

so ist die dadurch erhaltene Fällung des Schwefelbleies rothbraun, wird indessen nach einiger Zeit schwarz.

XXI. Wismuth.

Bestimmung des Wismuths und des Wismuthoxyds. — Das beste Fällungsmittel des Wismuthoxyds aus seiner Auflösung ist kohlen-saures Ammoniak, welches, im Uebermaafs zur Auflösung gesetzt, das Wismuthoxyd vollständig niederschlägt; es ist hierbei ganz gleich, ob das Wismuth in einer klaren, verdünnten, sauren Auflösung, oder in einer solchen, die durch Verdünnung mit Wasser milchicht geworden, enthalten ist. Im Anfange löst das kohlen-saure Ammoniak sehr viel Wismuthoxyd auf; wenn aber das Ganze einige Stunden an einem warmen Orte gestanden hat, so hat sich alles Wismuthoxyd abgesondert, und die abfiltrirte Flüssigkeit enthält nur unwägbar Spuren davon aufgelöst.

Der Niederschlag läßt sich gut aussüßen; er wird nach dem Trocknen im Porcellantiegel geglüht, wodurch er seine weiße Farbe verliert und gelb wird; wenn die Hitze der Spirituslampe nicht zu stark ist, so schmilzt er nicht. Das Filtrum reinigt man so viel wie möglich vom Niederschlage, und verbrennt es für sich allein zu Asche.

Kohlen-saures Kali und reines Kali schlagen das Wismuthoxyd eben so vollständig wie das kohlen-saure Ammoniak nieder; der Niederschlag enthält indessen immer Spuren von Kali, wenn er auch noch so gut ausgesüßt wird. Kohlen-saures Natron fällt aber das Wismuthoxyd nicht so vollständig wie kohlen-saures Ammoniak und kohlen-saures Kali.

Wenn Wismuthoxyd quantitativ durch kohlen-saures Ammoniak niedergeschlagen werden soll, so muß durchaus die Auflösung ganz frei von Chlorwasserstoffsäure sein. Ist dies nicht der Fall, so wird das Oxyd zwar auch vollständig gefällt, aber der Niederschlag enthält

dann Chlorwismuth, das durch keinen Ueberschuß des Fällungsmittels, selbst wenn man auch kohlen-saures Kali angewandt hat, vollständig zersetzt werden kann. Wenn ein solcher Niederschlag nach dem Trocknen geglüht wird, so sublimirt sich Chlorwismuth, und es bleibt Wismuthoxyd zurück, das aber noch Chlorwismuth enthält.

Bei quantitativen Analysen darf man daher das Wismuth, Wismuthlegirungen oder Wismuthoxyd nur in Salpetersäure und nicht in Königswasser auflösen. Will man Wismuthoxyd quantitativ bestimmen, wenn die Auflösung Chlorwasserstoffsäure enthält, so muß man es als Schwefelwismuth niederschlagen. Man braucht dann nur zu der Auflösung Ammoniak und Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu setzen; es fällt Schwefelwismuth nieder, welches man nach dem Aussüßen noch feucht mit dem Filtrum vom Trichter nimmt und mit Salpetersäure übergießt. Das Schwefelwismuth wird hiervon schon in der Kälte angegriffen; man digerirt es indessen bei einer mäßigen Wärme so lange, bis der ausgeschiedene Schwefel von ganz gelber Farbe ist, setzt aber die Digestion nicht zu lange fort. Darauf filtrirt man die Auflösung, süßt den Schwefel mit Wasser, das mit Salpetersäure sauer gemacht worden ist, aus, und schlägt das Wismuthoxyd durch kohlen-saures Ammoniak nieder.

Das Wismuth im metallischen Zustande wird in seinen Verbindungen in Salpetersäure aufgelöst. In der Auflösung ist Wismuthoxyd enthalten, dessen Menge man bestimmt, und daraus die des Metalls berechnet.

10, 780.
Trennung des Wismuthoxyds vom Bleioxyd.
— Um Wismuthoxyd von Bleioxyd zu trennen, setzt man zu der Auflösung beider Schwefelsäure im Ueberschuß, und dampft die Flüssigkeit so lange ab, bis die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure anfängt, sich zu verflüchtigen. Hierauf setzt man Wasser hinzu, wodurch das schwefelsaure Wismuthoxyd vollkommen klar aufgelöst wird, wenn noch überschüssige Schwefelsäure in gehöriger

ger Menge vorhanden ist. Das schwefelsaure Bleioxyd bleibt ungelöst zurück, es wird abfiltrirt und mit Wasser ausgesüßt, zu welchem etwas Schwefelsäure gesetzt worden ist; darauf trocknet und glüht man es. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird das Wismuthoxyd durch kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen.

Diese Methode, Wismuthoxyd von Bleioxyd zu trennen, giebt kein außerordentlich genaues Resultat, weil das schwefelsaure Bleioxyd nicht ganz unauflöslich in Wasser und in sauren Auflösungen ist; doch löst Schwefelsäure weit weniger davon auf, als andre Säuren.

Auch hat diese Methode, nach A. Stromeyer, noch das Unangenehme, dafs, wenn man nicht schnell arbeitet, sich aus der ziemlich verdünnten Auflösung eine Menge schwefelsaures Wismuthoxyd in kleinen Krystallen absetzt.

