

Die thermische Zersetzung einiger Wismut-Doppelnitrate*

Von

F. Lazarini und B. S. Brčić

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Universität Ljubljana

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Februar 1969)

Die Zersetzung von CsNO_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, BiONO_3 , $2 \text{CsNO}_3 \cdot \text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ und $3 M(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$) wurde thermogravimetrisch untersucht. Es wurde festgestellt, daß $2 \text{CsNO}_3 \cdot \text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ über eine beständige Zwischenstufe $2 \text{CsNO}_3 + \frac{1}{2} \text{Bi}_2\text{O}_3$, die Doppelnitrate $3M(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ über $3M(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{BiONO}_3$ zerfallen. Eine Herabsetzung der thermischen Stabilität des CsNO_3 wegen der Anwesenheit von Bi_2O_3 , und der Nitrate $M(\text{NO}_3)_2$ wegen der Anwesenheit von BiONO_3 wurde beobachtet. Zugleich ist BiONO_3 von zweiwertigen Nitraten stabilisiert.

The Thermal Decomposition of Some Bismuth Double Nitrates

The decomposition of CsNO_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, BiONO_3 , $2 \text{CsNO}_3 \cdot \text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, and $3 M(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$) has been studied by thermogravimetric analysis. It was found that $2 \text{CsNO}_3 \cdot \text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ decomposes via a stable intermediate, $2 \text{CsNO}_3 + \frac{1}{2} \text{Bi}_2\text{O}_3$, and the double nitrates $3M(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ via $3M(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{BiONO}_3$. Bi_2O_3 and BiONO_3 decrease the thermal stability of CsNO_3 and $M(\text{NO}_3)_2$, resp. Bivalent nitrates stabilize BiONO_3 to a certain degree.

Nur wenige Eigenschaften der Doppelnitrate des Wismuts sind bekannt¹⁻³. $2 \text{CsNO}_3 \cdot \text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ kristallisiert aus einer schwachsauren

* Auszug aus einem Teil der Magisterarbeit von F. Lazarini.

¹ P. Pascal, Nouveau traité de chimie minérale, Tome XI, Masson, Paris 1958, 795.

² H. L. Wells und H. P. Beardsley, Amer. Chem. J. **26**, 275 (1901); Chem. Zbl. 1901, II, 907.

³ G. Urbain und H. Lacombe, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **137**, 568 (1963); Chem. Zbl. 1903, II, 1108.

Lösung der beiden Nitrate, wenn das Cs—Bi-Verhältnis in Grenzen von 1,5 bis 2,5 liegt. Die Verbindung ist luftbeständig und schmilzt bei 102° C. Die Doppelnitrate $3M(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ sind isomorph, zerfließlich, die Schmelzpunkte sind niedrig [Mg—Bi 71° C, Mn—Bi 44° C, Co—Bi 58° C, Ni—Bi 69° C, Zn—Bi 67,5° C].

Die thermische Zersetzung dieser Doppelnitrate wurde untersucht, und zum Vergleich auch die Zersetzung des CsNO_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und BiONO_3 . Die thermische Beständigkeit der Nitrate $M(\text{NO}_3)_2$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$) ist in der Literatur angegeben⁴.

Experimenteller Teil

Ausgangsstoffe

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ puriss. (Kemika, Zagreb)

CsCl , p. a. (B. D. H., Poole)

Bi, p. a. (Mallinckrodt, New York)

Acetonitril, p. a. (Blight & Co., Cornbrook)

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, p. a. (Kemika, Zagreb)

$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, pur. (Riedel de Haën, Seelze bei Hannover)

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, p. a. (Kemika, Zagreb)

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, pur. (Riedel de Haën, Seelze bei Hannover)

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, pur. (Schering-Kahlbaum, Berlin)

HNO_3 , p. a. (Riedel de Haën, Seelze bei Hannover).

Das wasserfr. Wismutnitrat $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ wurde aus dem Addukt $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 0,25 \text{N}_2\text{O}_4 \cdot 0,25 \text{CH}_3\text{CN}$ im Vak. bei 100° C hergestellt. Das Addukt entsteht bei der Reaktion von elementarem Wismut mit N_2O_4 in Acetonitril⁵.

CsNO_3 wurde durch Abdampfen von CsCl mit überschüss. konz. HNO_3 gewonnen.

Das Doppelnitrat $2 \text{CsNO}_3 \cdot \text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ wurde aus HNO_3 (Dichte 1,2 g/ml) kristallisiert, mit HNO_3 gewaschen und bei 70° C einige Stdn. getrocknet. Die Doppelnitrate $3M(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$) wurden aus HNO_3 (Dichte 1,3 g/ml) kristallisiert, mit HNO_3 gewaschen und 24 Stdn. bei 40° C getrocknet.

