

Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse
vom 10. Juni 1948

(Sonderabdruck aus dem Akademischen Anzeiger Nr. 9)

Das wirkl. Mitglied F. Machatschki legt folgende kurze Mitteilung vor:

„Röntgenographische Untersuchungen an Kaliummetabismutat und Wismutsäure“ von J. Zemann, Wien.

Neben anderen Darstellungsweisen erhält man Kaliummetabismutat dadurch, daß man eine salpetersaure Wismutnitratlösung in eine siedend-heiße konzentrierte Kalilauge eintropfen läßt und gleichzeitig Chlorgas durchleitet. Es entsteht dabei ein kräftig-roter, dichter Niederschlag von der ungefähren Zusammensetzung KBiO_3 , der bis jetzt als amorph angesehen wurde¹.

Die so hergestellte Verbindung erweist sich im Pulverdiagramm als einwandfrei kristallin; die Aufnahmen lassen sich ohne Schwierigkeit kubisch indizieren. Die Auswertung von Pulveraufnahmen des gründlich mit Wasser gewaschenen und an der Luft getrockneten Materials ergab folgendes:

Die Gitterkonstante beträgt (Cu-Strahlung, NaCl-Testaufnahme) $a = 10,01 \pm 0,01 \text{ \AA}$; es wurden nur Reflexe der innen-zentrierten Translationsgruppe ohne weitere systematische Auslöschung beobachtet. Durch überschlagsweise Intensitätsberechnung konnte rasch festgestellt werden, daß die stark streuenden Kationen wie in der kubischen Hochtemperaturform von KSbO_3 ² auf der zwölfzähligen Punktlage

$$\left(000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) + \\ x \frac{1}{2} o, o x \frac{1}{2}, \frac{1}{2} o x, \bar{x} \frac{1}{2} o, o x \frac{1}{2}, \frac{1}{2} o \bar{x}$$

mit $x =$ zirka $1/3$ sitzen.

¹ J. Aloy, P. Frébault: Bl. Soc. chim. (3), 35, 1906, 399.

² P. Spiegelberg: Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi, Band 14A, 1940, Nr. 35.

Damit war der Anschluß an die Arbeit von P. Spiegelberg (op. cit.) gefunden. Für die Sauerstoffatome kommt auch hier nur eine deformiert oktaedrische Sechskoordination um das Zentralatom in Frage, wobei jeweils zwei Oktaeder über die Kante verbunden sind, während die so entstandenen Bi_2O_{10} -Gruppen über die freien Ecken zusammenhängen und so ein weiträumiges Gerüst bilden. Der Inhalt der Elementarzelle beträgt 12 KBiO_3 . Die zwölf Kalium sitzen in den großen Hohlräumen. Während das Gerüst in die Raumgruppe T_h^3 einzubauen ist, erreicht man dies für Kalium nur bei statistischer Punktebesetzung. P. Spiegelberg (op. cit.) konnte bei KSbO_3 nach dreiwöchigem Tempern bei 1000° im Pulverdiagramm schwache Zwischenlinien beobachten, die auf die Raumgruppe T_h^2 (Pn 3) hinwiesen, in welcher die zwölf Kalium einwandfrei zu postieren sind.

Bei Kaliummetabismutat konnte ich solche Linien nie beobachten. Das Tempern kommt bei der wenig beständigen Verbindung nicht in Frage, ferner fällt hier das Kalium noch weit weniger ins Gewicht als bei KSbO_3 .

Bei folgender Struktur wurde gute Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten erzielt:

Raumgruppe: T_h^2 (Pn 3)

4 K in 4 (c)

8 K in 8 (e): $x = 0,140$

12 Bi in 12 (g): $x = 1/3$

12 O in 12 (f): $x = 0,365$

24 O in 24 (h): $x = 0,290, y = 0,000, z = 0,330$.

Koordination und Atomabstände für dieses Modell sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Atom	Nächste Nachbarn	Atomabstand in Å
Bi in 12 (g)	2 O in 12 (f)	2,14
	2 O in 24 (h)	2,13
	2 O in 24 (h)	2,10
K in 4 (c)	6 O in 24 (h)	2,66
K in 8 (e)	3 O in 12 (f)	2,96
	3 O in 24 (h)	2,81

Die O—O Abstände liegen zwischen 2,70 und 3,40 Å.

Es muß indessen betont werden, daß infolge des starken Überwiegens des Streuvermögens von Wismut auch andere Kaliumpositionen in Frage kommen mögen, z. B. die 16zählige Punktlage xxx etc. in T_h^3 mit $x =$ zirka 0,14 und statistischer Punktbesetzung.

Durch Kochen und darauffolgendes Waschen mit Salpetersäure verliert Kaliumbismutat das Kalium und es entsteht HBiO_3^3 . Das Pulverdiagramm des so hergestellten Produktes ergibt eine Verkleinerung der Gitterkonstante um etwa $2\frac{1}{2}\%$; in den Intensitätsverhältnissen zeigt sich kein Unterschied gegen KBiO_3 . Das deutet darauf hin, daß das Kalium (vielleicht nur zum Teil) herausgewaschen wird und Hydroxylgruppen in das Gerüst eintreten. Wird die zwölfzählige Sauerstoffpunktlage vollständig durch OH ersetzt, so entsteht eine Verbindung der Formel ${}^3\text{BiO}_2(\text{OH})$; das scheint die Idealform für die Wismutsäure zu sein.

Eine chemische Untersuchung der Verbindungen ist in Angriff genommen.

Herr Prof. Dr. F. Machatschki hat mir für diese Untersuchungen alle Institutsmittel bereitwilligst zur Verfügung gestellt; dafür danke ich ihm auf das herzlichste.