

ANNALES  
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE · SKŁODOWSKA  
LUBLIN—POLONIA

VOL. V, 3.

SECTIO AA

1950

Z Zakładu Chemii Nieorganicznej U. M. C. S. w Lublinie  
Kierownik: Prof. dr Włodzimierz Hubicki

Włodzimierz HUBICKI i Michalina DĄBKOWSKA

**Przyczynki do poznania nadchloranu bizmutylu**

**Приложение к познанию  $\text{BiOClO}_4$**

**The contributions to the knowledge on  $\text{BiOClO}_4$**

Jedynymi bodaj solami wizualnie niehydrolizującymi, dającymi reakcje analityczne na  $\text{Bi}^{+++}$  są nadchloran bizmutu i nadchloran bizmutylu. O solach tych w literaturze znaleziono między innymi następujące dane.

Nadchloran bizmutu krystalizuje z pięcioma drobinami wody; uzyskać go można, jak na to wskazuje praca Fichtera i Jenny'a (1) przez powolne rozpuszczanie małych ilości  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  w 70%  $\text{HClO}_4$ . Sporządzanie tego preparatu jest niebezpieczne ze względu na odparowywanie wysoko stężonych roztworów kwasu nadchlorowego, które może prowadzić do gwałtownej eksplozji.

Pomiary przewodnictwa roztworów  $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$  dokonane przez D. F. Smitha (2) wskazują, że w roztworach tych zachodzi daleko idący rozkład hydrolytyczny nadchloranu bizmutu na nadchloran bizmutylu. Przez samo ogrzewanie w próżni roztworu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  w 70%  $\text{HClO}_4$  wytrącają się sześciobocznie płytki optycznie czynne (ujemne)  $\text{BiOClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  rozpuszczalne bez zmetnienia w wodzie. Sól tę można również otrzymać przez rozpuszczenie  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  w rozcieńczonym kwasie nadchlorowym.

Nadchloran bizmutylu znany jest jako sól bezwodna, względnie jedno- lub dwuwodna. W literaturze chemicznej panuje rozbieżność poglądów co do rozpuszczalności tej soli. Muir (3) twierdzi, że bez-

wodny  $\text{BiOClO}_4$  jest solą w wodzie nierozpuszczalną, gdy natomiast Fichter i Jenny (1) twierdzą, że jest w wodzie dobrze rozpuszczalną. Należy podkreślić, mimo ostrej krytyki Fichtera i Jenny'a pracy Muira, że autorzy ci otrzymali nadchloran bizmutyłu odmiennymi sposobami. Muir otrzymał nadchloran bizmutyłu przez rozpuszczanie bizmutu metalicznego w wodnym roztworze kwasu nadchlorowego w postaci białej bezkształtnej masy. Fichter i Jenny, jak wspomniano, otrzymali go w postaci krystalicznej przez rozpuszczanie  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  w rozcieńczonym kwasie nadchlorowym.

Tematem tej pracy było stwierdzenie, po czyjej stronie leży słuszość w sprawie ewentualnej rozpuszczalności nadchloranu bizmutyłu w wodzie, jego analiza termiczna, oraz zbadanie reakcji zachodzących między roztworami tej soli a roztworami o niektórych anionach np.:  $\text{PO}_4^{3-}$ ;  $\text{CNS}^-$ ;  $\text{Br}^-$ ;  $\text{J}^-$ ;  $\text{NO}_3^-$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ;  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  i  $\text{Cl}^-$ .

Jako preparatu wyjściowego do uzyskania nadchloranu bizmutyłu użyto  $\text{HClO}_4$  Mercka (p. a. 20%, c. wł. 1,12) oraz  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  sporządzonego w sposób następujący: Bizmut techniczny niewiadomego pochodzenia rozpuszczono w stężonym  $\text{HNO}_3$  ch. cz. produkcji krajowej, roztwór zagęszczano i trzykrotnie krystalizowano. Otrzymany pięciowodny azotan bizmutu rozpuszczono w wodzie zakwaszonej kwasem azotowym i tak przyrządzony roztwór wkraplano wśród ciągłego mieszania do wodnego roztworu amoniaku, który otrzymano uprzednio przez rozpuszczenie gazowego  $\text{NH}_3$  w wodzie destylowanej. Wytrącony biały osad wodorotlenku bizmutu przemywano na sączku wodą destylowaną aż do zniknięcia reakcji na  $\text{NH}_3$ . Osad suszono w suszarce w temperaturze 80–90°C.