BiONO_3 wurde aus $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ durch 36stdg. Erhitzen auf 120° C dargestellt.

Alle Produkte wurden analysiert; Bi wurde nach der Methode von Luff⁶, Stickstoff nach Devarda⁷, die Metalle komplexometrisch⁸ bestimmt.

Die thermische Zersetzung des CsNO_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ und $2 \text{CsNO}_3 \cdot \text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ wurde auf einer Thermowaage (Stanton Instruments Ltd., London, Model

⁴ C. C. Addison und N. Logan, Adv. Inorg. Chem. and Radiochem. **6**, 71 (1964).

⁵ D. K. Straub, H. H. Sisler und G. E. Ryschkewitsch, J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 919 (1962).

⁶ W. Fresenius und G. Jander, Hb. analyt. Chemie, Band V a, γ, 590 Springer-Verlag, Berlin 1951.

⁷ W. F. Hillebrand, G. E. Lundell, H. A. Bright und J. I. Hoffmann, Appl. Inorg. Analysis, 2nd Ed., Wiley, New York 1953.

⁸ G. Schwarzenbach, Die komplexometrische Titration, Enke, Stuttgart 1956.

No. AD-2) in einer großen Platinschale untersucht, um Verluste durch Spritzen der Schmelze zu verhindern. Die Einwaage betrug 100 mg, die Erwärmungsgeschwindigkeit war 5° C/Min. Andere TGA-Messungen wurden auf einer schon beschriebenen Apparatur⁹, die die Messungen in einem Gasstrom ermöglichte, durchgeführt. Die Einwaage war 30 bis 40 mg, die Erwärmungsgeschwindigkeit 5° C/Min., der Stickstoffstrom von 1 l/Stde. aufwärts.

Resultate und Diskussion

Die thermische Zersetzung von CsNO_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ und $2 \text{CsNO}_3 \cdot \text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ wird in Abb. 1 dargestellt. CsNO_3 ist thermisch bis zu 710° C

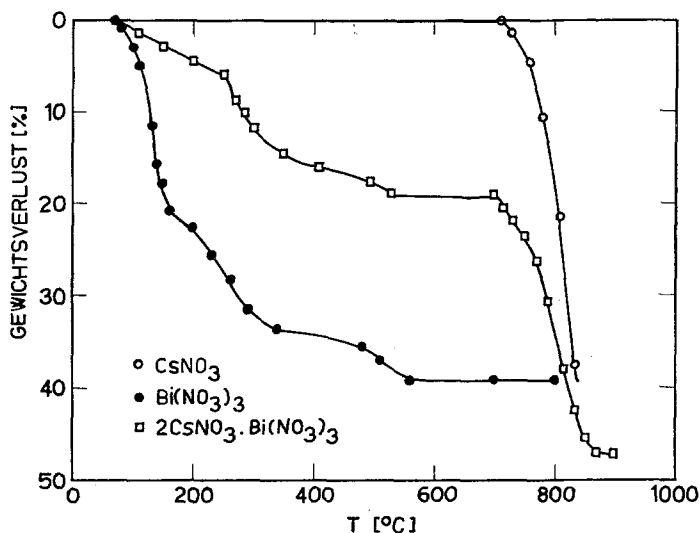


Abb. 1. Die thermische Zersetzung des CsNO_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ und $2 \text{CsNO}_3 \cdot \text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ bei der Erwärmungsgeschwindigkeit 5° C/Min.

beständig, dann aber zerfällt es rasch über das Nitrit⁴ bis zum Oxid. Cs_2O ist bereits bei 450° C einigermaßen flüchtig¹⁰, überdies disproportioniert es zu Cs und Cs_2O_2 . So blieb nach erfolgter Erhitzung bei 900° C keinerlei feste Substanz mehr übrig. Das wasserfr. Wismutnitrat ist thermisch weniger beständig. Es beginnt schon bei 90° C zu zerfallen; der Zerfall geht zwischen 100 und 250° C schnell vor sich, später wird er langsamer. Bei 560° C bleibt Bi_2O_3 zurück. Das Doppelnitrat $2 \text{CsNO}_3 \cdot \text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ beginnt bei 80° C zu zerfallen. Die Zersetzung verläuft in

⁹ F. Lazarini und B. S. Brčić, Mh. Chem. **97**, 1318 (1966).

