, verloren.

Als ich nun auf keine Weise mehr zweifelte, daß der durch Zerlegung einer gesättigten Auflösung von salpeterfauren Wismuth, durch eine eben so beschaffene Auflösung von salzigfauren Kali erhaltene Niederschlag, vollkommener salzigfaurer Wismuthkalk sey, so beschloß ich, nun auch zu versuchen, das quantitative Verhältniß seiner Bestandtheile zu bestimmen, und dazu schien mir folgendes Verfahren am zweckmäßigsten zu seyn. —

100 Gran salzigfauren Wismuthkalk ließ ich mit eben so viel chemisch reinem kohlenstofffauren Kali und 2 Unzen destillirtem Wasser 8 Stunden anhaltend sieden, während dem das verschiedenemal fast zur Trockne eingedickte Gemenge durch frisch zugefetztes Wasser wieder aufgelöst und verdünnt wurde. Hierauf laugte ich alles salzigte durch reines Wasser hinreichend aus, und sammelte die Laugen auf das genaueste. Letztere wurden nun — um das frey noch zugegene Kali abzufondern und unwirksam zu machen — mit chemisch reiner Salpetersäure gesättiget, und endlich durch salpeterfaure Silberauf-

löfung die dabey befindliche falzige Säure abge-
 fondert. — Der dadurch erhaltene Niederschlag
 wog getroknet, und in einem genau gewogenen
 Gläschen zum Hornsilber zusammengeschmolzen,
 genau 50 Gran. — Der von der Auslaugung zu-
 rückgebliebene Wismuthkalk wog wohlgetroknet
 93 Gran. Mit Säuren braufete er nicht sehr
 merklich auf: welches eine geringe Anziehungs-
 kraft des Wismuthkalks zur Kohlenstoffäure an-
 zudeuten scheint. In mäfsig starkem Rothglühe-
 feuer schmelzte dieser Kalk sehr leicht zu einem
 gelblichten Wismuthglafe zusammen. — Um zu
 sehen, wie viel falzigfaures Kali bey obiger
 Operation eigentlich entstanden gewesen sey: so
 zerlegte ich 50 Gran chemisch reines falzigfaures
 Kali (Sal digestivum) mit salpeterfaurer Silber-
 auflöfung zum Hornsilber. Ich erhielt davon 93
 Gran glühend geflossenes Hornsilber. Der Be-
 rechnung zufolge waren also dort $26\frac{2}{3}$ Gran
 falzigfaures Kali gebildet gewesen, und diese hat-
 ten 50 Gran Hornsilber gebildet. Da nach mei-
 nen in diesem Hefte befindlichen Versuchen 100
 Gran Hornsilber $11\frac{1}{2}$ Gran der konzentriertesten
 falzigen Säure enthalten, so enthalten also 50
 Gran desselben $5\frac{3}{4}$ Gran der konzentriertesten fal-
 zigen Säure; und diese sind der Gehalt von
 100 Gran falzigfauren Wismuthkalks; welches
 also halb so viel als in falzigfauren Silber (Horn-
 silber) beträgt. — —

Bey dieser Gelegenheit kann ich auch nicht
 umhin, bemerklich zu machen, das sich hier
 durch

durch Vergleichung leicht finden läßt, daß die Angabe, als wenn das Hornsilber 0,25 konzentrierter falziger Säure enthalte, falsch ist, wenn man annimmt, daß 100 Theile falzigsaures Kali 0,32 gedachter Säure besitzzen; denn wenn 50 Theile kaum bemerkten Salzes 93 Gran Hornsilber bilden, welche nach der alten Angabe $23\frac{1}{4}$ der konzentriertesten falzigen Säure enthalten, so folgt daraus, daß 100 Theile falzigsaures Kali 0,465 jener Säure enthalten müssen, welches natürlich $14\frac{1}{2}$ Theil auf 100 Theile gedachten Salzes mehr ausmacht, als die Angabe besagt. Nimmt man aber die 0,32 als den Gehalt der falzigen Säure im Digestivsalze als wahr an, so folgt daraus, daß der Gehalt an falziger Säure in 100 Theilen Hornsilber nur zwischen 0,16 und 0,17 betragen; welcher Gehalt an Säure aber sowohl bey dem Hornsilber als Digestivsalze, nach dem schon in diesem Hefte vorgetragenen, über die Bestandtheile des Hornsilbers, noch unrichtig ist; wovon der des Digestivsalzes noch zu bestimmen seyn wird; welches nun, nachdem wir die Bestandtheile des Hornsilbers genauer kennen, leichter mit einiger Zuverlässigkeit geschehen kann.