Ten sposób postępowania w pierwszej swojej części wraz ze wspomnianą trójkrotną krystalizacją  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  miał na celu usunięcie ewentualnych metali towarzyszących bizmutowi, takich jak Fe, Pb, Zn, Cu itp.; natomiast drugi etap a więc strącenie nadmiarem  $\text{NH}_3$  miał prowadzić do usunięcia takich metali towarzyszących jak As, Sb, które w postaci odpowiednich uwodnionych tlenków rozpuszczalnych w amoniaku mogły znajdować się w wytrąconym wodorotlenku bizmutu. Wodorotlenek taki zawiera zawsze zanieczyszczenia w postaci zasadowych soli bizmutu. W temperaturze 105°C przechodzi w  $\text{BiOOH}$ .

75 g  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  zadano 120 ml 20%  $\text{HClO}_4$  tzn. ilością o  $1/10$  mniejszą niż tego wymaga stosunek stoichiometryczny dla powstania nadchloranu bizmutyłu. Przy odparowywaniu do  $2/3$  objętości początkowej

otrzymano gęstą białą zawiesinę, która oziębianą do temperatury pokojowej skrzepla na krystaliczną breję. Zadano ją 600 ml wody gorącej dla rozpuszczenia powstałego nadchloranu bizmutylu. Ciężar pozostałości na sączku odpowiadał mniej więcej zastosowanemu nadmiarowi  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ . Przesącz odparowano do ca 60 cm, z roztworu tego po ostygnięciu wytrącił się biały krystaliczny osad, skupiający się w białe płatkowate agregaty. Otrzymane kryształy są bardzo hygroskopijne i dzięki temu niemożliwe prawie do zdjęcia z sączka. Osad rozpuszczano ponownie w wodzie, a otrzymany roztwór podzielono na dwie części.

Jedną z nich odparowano nad palnikiem bunsenowskim do suchości, ogrzewając suchą już substancję przez pewien czas w temperaturze  $280^\circ\text{C}$ . Stwierdzono, że otrzymana substancja wybitnie żółkła i była nierozpuszczalną w wodzie.

Drugą część roztworu zagęszczono i z niego po oziębieniu wykryształizowały srebrzysto-białe płatki substancji dobrze rozpuszczonej w wodzie.

Analiza chemiczna otrzymanej substancji przez ogrzewanie do  $280^\circ\text{C}$  wykazała, że ma się do czynienia w tym wypadku z produktem rozkładu  $\text{BiOClO}_4$ , mianowicie z  $\text{BiOCl}$ .

Sprawa jednak komplikuje się o tyle, że przy kilkukrotnych zdawałoby się w sposób identyczny przeprowadzanych syntezach otrzymano dwukrotnie preparat nierozpuszczalny w wodzie, odpowiadający zawartością Bi nadchloranowi bizmutylu. Natomiast próby rozpuszczania bizmutu w kwasie nadchlorowym dały wynik odmienny od wyniku Muira, mianowicie sól rozpuszczalną.

Bizmut w kwasie nadchlorowym rozpuszcza się tylko w obecności czynników utleniających np.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; w naszym wypadku wody utlenionej nie dodawano, proces roztwarzania trwał prawie rok a czynnikiem utleniającym był tlen powietrza.

Stoimy zatem przed zagadką, czy Muir miał rację, czy też Fichter i Jenny. Prace na ten temat są prowadzone w dalszym ciągu w naszym Zakładzie i jak dotychczasowe spostrzeżenia wykazują rozpuszczalnymi w wodzie są te preparaty  $\text{BiOClO}_4$ , które zawierają pewną małą ilość kwasu nadchlorowego. Między innymi dowodem tego byłoby to, że wytrząsanie roztworu nadchloranu bizmutylu z chloroformem powoduje wytrącenie się białego osadu, a jak wiadomo kwas nadchlorowy rozpuszcza się stosunkowo dobrze w chloroformie.

W dalszym etapie badań stwierdzono, że nadchloran bizmutylu wykazuje reakcje analityczne jonu bizmutylowego bowiem

- a) z roztworu NaCl strąca biały osad  $\text{BiOCl}$ ,
- b) z roztworu KBr strąca kremowy osad  $\text{BiOBr}$ ,
- c) z roztworu KJ strąca żółto-różowy względnie czerwony osad  $\text{BiOJ}$ ,
- d) z roztworu  $\text{NaCNS}$  strąca się lekko żółty osad a roztwór macierzysty barwi się na różowo,
- e) z roztworu  $\text{NaCH}_3\text{CO}_2$  strąca biały osad  $\text{BiOCH}_3\text{CO}_2$ .

Białe osady strąca on również z roztworów  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  i KCN.