¹⁰ P. Pascal, Nouveau traité de chimie minérale, Tome III, Masson, Paris 1958, 103.

¹¹ C. C. Addison und A. J. Walker, J. Chem. Soc. **1963**, 1220.

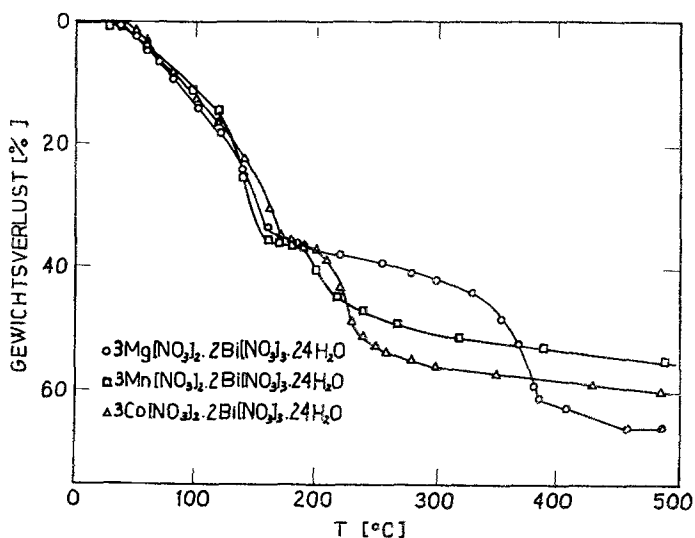


Abb. 2. Die thermische Zersetzung des $3 \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$, $3 \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ und $3 \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ bei der Erwärmungsgeschwindigkeit $5^\circ \text{C}/\text{Min}$.

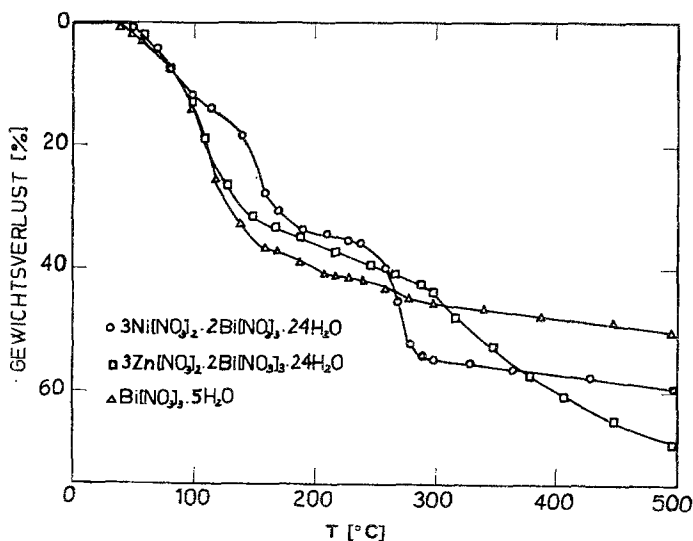


Abb. 3. Die thermische Zersetzung des $3 \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$, $3 \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ bei der Erwärmungsgeschwindigkeit $5^\circ \text{C}/\text{Min}$.

zwei Stufen: Bei 530°C entsteht eine thermisch stabile Phase $2 \text{CsNO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{Bi}_2\text{O}_3$; erst bei 700°C setzt sich der Zerfall fort. Aus den gleichen

Gründen, die schon beim Zerfall von CsNO_3 genannt wurden, ist es nicht möglich, einen Rückstand bloß aus dem Gewichtsverlust zu identifizieren.

Nach den besprochenen Resultaten ist zu vermuten, daß im Doppelnitrat $2\text{CsNO}_3 \cdot \text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ von den fünf NO_3^- -Gruppen drei schwächer gebunden sind, wahrscheinlich jene drei, die dem Wismut koordiniert sind. Es hat also den Anschein, daß das Doppelnitrat wie eine Nitratsmischung zerfällt; trotzdem aber ist $2\text{CsNO}_3 \cdot \text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ein Doppelsalz, es ist ja wasserfrei, während $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ in keinem Falle ohne Kristallwasser aus einer wäßrigen Lösung ausfallen kann. Ferner kann man auch eine Herabsetzung der thermischen Beständigkeit des CsNO_3 (für 10°C) wegen der Anwesenheit von Bi_2O_3 feststellen.