Da das Wismuthoxyd vollkommen durch kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen wird, wenn man die Auflösung mit einem Uebermaafs desselben versetzt und einige Zeit damit stehen läßt, so kann eine Methode, die man vorgeschlagen hat (*Annales de Chimie*, T. XXXVI, p. 332.), um Wismuthoxyd vom Bleioxyd auf die Weise zu trennen, dafs man das Wismuthoxyd in einem Uebermaafs von kohlensaurem Ammoniak auflöst und vom ungelöst zurückbleibenden kohlensauren Bleioxyde abfiltrirt, keine genaue Resultate geben.

A. Stromeyer (Poggendorff's Annal., B. XXVI, S. 553.) hat eine gute Methode vorgeschlagen, um Wismuth vom Blei, oder die Oxyde beider Metalle von einander zu scheiden. Man löst die Metalle oder die Oxyde derselben in Salpetersäure auf; versetzt die Auflösung mit einem Ueberschuß einer Auflösung von Kali oder Natron, erhitzt sie, und erhält sie einige Zeit im Sieden. Das Wismuthoxyd fällt anfangs als weißes, säurefreies Hydrat nieder, wird aber während des Kochens gelb, indem es, wie das Kupferoxydhydrat, dadurch sein Wasser verliert.

Das Bleioxyd wird durch das Alkali aufgelöst, und kann aus der vom Wismuthoxyd abfiltrirten Flüssigkeit abgetrennt werden, indem man dieselbe mit Essigsäure sättigt und durch die Auflösung eines oxalsauren Alkali's das Bleioxyd als oxalsaures Bleioxyd niederschlägt.

Es ist hierbei nöthig, dafs in der salpetersauren Auflösung beider Oxyde keine Chlorwasserstoffsäure enthalten sei, indem auch durch reines Kali das Chlorwismuth nicht vollständig zersetzt wird.

Trennung des Wismuthoxyds vom Cadmiumoxyd. — Eine genaue Methode, Cadmiumoxyd vom Wismuthoxyd zu trennen, ist noch nicht bekannt. — Man könnte sich des Ammoniaks zur Scheidung beider bedienen, welches das Cadmiumoxyd leicht auflöst, das Wismuthoxyd hingegen nicht.

Trennung des Wismuthoxyds von den Oxyden des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, den Erden und den Alkalien. — Wismuthoxyd wird durch Schwefelwasserstoffgas von allen andern Oxyden, die aus einer sauren Auflösung durch dasselbe nicht gefällt werden, getrennt. Die saure Auflösung des Wismuthoxyds mufs indessen verdünnt werden, wenn durch Schwefelwasserstoffgas daraus Schwefelwismuth niedergeschlagen werden soll. Da aber durch Verdünnung mit Wasser die Wismuthoxydauflösungen milchicht werden, so mufs man vorher Essigsäure zu der Auflösung setzen, wodurch die Trübung der Flüssigkeit vermieden wird, wenn man sie mit Wasser verdünnt. Ist dies geschehen, so wird Schwefelwasserstoffgas hindurch geleitet. Das gefällte Schwefelwismuth zersetzt man durch Salpetersäure auf die Weise, wie es oben angegeben ist, und fällt dann aus der salpetersauren Auflösung das Oxyd durch kohlensaures Ammoniak.

Auf diese Weise trennt man vom Wismuthoxyde die Oxyde des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, so wie die Erden und Alkalien. Aus der

vom Schwefelwismuth abfiltrirten Flüssigkeit werden die Substanzen, die mit dem Wismuthoxyde verbunden waren, geschieden. Wenn diese indessen durch kohlen-saures Ammoniak nicht fällbar sind, wie die feuerbeständigen Alkalien, so braucht man zur Trennung nicht Schwefelwasserstoffgas anzuwenden, sondern sie können schon durch eine Auflösung von kohlen-saurem Ammoniak vom Wismuthoxyde getrennt werden.

XXII. Uran.

Bestimmung des Uranoxyds. — Das Uranoxyd wird aus seinen Auflösungen durch Ammoniak vollständig niedergeschlagen. Der Niederschlag ist gelb und enthält außer Uranoxyd noch Ammoniak und Wasser. Man darf ihn nicht mit reinem Wasser auswaschen, weil er mit demselben nach und nach durch's Filtrum geht, und eine gelbliche Milch bildet. Dies kann nur dadurch vermieden werden, daß man zum Auswaschen eine verdünnte Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak anwendet; indessen ganz vollkommen wird dies auch hierdurch nicht gebindert. Nach dem Aussüßen wird der Niederschlag getrocknet und geglüht. Durchs Glühen wird er in Uranoxydul verwandelt, während er Wasser, Ammoniak und Sauerstoff verliert. Aus dem Gewichte des Oxyduls berechnet man die Menge des Oxyds.

Ist in einer Auflösung, aus welcher Uranoxyd niedergeschlagen werden soll, eine bedeutende Menge einer Erde enthalten, so fällt, nach Arfvedson's Versuchen, durch Ammoniak zugleich mit dem Uranoxyde viel von der Erde nieder, selbst wenn diese in andern Auflösungen nicht durch Ammoniak gefällt wird, wie Baryterde und Kalkerde. In Verbindung hiermit wird das Uranoxyd beim Glühen nicht in Oxydul verwandelt. Man muß dann diese Verbindung vor dem Glühen in Chlorwasserstoffsäure auflösen, die Auflösung mit Ammoniak