Z roztworu 0,1 n  $\text{NaNO}_3$  0,1 n  $\text{BiOClO}_4$  strąca po podgrzaniu biały krystaliczny osad  $\text{BiONO}_3$ .

Z roztworów  $\text{NH}_3$  i  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o różnych pH roztwór  $\text{BiOClO}_4$  strąca w zakresie pH 2,3—6,4 fosforan  $\text{BiPO}_4$ , powyżej pH 6,4 osad  $\text{Bi(OH)}_3$  zanieczyszczony fosforanami.

Usiłowano wyznaczyć iloczyny rozpuszczalności poszczególnych soli bizmutylowych na drodze konduktometrycznej, jednak ruchliwość jonu  $\text{BiO}^+$  wyliczona z przewodnictwa 0,1 n  $\text{BiOClO}_4$  nawet przy uwzględnieniu hydrolizy miała wartość ujemną, a zatem nie do przyjęcia.

Na drodze kolorymetrycznej, posługując się metodą Lunge—Berla (5) pozwalającą na wykrywanie małych ilości bismutu, wyznaczono iloczyny rozpuszczalności dla  $\text{BiOCNS}$  i  $\text{BiONO}_3$ .

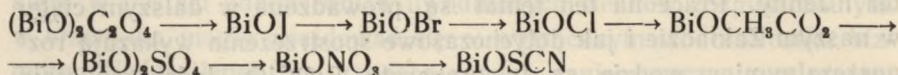
Według naszych pomiarów wynoszą one:

$$I_{\text{BiOCNS}} = 1,6 \cdot 10^{-7}$$

$$I_{\text{BiONO}_3} = 4,9 \cdot 10^{-7}$$

Pozostałe zaś wymienione powyżej sole bizmutylowe posiadają iloczyny rozpuszczalności jeszcze mniejsze.

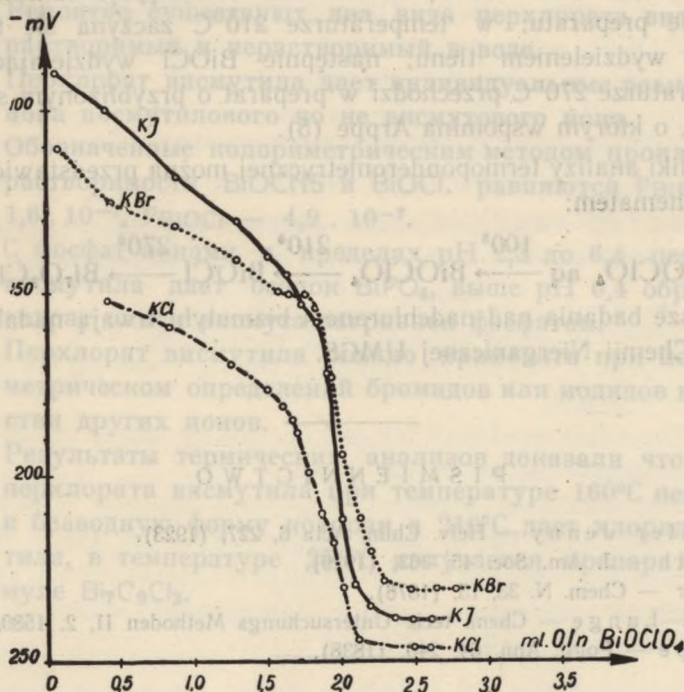
Stwierdzono, że rozpuszczalność zasadowych soli bismutu wzrasta w następującym szeregu:



Wziąwszy pod uwagę małą rozpuszczalność jodku oraz bromku bizmutylu wykonano szereg prób potencjometrycznego miareczkowania roztworów KBr, KJ i KCl za pomocą nadchloranu bizmutylu wobec pary elektrod: bizmutowej (bizmutowany drut platynowy) oraz kal-

melowej nasyconej. Do pomiarów użyto potencjometru PH 22 firmy Radiometer z Kopenhagi.

Miareczkowano próbki z 2 ml n/10 KBr, KJ względnie KCl rozcieńczając je do 25 ml wodą destylowaną. Do miareczkowania użyto 1/10 n nadchloranu bizmutyłu. Otrzymane potencjogramy przedstawia poniższy wykres:



Skok potencjału wynosi przy miareczkowaniu bromku potasu 72 mV, przy miareczkowaniu jodku potasu 80 mV.

Miareczkowanie chlorku potasowego daje potencjogram wykazujący skok 41 mV.

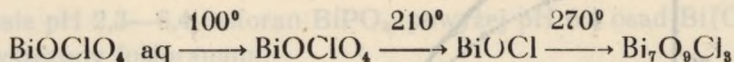
Miareczkowanie chlorków, bromków i jodków obok siebie za pomocą nadchloranu bizmutyłu nie daje jednak charakterystycznych schodów na potencjogramie, z jakimi spotyka się przy miareczkowaniu halodków obok siebie za pomocą azotanu srebrowego.

Wspomniano poprzednio, że ogrzewanie  $\text{BiOClO}_4$  w temperaturze  $280^\circ\text{C}$  powoduje przekształcenie się tej soli w  $\text{BiOCl}$ .

W związku z tym dokonano analizy termoponderometrycznej tej soli posługując się wagą analityczną jednoszalkową — automatyczną oraz rurowym piecem elektrycznym, w którym był zanurzony tygielk zawierający nadchloran bizmutylu oraz cechowany termometr, zawieszony za pomocą drutu platynowego u szalki wagi.

Stwierdzono, że w temperaturze  $160^\circ\text{C}$  następuje całkowite odwodnienie preparatu; w temperaturze  $210^\circ\text{C}$  zaczyna się tworzyć  $\text{BiOCl}$  z wydzieleniem tlenu; następnie  $\text{BiOCl}$  wydzielając  $\text{BiCl}_3$  w temperaturze  $270^\circ\text{C}$  przechodzi w preparat o przybliżonym składzie  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{Cl}_3$ , o którym wspomina Arppe (5).

Wyniki analizy termoponderometrycznej można przedstawić następującym schematem:



Dalsze badania nad nadchloranem bizmutylu trwają nadal w Zakładzie Chemii Nieorganicznej UMCS.

#### P I S M I E N N I C T W O

1. Fichter Jenny — Helv. Chim. Acta 6, 227, (1923).
2. Smith — J. Am. Soc. 45, 363, (1929).
3. Muir — Chem. N. 33, 15, (1876).
4. Berl—Lunge — Chem. tech. Untersuchungs Methoden II, 2, 1589, (1932).
5. Arppe — Pogg. Ann. 64, 246, (1838).

## РЕЗЮМЕ

Авторы исследовали перхлорат висмутила и доказали что:

1. Вероятно существуют два вида перхлората висмутила, растворимый и нерастворимый в воде.
2. Перхлорат висмутила дает индивидуальные реакции для иона висмутилового но не висмутового иона. Обозначенные колориметрическим методом произведения растворимости  $\text{BiOCNS}$  и  $\text{BiOCl}$  равняются  $P_{\text{BiOCNS}} = 1,6 \cdot 10^{-7}$ ,  $P_{\text{BiOCl}} = 4,9 \cdot 10^{-7}$ .
3. С фосфат ионами в пределах рН 2,3 до 6,4 перхлорат висмутила дает осадок  $\text{BiPO}_4$ , выше рН 6,4 образуется гидрат окиси висмута загрязнен фосфатом.
4. Перхлорат висмутила можно применять при потенциометрическом определений бромидов или иодидов в отсутствии других ионов.
5. Результаты термических анализов доказали что гидрат перхлората висмутила при температуре  $160^\circ\text{C}$  переходит в безводную форму которая в  $210^\circ\text{C}$  дает хлорид висмутила, в температуре  $270^\circ\text{C}$  получается препарат о формуле  $\text{Bi}_7\text{C}_9\text{Cl}_3$ .

## S U M M A R Y

On the basis of their investigations the authors came to the conclusions:

- 1)  $\text{BiOClO}_4$  exists probably in the two formes from which one is soluble in water, the other insoluble.
- 2) Bismuthyl perchlorate gives characteristic reactions for bismuthylion and not for bismuthion.

From colorometric measurements the solubility products for  $\text{BiOCNS}$  and  $\text{BiONO}_3$  were found viz.:

$$I_{\text{BiOCNS}} = 1,6 \cdot 10^{-7}$$

$$I_{\text{BiONO}_3} = 4,9 \cdot 10^{-7}$$

- 3) Bismuthyl perchlorate gives with phosphate ions in the range of pH 2,3—6,4 the precipitate of  $\text{BiPO}_4$ ; above pH 6,4  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  is produced.
- 4) The solutions of  $\text{BiOClO}_4$  can be used for simple potentiometric determination of several anions.
- 5) The results of thermoponderometric analysis indicate, that  $\text{BiOClO}_4$  at  $160^\circ\text{C}$  loses its crystallization water at  $210^\circ\text{C}$  goes over into  $\text{BiOCl}$ , which at  $270^\circ\text{C}$  turns into a substance whose composition can be approximately expressed by the formula  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{Cl}_3$ .