Alle Doppelnitrate $3M(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$) zersetzen sich auf analoge Art. Die Gewichtsverlustkurven in Abhängigkeit von der Temperatur sind ähnlich (Abb. 2 bzw. 3). Die Zersetzung beginnt zwischen 40 und 60°C und verläuft schnell bis 160 bzw. 170°C . Dann aber hört sie beinahe auf, bis zu einer bestimmten, für jedes Doppelsalz verschiedenen Temperatur. Dann ist der Zerfall wieder schneller, bis nach beendeter Reaktion das Gewicht konstant bleibt. Aus dem Gewichtsverlust kann geschlossen werden, daß das Doppelsalz bis zu 160 bzw. 170°C sämtliches Wasser und vier NO_3^- -Gruppen abgibt, wahrscheinlich als HNO_3 , wegen der Hydrolyse von Wismutnitrat; zurückbleibt $3M(\text{NO}_3)_2 + 2\text{BiONO}_3$. Bis 160°C zersetzt sich eine gesätt. Lösung der beiden Komponenten im eigenen Kristallwasser, es sind ja die Schmelzpunkte aller Doppelnitrate niedriger als 71°C . Die thermische Beständigkeit der festen Phase $3M(\text{NO}_3)_2 + 2\text{BiONO}_3$ steht in gutem Einklang mit der thermischen Beständigkeit zweiwertiger Nitrats $M(\text{NO}_3)_2$. Addison und Logan⁴ haben die thermische Beständigkeit von kovalenten Nitraten von Mangan, Kobalt, Nickel und Zink studiert. Indem diese Nitrats, ähnlich wie das wasserfr. Wismutnitrat, schon bei niedrigen Temperaturen langsam zu zerfallen beginnen,

Tabelle 1

M	$3M(\text{NO}_3)_2 + 2\text{BiONO}_3$		$M(\text{NO}_3)_2$
	Zerfallbeginn [$^\circ\text{C}$]	Schnellster Zerfall [$^\circ\text{C}$]	Schnellster Zerfall [$^\circ\text{C}$]
Mn	190	200	235
Co	205	225	275
Ni	250	270	310
Zn	295	320	350
Mg	340	375	450 ¹¹

geben die genannten Autoren als Maßstab für die thermische Beständigkeit die Temperatur des schnellsten Zerfalles an — das ist diejenige Temperatur, bei der die Gewichtsverlustkurve für eine konstante Erhitzungsgeschwindigkeit am steilsten ansteigt. Ihre Resultate sind in Tab. 1 angegeben — als Vergleichswerte zu den Temperaturen des Zerfallbeginns und den Temperaturen des schnellsten Zerfalles von $3M(NO_3)_2 + 2BiONO_3$.

Die thermische Beständigkeit von $3M(NO_3)_2 + 2BiONO_3$ wächst in der Richtung Mn, Co, Ni, Zn, Mg an — also in dem Sinne, wie die polarisierende Wirkung des Metall-Ions fällt. Die höhere thermische Beständigkeit von $Mg(NO_3)_2$ ist eine Folge des ionischen Baues von $Mg(NO_3)_2$. Jedoch wird in allen Fällen die thermische Beständigkeit von $M(NO_3)_2$ wegen der Anwesenheit von $BiONO_3$ herabgesetzt.

Aus dem Gewichtsverlust kann geschlossen werden, daß nach der Reaktion ein Oxidgemisch übrigbleibt — und zwar $3MO + Bi_2O_3$ — außer beim Kobalt, wo der Rückstand der Zusammensetzung $Co_3O_4 + Bi_2O_3$ entspricht, und beim Mangan, welches $3MnO_2 + Bi_2O_3$ hinterläßt.

Zur Erklärung obiger Resultate wird auch eine Kurve der thermischen Zersetzung von $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ gegeben (Abb. 3). Die Zersetzung beginnt bei 40° C, ist bei 100° C sehr schnell und wird von 180° C ab langsamer. Anfangs gibt das geschmolzene Kristallhydrat Wasser und HNO_3 ab, dann zerfällt das $BiONO_3$. Bei etwa 600° C bleibt Bi_2O_3 übrig.

Es wurde außerdem beobachtet, daß $BiONO_3$ allein bei einer Erwärmungsgeschwindigkeit von 5° C/Min. bis zu 190° beständig bleibt. Es zerfällt auch recht langsam, so daß erst bei 500° C Bi_2O_3 zurückbleibt. Die zweiwertigen Nitrate von Magnesium, Mangan, Kobalt, Nickel und Zink erhöhen die thermische Beständigkeit des $BiONO_3$ (siehe Tab. 1).

Die Ausführung dieser Arbeit wurde uns vom Fonds Boris Kidrič ermöglicht, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei.