

# Über das Atomgewicht des Wismuts.

Von Hans Mehler.

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

## Einleitung.

Nicht leicht ist in der ganzen Chemie ein Gebiet zu finden, das in gleicher Weise so andauernd das Interesse aller Chemiker zu fesseln vermocht hätte, auf dem sich so viele und so hervorragende Forscher betätigt hätten, als die Erforschung der Atomgewichte der Elemente. Seit Lavoisier die quantitative Untersuchungsmethode in die Chemie einführte, versuchte man immer und immer wieder, die Verhältniszahlen, in denen die Elemente untereinander Verbindungen eingehen, mit möglichster Genauigkeit zu bestimmen, und bewundernswert ist der Scharfsinn, mit dem immer neue Methoden aufgesucht, ältere geprüft und verfeinert wurden, um dieses Ziel möglichst vollkommen zu erreichen. Und wohl weiß man, daß dieser unendliche, leider immer auch heute noch so oft verkannte Aufwand an Mühe und peinlichster Sorgfalt nicht umsonst ist, denn die genaue Erforschung und Kenntnis der Atomgewichte ist die Grundlage der Chemie, soweit Maß und Zahl in Betracht kommen; sie lehrte uns die Unhaltbarkeit der Prout'schen Hypothese, mit der sie den schönen Traum so vieler Chemiker vom Wasserstoff als Urmaterie zerstörte, sie führte uns aber andererseits zum periodischen System der Elemente, auf Grund dessen, so sehr es noch des Ausbaus bedarf, sich doch wesentlich andere Spekulationen über das Wesen der Materie aufstellen lassen.

Bei Anerkennung der großen Wichtigkeit der genauesten Kenntnis der Atomgewichte wird man es begreiflich finden, warum A. Gutbier das Atomgewicht des Wismuts einer Revision unterzog, wenn man bedenkt, daß die von der internationalen Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte

als die zuverlässigsten angesehenen Bestimmungen der Atomgewichtszahl dieses Elements ziemlich weit außerhalb der Grenzen der erreichbaren Genauigkeit liegen. Doch wollen wir diese Verhältnisse erst besprechen im Anschluß an eine kurze **Geschichte der Atomgewichtsbestimmungen des Wismuts**<sup>1)</sup>.

Als Berzelius<sup>2)</sup> mit der genauen Ermittlung der Atomgewichte — während der Jahre 1818 bis 1826 — die lange Reihe seiner klassischen Arbeiten begann, ermittelte er aus seinen und Lagerhjelm's Forschungen das Atomgewicht des Wismuts zu 213. Lagerhjelm<sup>3)</sup> gelangte zu dieser Zahl durch Erforschung der Zusammensetzung des Wismutoxydes, -sulfides und -sulfates. Die Überführung von Metall in Oxyd lieferte 89,867% Wismut und 10,133% Sauerstoff, woraus sich das Atomgewicht zu 213 berechnet. Diesen Zahlen kann heute eine Bedeutung nicht mehr beigelegt werden, weil Lagerhjelm weder gereinigtes Metall, noch reine Säure zur Verfügung stand. Im Jahre 1851 veröffentlichte R. Schneider<sup>4)</sup> seine Arbeiten über das Atomgewicht des uns hier interessierenden Elementes, für welches er die Zahl 208,0 geltend machte, die sich lange Jahre hindurch ungeteilter Anerkennung von seiten aller zu erfreuen hatte. Schneider verfuhr folgendermaßen: er löste käufliches Wismut in Salpetersäure, versetzte die Lösung mit Wasser und reduzierte das so gefällte basische Wismutnitrat mit rohem, verkohltem Weinstein im hessischen Tiegel. Dieses Material diente ihm als Ausgangssubstanz; durch Verwandlung einer gewogenen Menge des Metalls in Nitrat und durch Glühen des letzteren bis zur Gewichtskonstanz ermittelte er für das Atomgewicht folgende Zahlen:

Angewendet	Erhalten	Wismut	Sauerstoff	Atomgewicht
Wismut	Oxyd	in %	in %	O = 16
7,7975	8,6975	89,652	10,348	207,93
10,1785	11,3495	89,682	10,318	208,0
12,4040	13,8370	89,644	10,356	207,75
5,6420	6,2945	89,634	10,366	207,53.

<sup>1)</sup> Die Darstellung in diesem Abschnitt folgt vollständig derjenigen L. Birckenbach's in dessen Arbeit „Über das Atomgewicht des Wismuts“. Inauguraldissertation, Erlangen 1905.

<sup>2)</sup> Berzelius, Schweigg. J. 17, 416. 1816.

<sup>3)</sup> Lagerhjelm, Schweigg. J. 17, 416. 1816; 18, 4. 1816.

<sup>4)</sup> Schneider, Pogg. Ann. 82, 308. 1851.

Da Schneider befürchtete, daß das durch Weinstein reduzierte Wismut als Verunreinigungen vielleicht noch Kalium und Kohle enthalten könne, reduzierte er zu weiteren Versuchen das aus dem Metall gewonnene Wismutoxyd im Wasserstoffstrom; mit dem so gereinigten Metall erhielt er fast die gleichen Resultate, nämlich:

Angewendet	Erhalten	Wismut	Sauerstoff	Atomgewicht
Wismut	Oxyd	in %	in %	O = 16
4,3295	4,8290	89,656	10,844	208,01
6,2515	6,9720	89,666	10,884	208,24
3,1760	3,5425	89,655	10,845	207,99
5,1900	5,7890	89,653	10,847	207,95.

Gmelin<sup>1)</sup> fand für die Zusammensetzung des Wismutoxydes die Zahlen 89,67 % Wismut und 10,33 % Sauerstoff und schloß hieraus, daß das Atomgewicht auf 210 gesetzt werden müsse; da nähere Angaben seines Verfahrens nicht angeführt sind, hat sein gefundener Wert nur historisches Interesse.

Dumas<sup>2)</sup> analysierte im Jahre 1859 das Wismutchlorid und berechnete aus der verbrauchten Silbermenge das Atomgewicht des Elementes zu 210; diesem Werte wußte Dumas in einem Maße allgemeine Glaubwürdigkeit zu verschaffen, daß wir dieser Zahl noch heute in einigen Lehrbüchern<sup>3)</sup> begegnen; gleichwohl ist der von Dumas eingeschlagene Weg unzweifelhaft mit Fehlern behaftet, da das Chlorwismut stark hygroskopisch und nicht frei von Oxychlorid zu erhalten ist<sup>4)</sup>. Die Dumas'schen Versuchsdaten sind in umstehender Tabelle enthalten; von diesen neun Versuchen akzeptierte Dumas indes nur die beiden letzten, zu welchen er die reinsten Fraktionen des Chlorids benutzt hatte.

3,506 g Bi Cl <sub>3</sub> erforderten	3,545 g Ag;	Atomgewicht daraus	213,98
1,149	1,168		212,2
1,5965	1,162		211,0
2,1767	2,226		210,47
3,0810	3,144		211,0
2,4158	2,470		210,39
1,7107	1,752		209,88
3,5230	3,606		210,08
5,2418	5,361		210,07.

<sup>1)</sup> Gmelin, Handbuch d. Chemie. 5. Aufl., II, 827. 1853.

<sup>2)</sup> Dumas, Ann. chim. et phys. 55, 176. 1859.

<sup>3)</sup> Graham-Otto, Lehrb. d. Chemie. 5. Aufl.

<sup>4)</sup> Vgl. hierzu die Bemerkungen von Schneider, J. pr. Chem. 30, 240. 1884, und Classon, Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 987.

Im Jahre 1883 erschien eine ziemlich umfangreiche Arbeit von Marignac<sup>1)</sup> über den gleichen Gegenstand. Durch fraktionierte Fällung von basischem Wismutnitrat stellte sich Marignac Wismutoxyd her, von dessen Reinheit er überzeugt war, und welches er in Metall und in Sulfat überführte; dem gegenüber teilte später Classen<sup>2)</sup> mit, daß es unmöglich sei, durch Fällung eine Trennung des Wismuts von den anderen Metallen, insbesondere von Blei, zu erhalten. Durch Überführung von Wismutoxyd in Sulfat erhielt Marignac folgende Versuchsdaten:

Angewendet Wismutoxyd	Erhalten Sulfat	Atomgewicht S = 32,6
2,6503	4,0218	208,06
2,8025	4,2535	207,94
2,7100	4,112	208,13
2,813	4,627	208,33
2,875	4,362	208,11
2,794	4,238	208,36.

Marignac löste Wismutoxyd in Schwefelsäure und verdampfte zur Trockene; um die freie Säure zu beseitigen, erhitze er den Rückstand, bis keine Dämpfe von Schwefelsäure mehr auftraten. Classen, der diese Verhältnisse später prüfte, ist der Meinung, daß es nicht gut möglich sei, die Temperatur so sicher zu treffen, daß nur freie Schwefelsäure entweicht und keine Zersetzung des Sulfates stattfindet.

Später erschien dann eine Arbeit von H. Bailey<sup>3)</sup>, welcher sich unter anderem aus demselben Grund, den Classen geltend machte, gegen die Marignacschen Versuche aussprach. Bailey fand, daß die Temperaturen, bei welchen das Gewicht des Wismutsulfates konstant ist, und bei welchen dasselbe Zersetzungen erleidet, zwischen 405° und 418° C. liegen. Indessen verdient unzweifelhaft Marignacs Arbeit bei der großen Geschicklichkeit dieses genialen Forschers und bei ihren so gut übereinstimmenden Resultaten eine eingehende Beachtung; ebenso ist der von ihm aufgestellte Atomwert 208,0 gebührend zu berücksichtigen. Bailey bestimmt die Schwefelsäure in

<sup>1)</sup> Marignac, Ann. chim. 294. 1883; Ztschr. analyt. Chem. 23, 120. J. pr. Chem. 30, 244.

<sup>2)</sup> Classen, Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 950.

<sup>3)</sup> H. Bailey, Journ. of the chem. Soc. 51, 681. 1887.

normalem schwefelsauren Wismut, welches er sich durch Erhitzen auf  $405^{\circ}$  darstellte. Aus zwei Versuchen berechnete er das Atomgewicht zu 208,33 und 208,44.

Im Jahre 1883 brachte Löwe<sup>1)</sup> eine Atomgewichtsbestimmung des Wismuts zur Mitteilung. Er reinigte sich das hierbei verwendete Metall, indem er eine salpetersaure Lösung des Elementes mit Ammoniak fällte und durch Waschen mit ammoniakalischem Wasser etwa vorhandenes Kupfer beseitigte. Den Rückstand löste er in einer Mischung von Natronlauge und Glyzerin, filtrierte von unlöslichen Hydroxyden (Eisen und Nickel) ab und fällte das Wismut durch Kochen mit Traubenzucker; nach sorgfältigem Auswaschen wurde das Metall mit Kohle im bedeckten Tiegel niedergeschmolzen. Zur Bestimmung wurde das Metall in reiner Salpetersäure gelöst und die Lösung in eine geräumige Platinschale von ermitteltem Gewicht gebracht. Auf dem Wasserbade wurde der Inhalt in festes, basisches Salz übergeführt; hierauf kam die Schale auf einen dünnen Tondeckel und wurde anfänglich mit kleiner Flamme, später mit großem Bunsenbrenner erwärmt. Nach dieser Operation erfolgte das Erhitzen auf freiem Feuer mit kleiner Flamme und schließlich mit ganzer Flamme bis zum Schmelzen des Oxydes. Auf diesem Wege erhielt Löwe für das Atomgewicht des Wismuts aus zwei Versuchen, bei der Annahme  $O = 16$ , die Werte: 207,66 und 208,03.

Im Jahre 1889 bestimmte A. Classen<sup>2)</sup> das Atomgewicht des Wismuts, wozu ihm physikalische Untersuchungen von van Aubel<sup>3)</sup> Veranlassung gaben. Dieser Forscher beobachtete den Einfluß der Temperatur auf den elektrischen Widerstand von Wismutstäbchen und bediente sich hierbei verschiedener, als chemisch rein bezogener Wismutsorten der Fabriken von Schering und Trommsdorf. Hierbei zeigten die aus den einzelnen Metallpräparaten erhaltenen Werte Differenzen, welche nach genauer chemischer und spektralanalytischer Prüfung aus zahlreichen Verunreinigungen in wechselnden Mengen abgeleitet werden konnten<sup>4)</sup>.

1) Löwe, Ztschr. analyt. Chem. 22, 498. 1883.

2) Classen, Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 938.

3) van Aubel, Ann. chim. et phys. VI. Serie XVIII.

4) Die Resultate, welche van Aubel bei der Untersuchung des

Classen bereitete sich reines Metall von ganz neuen Gesichtspunkten aus; er war durch verschiedene Untersuchungen zu der Überzeugung gekommen, daß reines Wismut weder aus käuflichem Metall noch aus reinstem Wismutnitrat zu gewinnen sei. Von anderen Metallen frei, besonders von Blei und Kupfer, erhielt Classen Wismut, als er es aus salpetersaurer Lösung durch einen Akkumulatorenstrom abschied<sup>1)</sup>. Batterie- oder Maschinenstrom erwies sich als unbrauchbar; als positive Elektrode diente eine Platinschale, welche auf dem Boden des Becherglases durch eine Elektrode von gewöhnlicher Form<sup>2)</sup> festgehalten wurde; als negative Elektrode diente eine der bekannten kegelförmigen. Das in dem Metall enthaltene Blei schied sich als wismuthaltiges Bleisuperoxyd an der Anode ab.

Das auf diese Weise erhaltene Metall brachte Classen in Mengen von 20 bis 30 g in eine Platinschale von 90 mm Durchmesser und stellte diese in eine Platinschale von 120 mm Durchmesser. Erstere wurde mit einer Schale von 92 mm Durchmesser bedeckt und über diese eine 105 mm breite und 60 mm tiefe Platinschale gestülpt, derart, daß letztere den Boden der größten Schale berührte. Die Auflösung wurde durch verdünnte Salpetersäure auf dem Dampfbad bewirkt und die Flüssigkeit möglichst bei Luftabschluß verdampft; der Rückstand wurde zunächst 24 bis 48 Stunden bei 90°, dann langsam steigend bis 250° und schließlich bis zum Schmelzen des Oxydes erhitzt. Classen erhielt auf diese Weise ausgezeichnet übereinstimmende Resultate; es ergab sich als Durchschnitt von neun Versuchen die Zahl 208,923 zu Sauerstoff = 16.

---

elektrischen Leitungswiderstandes von reinem und unreinem Wismut unter dem Einfluß der Temperatur erhielt, siehe a. a. O. und Ber. 23, 643. — van Aubel untersuchte noch das spezifische Gewicht verschiedener Wismutsorten und fand auch, daß Verunreinigungen durch andere Elemente den Schmelzpunkt des Wismuts erheblich beeinflussen. Ber. 23, 944.

<sup>1)</sup> Dieses Metall war auch spektralanalytisch als rein befunden worden.

<sup>2)</sup> Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse. 1. Aufl., S. 46 und Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 2771 und 1096.

Angewendet	Erhalten	Atomgewicht auf den luft-leeren Raum reduziert.
Wismut	Oxyd	
25,0667	27,9442	209,0497
21,0691	23,4875	209,0672
27,2596	30,3922	208,8248
36,5195	40,7131	208,9801
27,9214	31,1295	208,86062
32,1188	35,8103	208,79693
30,1000	33,5587	208,8433
26,4825	29,5257	208,8314
19,8008	22,0758	208,8666.

Schneider<sup>1)</sup> kritisierte die Arbeit Classens und kam zu dem Schlusse, daß bei aller Anerkennung der von Classen auf seine Versuche unzweifelhaft verwendeten Mühe und Sorgfalt und bei der äußert gewissenhaften Prüfung des Für und Wider die Überzeugung nicht gewonnen werden könne, daß die von Classen gefundene Zahl 208,9 der Wahrheit näher liege als sein und Marignacs Wert 208,0.

Classen antwortete hierauf<sup>2)</sup>, daß Schneiders Zahl auf alle Fälle angezweifelt werden mußte, da das Wismutnitrat nach seinen eigenen Untersuchungen selbst nach sechszehnmaliger Fällung aus stark verdünnter Lösung nicht rein zu erhalten sei, sondern noch Blei und andere Metalle enthielte. Das Blei habe er in dem Wismut des Handels in ganzen Prozenten gefunden, ebenso Eisen und Kupfer in ziemlichen Mengen. Die Reduktion mit unreinem Fluß und das Schmelzen im hessischen Tiegel verursachten außerdem Verunreinigungen von Silicium. Das alles müsse Schneiders Zahl diskreditieren und spreche für den von ihm gefundenen Wert 208,9.

Nochmals machte Schneider seine Einwände geltend<sup>3)</sup> und führte aus, daß seine Analysen von Rohwismut im Mittel den Gesamtgehalt von 0,18% anderer Metalle nicht überschreiten; gleichzeitig unterzog er, um seine alten Bestimmungen zu kontrollieren, seine früher angewendete Methode einer Revision<sup>4)</sup>. Hierbei wurde an Genauigkeit von ihm das höchste geleistet, was mit den zu Gebote stehenden Hilfsmitteln erzielt werden

<sup>1)</sup> Schneider, J. pr. Chem. 42, 553.

<sup>2)</sup> Classen, J. pr. Chem. 48, 133.

<sup>3)</sup> Schneider, J. pr. Chem. 44, 23.

<sup>4)</sup> Schneider, J. pr. Chem. 50, 461.

konnte. Schneider ging behufs Reindarstellung des Metalls von Wismutsubnitrat aus, löste dasselbe in der gerade nötigen Menge Salpetersäure, übersättigte mit Ammoniak und gab gelbes Schwefelammonium im Überschuß zu. Das abfiltrierte Schwefelwismut wurde mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung von Spuren Eisen behandelt, abermals filtriert, gewaschen, getrocknet und mit starker Salpetersäure zersetzt; hierauf wurde die Lösung dekantiert und zur Trockene verdunstet. Den Rückstand behandelte Schneider nach dem Verteilen in Wasser so lange mit einer Natronlauge, bis im Filtrat Schwefelsäure nicht mehr nachzuweisen war. Das hinterbleibende Wismutoxyd wurde in Nitrat und dann in Subnitrat verwandelt, und hierauf die ganze Behandlung zweimal wiederholt. Das zuletzt erhaltene basische Nitrat wurde durch Glühen in Wismutoxyd verwandelt und dieses im Strome reinen Wasserstoffgases reduziert. Das auf diese umständliche Weise gereinigte Metall, in dem Schneider auch auf spektroskopischem Wege kein fremdes Element nachweisen konnte, löste er unter peinlichen Vorsichtsmaßregeln in frisch destillierter Salpetersäure und dampfte die Lösung im Tiegel von Berliner Porzellan auf dem Wasserbade ein; gegen Schluß des Abdampfens gab Schneider Wasser in den erkalteten Tiegelinhalt und dunstete weiter ab; später wurde der Tiegel vorsichtig im Luftbad und zuletzt zugedeckt über freier Flamme erhitzt.

Schneider erhielt so ein Atomgewicht von 208,05 und bestätigte auf diese Weise den früher erzielten Wert<sup>1)</sup>.

Angewendet	Erhalten	Atomgewicht
Wismut	Oxyd	0 = 16
5,0092	5,5868	208,14
3,6770	4,1016	207,84
7,2493	8,0854	208,09
9,2479	10,3042	208,15
6,0945	6,7979	207,94
12,1588	13,5610	208,11.

Hierauf ergriff Classen<sup>2)</sup> noch einmal das Wort und betonte, daß das verschiedene Verhalten der Wismutsorten gegen

<sup>1)</sup> Auf die nähere Beschreibung der von Schneider angewandten Apparate und die Ausführung, wobei jeder Verlust aufs peinlichste vermieden wurde, kann hier nur verwiesen werden. J. pr. Chem. 50, 461.

<sup>2)</sup> Classen, J. pr. Chem. 44, 411.

den elektrischen Strom auf verschieden große Beimengungen schließen lasse. Die internationale Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte konnte sich für keinen der beiden Werte entscheiden, da sicher sowohl von Schneider als von Classen die peinlichste Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit auf ihre Bestimmungen verwendet worden war. Sie war daher gezwungen, das Mittel von beiden Versuchen zu wählen und nahm also die Zahl 208,5 als Atomgewicht des Wismuts an. Doch kann natürlich diese Zahl keinen Anspruch auf Geltung haben, da die große Differenz von einer Einheit in den Bestimmungen Schneiders und Classens bisher noch keine Erklärung gefunden hat und die Zahl 208,5 unbedingt nicht richtig ist, sei nun der Wert Schneiders oder der Classens der Wahrheit näher, da es nur wenig zweifelhaft ist, daß nur diese beiden Werte in Frage kommen.

Um diese brennende Frage zu lösen entschloß sich A. Gutbier<sup>1)</sup>, im Verein mit mehreren Mitarbeitern eine Neubestimmung des Atomgewichts des Wismuts vorzunehmen und zu diesem Behufe unter Benutzung aller neueren Hilfsmittel das Oxyd, das Sulfat und ein Halogenid zu untersuchen. In dieser Arbeit nun sind die Resultate einer auf die Analyse des Wismutbromides aufgebauten Atomgewichtsbestimmung niedergelegt<sup>2)</sup>.

### Wahl der zu analysierenden Verbindung.

Nur einmal war bisher versucht worden, durch Analyse eines Wismuthalogenids die Bestimmung des Atomgewichtes des Wismuts auszuführen, als Dumas<sup>2)</sup> im Jahre 1859 den Chlorgehalt des Wismutchlorides durch Fällung mit Silber bestimmte. Er erhielt den viel zu hohen Wert 210,08, wobei aber auch die Analysen unter sich so sehr differieren, daß die Vermutung naheliegt, er habe kein reines, sondern oxychloridhaltiges Wismutchlorid zur Analyse gebracht, eine Vermutung,

---

<sup>1)</sup> Die Bestimmung des Atomgewichtes des Wismuts auf der Basis des Oxydes ist ebenfalls schon vollendet. Vgl. L. Birckenbach, Über das Atomgewicht des Wismuts. Inauguraldissertation, Erlangen 1905. — Mit der Synthese des Wismutsulfates ist R. L. Janssen beschäftigt.

<sup>2)</sup> Dumas, Ann. chim. et phys. 55, 176. (1859). S. auch S. 345.

die auch Schneider<sup>1)</sup> und Classen<sup>2)</sup> zum Ausdruck brachten. Es ist, wie auch wir auf Grund daraufhin gerichteter Versuche konstatieren müssen, nur unter ganz besonderen Vorsichtsmaßregeln möglich, ein trockenes und von hydrolytischen Zersetzungsprodukten freies Wismuthalogenid zu erhalten, und schon eine geringe Beimengung von Wismutoxyhalogenid vermag den Wert für das Atomgewicht beträchtlich in die Höhe zu schrauben.

Ein Beispiel wird dies erläutern. 1 g reines Wismutchlorid gibt 1,3662 g Silberchlorid. Ein wismutoxychloridhaltiges Wismutchlorid gibt bei einem Gehalte von 3 % BiOCl 1,3417 g AgCl<sup>3)</sup>. Berechnet man aus letzterem Resultat das Atomgewicht des Wismuts unter der Annahme, daß man reines BiCl<sub>3</sub> analysiert habe, so erhält man den Wert Bi = 214,3. Eine Beimengung von 3 % BiOCl mag einigermaßen hoch erscheinen, ist aber nicht so unwahrscheinlich, wenn man die Schwierigkeiten kennt, die die Darstellung eines möglichst oxychloridfreien Wismutchlorides bietet. Tatsächlich hat nun Dumas bei seinem ersten Versuche den Wert 213,93 erhalten, und er selbst scheint diesem Wert wenig Zutrauen geschenkt zu haben, da er nur die zwei letzten von neun Versuchen akzeptierte, zu denen er die reinsten Fraktionen des Wismutchlorides benutzt hatte. Diese beiden Versuche lieferten die Werte 210,08 und 210,07. Da nun Dumas bei seinen Analysen das Wismutchlorid nicht unter völliger Abhaltung von feuchter Luft zur Wägung bringen konnte, so ist sicher die analysierte Substanz nicht frei von Oxychlorid gewesen; daher ist der hohe Wert zu erklären.

Später wurde von Schneider<sup>4)</sup> die Verwendung des Wismutjodides zur Atomgewichtsbestimmung vorgeschlagen. Daraufhin wurden von L. Birckenbach<sup>5)</sup> eine Reihe von Versuchen angestellt, um zu prüfen, ob das Wismutjodid diejenige Konstanz in seiner Zusammensetzung zeige, welche unumgänglich notwendig ist für die Wägungsform einer Verbindung be-

<sup>1)</sup> Schneider, J. pr. Chem. 30. 240. 1884.

<sup>2)</sup> Classen, Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 937.

<sup>3)</sup> Bi = 208,5. Ag = 107,93. Cl = 35,45.

<sup>4)</sup> Schneider. J. pr. Chem. 50, 461.

<sup>5)</sup> Birckenbach, a. a. O., S. 24 ff.

hufs Ermittlung des Wertes der Konstante einer ihrer Komponenten.

Die früheren Untersuchungen der Zusammensetzung des Wismutjodides hatten zu sehr abweichenden Resultaten geführt, um so mehr als das zu den einzelnen Versuchen benutzte Wismutjodid teils auf trockenem, teils auf nassem Wege dargestellt worden war; auf Grund unserer Erfahrungen, die sich mit den von L. Birckenbach gesammelten vollständig decken, ist kein Wismuthalogenid auf nassem Wege nur einigermaßen rein zu erhalten. Die bekannt gewordenen Analysen dieser Verbindung ergaben folgende Daten:

Rammelsberg	Bi 36,02—37,10 %	
Heintz . . .	Bi 36,0 —36,55 %	J 63,13—63,94 %
Arppe . . .	Bi 36,37 %	J 63,78 %
Schneider . .	Bi 35,68 %	J 64,56 %
Muir . . . .	Bi 35,44 %	

Rammelsberg<sup>1)</sup> und Arppe<sup>2)</sup> stellten sich Wismutjodid auf nassem Wege her, während Heintz<sup>3)</sup> und Muir<sup>4)</sup> sich dieses durch Erhitzen eines Gemenges beider Elemente in einer Atmosphäre von Wasserstoff bzw. Kohlendioxyd bereiteten. Schneider<sup>5)</sup> gewann Wismutjodid zu dem erwähnten Zwecke durch Sublimation eines Gemenges von Wismuttrisulfid mit Jod. L. Birckenbach versuchte reines Wismutjodid durch Sublimation eines Gemenges von reinem Wismut mit einem kleinen Überschuß an reinem Jod im Kohlendioxydstrom herzustellen. Er erhielt jedoch kein einheitliches Produkt, da das Sublimat sich teils als lebhaft metallglänzende Masse von kristallinischer Beschaffenheit, teils als abfärbende Masse ohne Metallglanz ansetzte. Auch in der Zusammensetzung erwies sich das Produkt nicht als einheitlich, da im Mittel von je vier mit größter Genauigkeit ausgeführten Analysen die kristallinische, metallglänzende Modifikation einen Gehalt von 36,20% Bi und 64,29% J zeigte, dagegen die nicht metallglänzende Modifikation einen Gehalt von 35,62% Bi und 64,54% J ergab.

1) Rammelsberg, Pogg. Ann. 48, 166.

2) Arppe, Pogg. Ann. 64, 248.

3) Heintz, Pogg. Ann. 63, 75.

4) Muir, Chem. Soc. J. 39, 33. 1881. Chem. Soc. J. 58, 137; J. B. 1888, 640. Chem. Soc. J. 33, 201. 1878.

5) Schneider, J. pr. Chem. 50, 463. Pogg. Ann. 99, 470.

Auch bei weiteren Sublimationen unter denselben Bedingungen erhielt L. Birckenbach fortwährend schwankende Resultate, so daß er es aufgab, weitere Experimente zur Darstellung des völlig reinen Wismutjodides zu machen, nachdem er mit einem auf nassem Wege dargestellten Materiale natürlich auch sehr schwankende Resultate erhalten hatte. Er folgert aus den Resultaten seiner Versuche, daß das Wismutjodid sich nicht als Basis für eine Atomgewichtsbestimmung eigne, da es weder auf trockenem noch auf nassem Wege in konstanter Zusammensetzung zu erhalten sei. Ob es möglich ist, das Wismutjodid auf dem von uns eingeschlagenen Wege in reinstem Zustande darzustellen, müssen erst weitere Untersuchungen lehren.

Zur Auswahl standen uns also nun noch das Chlorid und das Bromid. Warum wir uns schließlich für das Bromid entschieden, hat seinen Grund in folgendem: Allem Anschein nach ist das Atomgewicht des Chlors nicht mit der Genauigkeit festgestellt, welche eine Atomgewichtsbestimmung erfordert, insbesondere, wenn diese Atomgewichtsbestimmung, wie die unsrige, zur Kontrolle und Richtigstellung zweier Atomgewichtsbestimmungen dienen soll, die, nach der gleichen Methode ausgeführt, so verschiedene Werte lieferten wie die Schneidersche und die Classensche. Denn es darf wohl bereits hier darauf hingewiesen werden, daß gegenüber einer Methode, welche gestattet, direkt das Verhältnis von  $O = 16$  zu der zu bestimmenden Konstante des jeweiligen Elementes festzuhalten, eine Methode, wie die unsrige, welche mit Konstanten arbeitet, die selbst wieder nur mehr oder weniger genau festgestellt sind, nur Wert als Kontrolle haben kann, sofern die erste Methode nicht überhaupt mit einem konstanten und unkontrollierbaren Fehler behaftet ist, der sie untauglich zu einer Atomgewichtsbestimmung machen würde. Dies ist aber bei der Überführung von Wismut in Wismutoxyd nach den Untersuchungen Birckenbachs<sup>1)</sup> nicht der Fall; man ist im Gegenteil berechtigt, metallisches Wismut und Wismutoxyd für die besten Wägungsformen dieses Elementes zu halten<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> L. Birckenbach, a. a. O., S. 54 und 57.

<sup>2)</sup> Inwieweit sich diese Ansicht mit der unsrigen deckt, das zu erörtern gibt sich später Gelegenheit.

Was nun die Konstante des Chlors anbetrifft, so haben schon Köthner und Äuer<sup>1)</sup> bei ihrer Neubestimmung des Atomgewichtes des Jods die Vermutung ausgesprochen, daß die Abweichung ihres sowie des von Ladenburg<sup>2)</sup> nach der gleichen Methode erhaltenen Wertes von dem bis dahin als vollkommen zuverlässig gehaltenen Werte von Stas zum Teil durch eine ungenaue Feststellung der Stasschen Konstante des Chlors bedingt sei. Nunmehr hat diese Vermutung ihre Bestätigung gefunden in einer Arbeit Baxters<sup>3)</sup> über das Atomgewicht des Jods, in der er mitteilt, daß von Richards und Wells eine Neubestimmung des Atomgewichtes des Chlors vorgenommen worden sei, die zu dem Werte 35,470 führte, ein Wert, den auch Baxter bestätigt, während die Stassche Konstante des Chlors den Wert 35,456 repräsentiert. Da die inzwischen erschienene Arbeit von Richards und Wells<sup>4)</sup> noch nicht von der Atomgewichtskommission beurteilt werden konnte, so blieb für uns nur übrig, bei der vorläufig noch bestehenden Unsicherheit von der Wahl des Chlorids abzusehen und das Bromid anzunehmen.

Bezüglich der Konstante des Broms scheint irgendwelche Unsicherheit bis jetzt nicht zu bestehen. Denn Richards<sup>5)</sup>, der im Verein mit mehreren Mitarbeitern durch Analyse der Bromide mehrere durch außerordentliche Exaktheit ausgezeichnete Atomgewichtsbestimmungen verschiedener Elemente ausführte, hat bei mehreren vergleichenden Bestimmungen immer einen mit der Stasschen Konstante identischen Wert erhalten, und er selbst, heute wohl derjenige, der die größten Erfahrungen auf diesem Gebiete besitzt, bevorzugt jederzeit die Analyse der Bromide gegenüber anderen Bestimmungsmethoden. Außerdem gestattet das Brom die Anwendung eines außerordentlich zweckmäßigen Apparates, der von Richards und seinen Mitarbeitern bei der Bestimmung der Atomgewichte des Nickels und Kobalts angewendet wurde und in wenig ver-

---

1) Köthner und Äuer, Ann. 337, 365.

2) Ladenburg, Ber. deutsch. chem. Ges. 35, 2275. 1902.

3) G. P. Baxter, Ztschr. anorg. Chem. 43, 31. 1905.

4) Richards und Wells, Chem. Zentral-Blatt 1905, II, 1.

5) Richards und Cushman, Proc. Amer. Acad. 33, 95. Ztschr. anorg. Chem. 16, 178.

änderter Form auch von uns zur Anwendung gelangte, wie wir später ausführen werden.

Nachdem wir uns über die zu untersuchende Verbindung im Klaren waren, schritten wir zur Aufklärung der Frage, ob sich das Wismutbromid in solcher Reinheit zur Analyse bringen lasse, daß es als Basis einer Atomgewichtsbestimmung dienen könne.

### Vorversuche und Material.

Um den bei der Analyse einzuschlagenden Weg festzustellen, war eine Reihe von Vorversuchen nötig, zu der wir uns auf folgende von der definitiven Herstellungsart des reinen Materiales nur durch ihre größere Einfachheit verschiedene Weise eine genügende Menge Wismutbromid herstellten. Den dazu benützten Apparat veranschaulicht Figur 1.

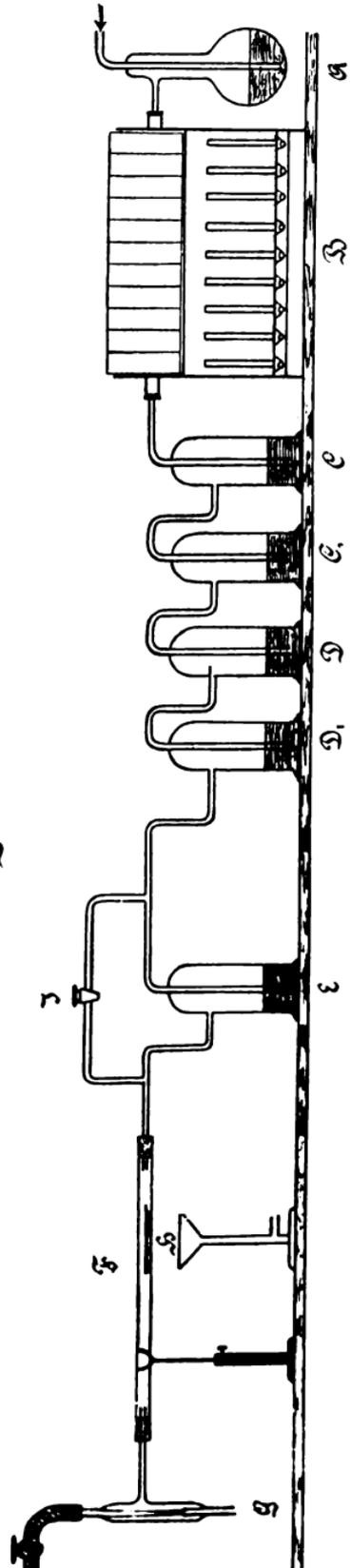
Der Kolben *A* enthält konzentriertes Ammoniakwasser. Im Verbrennungsofen *B* liegt eine mit Spiralen aus Kupferdrahtnetz gefüllte Röhre aus schwer schmelzbarem Glase. Die Flaschen *C* und *C*<sub>1</sub> enthalten verdünnte Schwefelsäure, die Flaschen *D* und *D*<sub>1</sub> konzentrierte Schwefelsäure. Die Flasche *E* enthält trockenes Brom, und den Schluß macht die mit der Wasserstrahlluftpumpe *G* verbundene Verbrennungsröhre *F*, die gegen die Pumpe hin etwas nach abwärts geneigt ist. Die Verbrennungsröhre *F* wird mit dem mit Wismut gefüllten Porzellanschiffchen *H* beschickt, und nunmehr werden die Flammen des Verbrennungsofens *B* angezündet. Nachdem das in dem Ofen liegende Rohr auf dunkle Rotglut erhitzt ist, wird ein langsamer Luftstrom bei geöffnetem Hahn *I* durch den Apparat gesaugt. Die Luft sättigt sich zunächst beim Durchstreichen durch das konzentrierte Ammoniakwasser in Flasche *A* mit Ammoniak. Das entstandene Gemenge von Luft und Ammoniak passiert nun die glühenden Kupferspiralen, wobei der Wasserstoff des Ammoniaks auf Kosten des Luftsauerstoffs verbrannt wird. Das aus der Verbrennungsröhre entweichende Gemenge von Stickstoff und etwa noch vorhandenem überschüssigen Ammoniak wird in den mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Flaschen *C* und *C*<sub>1</sub> von Ammoniak befreit und der nunmehr reine Stickstoff<sup>1)</sup> in den Flaschen *D* und *D*<sub>1</sub> getrocknet. Er

<sup>1)</sup> Die im Stickstoff noch enthaltenen Verunreinigungen, vor allem Kohlendioxyd, sind unschädlich.

gelangt bei geöffnetem Hahn *I* durch das obere Rohr des Zweiwegrohres direkt in das Verbrennungsrohr *F* und von da in die Pumpe. Nachdem die Luft aus dem Apparat verdrängt ist, erhitzt man das Schiffchen *H* durch einen Breitbrenner und schließt den Hahn *I*. Dadurch wird der Stickstoffstrom gezwungen, seinen Weg durch das Brom in Flasche *E* zu nehmen. Er gelangt so, mit Bromdämpfen gesättigt, an das Schiffchen *H*, wo das Wismutbromid in dem Maße sich bildet, als Bromdampf hinzutritt. Das gebildete Wismutbromid verflüchtigt sich und kondensiert sich, zum Teil als hellgelbes Pulver, zum Teil in Gestalt rotgelber Tröpfchen, die bald zu einer gelben kristallinischen Masse erstarren, in dem etwas nach abwärts geneigten kalten Ende der Verbrennungsröhre *F*.

Nachdem sich nun genügend Sublimat angesammelt hatte, wurde das Erhitzen des Wismuts in *H* unterbrochen, der Hahn *I* wieder geöffnet und die Röhre *F* im Stickstoffstrom erkalten gelassen. Nach dem Erkalten wurde das in einem zusammenhängenden Stück sich leicht ablösende Sublimat rasch in einem getrockneten und gewärmten Porzellanmörser zerrieben und das Pulver in ein ebenfalls getrocknetes und gewärmtes, mit gut schließendem Glasstopfen versehenes Wäagegläschen gebracht und im Exsikkator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt.

Fig. 1.



Das so dargestellte Wismutbromid ist ein zitronengelbes Pulver, das sich mit Wasser sofort unter Abscheidung eines weißen basischen Salzes zersetzt, an der Luft Wasser anzieht und zerfließt. Geschmolzen ist es eine dunkelrote Flüssigkeit, die bei ca. 450° siedet und beim Erkalten zu einer gelben, kristallinischen Masse erstarrt.

Die nächste Frage war nun die nach einem geeigneten Lösungsmittel für das Wismutbromid. Natürlich konnte als solches nur verdünnte Salpetersäure in Frage kommen. Die Anwendung derselben bringt aber zwei Übelstände mit sich, mit deren Beseitigung die ganze Atomgewichtsbestimmung nach der Methode, wie wir sie vorhaben, steht und fällt. Einerseits muß die anzuwendende Säure genügend stark sein, um die Bildung und Mitausfällung basischer Salze zu verhindern, andererseits aber darf sie nicht zu konzentriert sein, um den bei der Auflösung des Wismutbromides entstehenden Bromwasserstoff nicht zu oxydieren. Tritt nämlich freies Brom auf, so wird dieses beim Hinzufügen von Silberlösung nicht quantitativ als Bromid gefällt, sondern ein Sechstel des Broms geht als Bromsäure verloren, und man bekäme infolgedessen für Wismut ein zu hohes Atomgewicht. Das Ergebnis einer außerordentlich großen Anzahl diesbezüglicher Versuche war die Tatsache, daß eine doppeltnormale Salpetersäure am geeignetsten ist, beiden oben berührten Übelständen zu begegnen. Löst man z. B. schon Kaliumbromid in doppeltnormaler Salpetersäure, so ist weder durch Schwefelkohlenstoff und Chloroform, noch durch Stärkelösung freies Brom nachweisbar, andererseits löst sich Wismutbromid ziemlich leicht und vollständig in Salpetersäure von der angegebenen Stärke, und daß auch beim Versetzen mit Silbernitratlösung nach dem von uns beobachteten Verfahren keine Mitausfällung von basischem Salze eintritt, zeigen die nächsten Versuche.

Eine genau abgewogene Menge Wismutbromid wurde in  $\frac{2}{1}$  n-Salpetersäure gelöst und die zur Ausfällung nötige Menge angesäuerter Silberlösung tropfenweise unter stetem Schütteln zugesetzt. Die Silberlösung wurde in folgender Weise hergestellt. 42,4925 g ganz besonders gereinigtes Silbernitrat wurden abgewogen, in einen Meßkolben von 250 ccm gebracht und so viel von einer genau titrierten, etwa fünffach normalen Salpetersäure

zugefügt, daß beim Auffüllen mit Wasser auf 250 ccm eine Normalsilberlösung entstand, deren Gehalt an freier Säure einer doppeltnormalen Salpetersäure entsprach. Von dieser Silberlösung wurde nur wenig mehr, als der theoretisch nötigen Menge<sup>1)</sup> entsprach, bei der Fällung nach obigem Verfahren angewandt.

Nach vollendeter Fällung ließ man den Niederschlag im Dunkeln absitzen. Die Filtration erfolgte durch einen Neubauer-tiegel. Der Niederschlag wurde so lange mit doppeltnormaler Salpetersäure gewaschen, bis im ablaufenden Filtrat weder eine Reaktion auf Silber, noch auf Wismut mehr zu konstatieren war, dann mit Wasser bis zum Aufhören der saueren Reaktion nachgewaschen und schließlich der Tiegel im Trockenschrank bei 105—110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Zwei Analysen des Wismutbromids nach dieser Methode ergaben folgende Resultate:

I. Angewandt	1,0505 g BiBr <sub>3</sub> .	Gefunden	1,3212 g AgBr.
II. „	1,5327 g BiBr <sub>3</sub> .	„	1,9294 g AgBr.

Ausgerechnet ergibt sich:

I. 53,51% Br. II. 53,57% Br.

Aus diesen beiden Bestimmungen erhält man das Atomgewicht des Wismuts für

I. = 208,33; für II. = 207,91.

Der theoretische Gehalt des Wismutbromides an Brom ist

53,559% für Bi = 208

53,440% für Bi = 209.

Durch diese Analysen wurde bewiesen, daß das Wismutbromid auf dem von uns eingeschlagenen Wege leicht in konstanter Zusammensetzung zu erhalten sei, und daß wir, wenn wir schließlich die Bereitung des Analysenmaterials in einem ganz besonders gut konstruierten Apparate, wie er uns später zur Verfügung stand, vornehmen konnten, unbedingt ein allen Anforderungen entsprechendes Präparat erhalten mußten.

Noch aber war eine wichtige Frage zu entscheiden, nämlich: ob der gefundene hohe Prozentgehalt des Wismutbromides an Brom nicht davon herrühre, daß der Niederschlag nicht frei von Wismut erhalten werden könne. Um dies zu konstatieren,

<sup>1)</sup> Bei dieser Berechnung wurde Bi = 208 gesetzt.

wurde jeder der erhaltenen Niederschläge von Silberbromid mit reinstem Kaliumcyanid zusammengeschmolzen, der Rückstand zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Schwefelsäure und schließlich wieder mit Wasser peinlichst ausgewaschen und dann in konzentrierter Salpetersäure gelöst. Die Lösung wurde mit Ammoniak versetzt, bis der zuerst entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hatte; dann wurde noch Ammoniumcarbonat zugesetzt. Auch nach tagelangem Stehen zeigte sich nicht eine Spur von einer Trübung, wodurch die Abwesenheit einer nachweisbaren Menge von Wismut bewiesen und somit auch die Frage nach der Anwendbarkeit der Methode bejaht wurde.

Um aber ganz sicher zu sein, daß in dem Niederschlage kein Wismut sich befinde, wurde noch ein quantitativer Versuch in folgender Weise ausgeführt.

Eine bestimmte Menge Wismutbromid wurde in  $\frac{2}{1}$  n-Salpetersäure gelöst und das Brom als Silberbromid ausgefällt, wie oben angegeben. Der Niederschlag wurde durch einen äußerst genau gewogenen Neubauertiegel filtriert und in angegebener Weise mit Salpetersäure und Wasser gewaschen. Dann wurde der Niederschlag noch feucht im Tiegel mit konzentriertem Ammoniak übergossen, einige Zeit stehen gelassen und dann langsam abgesaugt. Dies wurde so oft wiederholt, bis das ablaufende Ammoniak nicht mehr auf Silber reagierte. Dann wurde noch mit Wasser bis zum Aufhören der Ammoniakreaktion gewaschen, der Tiegel wie vorher getrocknet und gewogen. Es zeigte sich, daß das Gewicht des Tiegels unverändert geblieben war, was nicht der Fall hätte sein können, wenn sich Wismut im Niederschlag befunden hätte.

Nachdem wir also sicher waren, daß durch Analyse des Wismutbromides unser Zweck wohl zu erreichen sei, gingen wir an die Herstellung chemisch reinen Materiales.

Von chemisch reinem Wismut standen uns zunächst drei Metallsorten zur Verfügung, von denen wir die eine der Güte des Herrn Geh. Rates Prof. Dr. A. Classen verdankten, die beiden anderen waren die von A. Gutbier unter peinlichster Befolgung der Originalvorschriften Schneiders und Classens hergestellten Wismutsorten; die vierte Sorte war von uns nach einem neuen Verfahren dargestellt.

I. Metallsorte. Es war das diejenige Metallsorte, welche

Herr Geh. Rat Prof. Dr. A. Classen zu seiner Atomgewichtsbestimmung benützt hatte und uns im Interesse der Wissenschaft mit größter Liebenswürdigkeit zur Verfügung gestellt hatte, wofür wir auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank zum Ausdruck bringen. Sie war spektralanalytisch rein befunden worden.

II. Metallsorte. Von A. Gutbier und L. Birckenbach nach der Originalvorschrift Classens<sup>1)</sup> hergestellt. Sie verfahren dabei folgendermaßen:

Reinstes Wismutoxychlorid der Firma Merck wurde in konzentrierter frisch destillierter Salzsäure gelöst und unter Umrühren mit Alkohol versetzt. Die filtrierte Wismutlösung verteilten sie in zehn Bechergläser von je vier Liter Inhalt und fällten das Wismut durch Hinzufügen von frisch destilliertem und filtriertem Wasser als Oxychlorid aus. Die über den Niederschlägen stehende Flüssigkeit wurde abgossen und mehrmals mit der gleichen Menge Wasser versetzt, wodurch nur drei Fünftel des Wismutes als Oxychlorid gefällt wurden. Die Niederschläge wurden mit Wasser dekantiert und so lange gewaschen, bis im Filtrat keine Salzsäure mehr nachweisbar war; dann wurde der Niederschlag von neuem in Salzsäure gelöst und mit Wasser ausgefällt. Das ganze Verfahren wurde in dieser Weise zwölfmal wiederholt. Das schließlich gewonnene Oxychlorid wurde sehr sorgfältig ausgewaschen und nach dem Trocknen in Salzsäure gelöst; hierauf verdünnte man mit Wasser, filtrierte und fällte mit frisch bereitetem Ammoniak und Ammoniumcarbonat wiederholt aus. Diese ganze Operation wurde dreimal hintereinander ausgeführt. Endlich löste man die mit Wasser ausgewaschenen Niederschläge in Salzsäure und stellte durch Wasser nochmals Wismutoxychlorid her, welches nach dem Dekantieren und Trocknen mit reinstem Cyankalium im Porzellantiegel zu Metall reduziert wurde. Der Regulus wurde noch einmal unter Cyankalium umgeschmolzen und dann poliert.

Das auf diese Weise erhaltene Metall wurde in reinster Salpetersäure gelöst, die Lösung bis zur Abscheidung mit reinem Ammoniak versetzt und durch einige Tropfen Salpetersäure die klare Lösung wieder hergestellt, hierauf 50 ccm

<sup>1)</sup> A. Classen, Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 950; L. Birckenbach, a. a. O., S. 21.

Salpetersäure zugegeben und mit viel Wasser verdünnt. Die Lösung wurde nun der Elektrolyse unterworfen. Als Anode diente ein sehr dünnes Platinblech, während als Kathode ein Platinnetz angewendet wurde.

Sie begannen den Versuch mit einer Stromstärke von 1,5 Ampère und 2,5 Volt und bemerkten gleich zu Anfang der Stromwirkung das Auftreten eines bronzefarbenen Beschlages an der Anode, der sich mit der Zeit sehr vermehrte und zu Boden setzte; an der Kathode schied sich mit silberweißer Farbe Wismut ab, das in kristallinischen Zweigen und Ästen weiterwuchs. Dasselbe wurde mit Alkohol und Äther abgewaschen, hierauf mit Cyankalium im Porzellantiegel mehrmals umgeschmolzen und poliert.

III. Metallsorte. Von A. Gutbier und L. Birckenbach nach der Originalvorschrift Schneiders<sup>1)</sup> hergestellt.

Sie lösten je 280 g chemisch reinstes, erst noch dreimal umgefälltes Wismutsubnitrat der Firma Merck in der nötigen Menge Salpetersäure vom spez. Gew. 1,5; die Lösung wurde mit frisch bereitetem Ammoniak übersättigt und mit frisch bereitetem Schwefelammonium in genügendem Überschuß versetzt. Nach längerem Digerieren filtrierten sie vom Schwefelwismut ab, behandelten dieses nach dem Auswaschen mit verdünnter reiner, frisch bereiteter Salzsäure, um jede Spur des eventuell vorhandenen Eisens zu entfernen. Der ausgewaschene Rückstand wurde in ein großes Becherglas gegeben und 24 Stunden lang mit reiner, verdünnter Salzsäure dekantiert, wobei die Säure sechsmal erneuert wurde; dann wurde das Produkt mit Wasser dekantiert, bis dieses neutral reagierte, abfiltriert und auf dem Wasserbade scharf getrocknet. Das getrocknete Wismut-sulfid zersetzten sie mit reiner starker Salpetersäure, erhitzen die Lösung so lange, bis keine roten Dämpfe mehr auftraten, verdünnten mäßig mit Wasser, beseitigten den ausgeschiedenen Schwefel durch mehrfache Filtration und verdampften zur Trockene. Der Rückstand wurde in Wasser verteilt und wiederholt mit überschüssiger Natronlauge<sup>2)</sup> digeriert, bis das Filtrat keine Schwefelsäurereaktion mehr gab. Die vollständige Ent-

<sup>1)</sup> Schneider, J. pr. Chem. 50, 461; L. Birckenbach, a. a. O., S. 20.

<sup>2)</sup> Die Natronlauge war aus metallischem Natrium mit reinstem Wasser bereitet.

fernung der aus Einwirkung der Salpetersäure auf das Schwefelwismut entstandenen Schwefelsäure war deshalb dringend notwendig, weil sonst stets etwas basisches Wismutsulfat mitgefällt wird, wenn später das basische Nitrat abgeschieden werden soll.

Das hinterbliebene, sorgfältig ausgewaschene Wismutoxyd wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Kristallisation abgedampft, die Kristalle nach Beseitigung der Mutterlauge mit stark verdünnter Salpetersäure abgewaschen und auf bekannte Weise in basisches Nitrat verwandelt. Letzteres wurde nach dem Auswaschen wieder in Salpetersäure gelöst, worauf sie mit der Lösung und mit dem Kristallanschub genau ebenso verfahren wie zuerst. Dieselbe Operation wiederholten sie noch einmal. Das dann zuletzt erhaltene basische Nitrat wurde nach dem Trocknen durch Glühen in Wismutoxyd verwandelt und dies im Strom von reinem Wasserstoffgas reduziert; schließlich wurde dasselbe mit Cyankalium umgeschmolzen und poliert.

IV. Metallsorte. Die Herstellungsart dieser Sorte unterscheidet sich von allen anderen hauptsächlich durch die Vorreinigung, während bei der Elektrolyse des gereinigten Materials im wesentlichen Classens Vorschriften befolgt wurden.

Zur vorläufigen Reinigung wurde käufliches Wismutmetall in Salpetersäure gelöst und aus der Lösung durch Zusatz von viel Wasser als basisches Nitrat gefällt. Der Niederschlag wurde sorgfältigst mit Wasser gewaschen, dann durch Salpetersäure wieder in Lösung gebracht und die gleiche Prozedur wiederholt. Das so erhaltene, doppelt gefällte basische Wismutnitrat wurde wieder mit Salpetersäure in Lösung gebracht, zu der konzentrierten, stark sauren Lösung eine konzentrierte Lösung von reinsten, mehrmals umkristallisierter Oxalsäure im Überschuß gegeben und nach gehöriger Durchmischung mit einer großen Menge Wasser versetzt. Das ausgefallene Wismutoxalat wurde nunmehr bis zum Verschwinden der Salpetersäurereaktion mit Wasser gewaschen, getrocknet und unter einer Decke von ausgeglühtem Kienruß geglüht. Der erhaltene Regulus wurde dann unter reinstem Cyankalium mehrmals umgeschmolzen.

Zur Elektrolyse wurde der Regulus wieder in Salpetersäure gelöst, in einer Platinschale stark eingedampft und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Dann wurde die Flüssigkeit nach Lösung der Abscheidung der Elek-

trolyse unterworfen, wobei die Platinschale als Anode und eine runde Platinscheibe als Kathode diente. Die Stromstärke betrug 0,5—0,6 Ampère bei 3—5 Volt Klemmenspannung. Als Stromquelle diente die Akkumulatorenbatterie des Laboratoriums. Selbstverständlich wurden während der Elektrolyse alle Vorichtsmaßregeln getroffen, um irgendwelche Verunreinigungen abzuhalten und in einem Raum gearbeitet, der absolute Garantie gegen das Eindringen schädlicher Gase, z. B.  $H_2S$ , bot.

Das Wismut schied sich unter diesen Bedingungen zum Teil kristallinisch, zum Teil in großen, gut ausgebildeten Kristallen an der Kathode ab.

Bei dieser Gelegenheit bemerkten auch wir einen gelbbraunen Anflug an der Anode<sup>1)</sup>, der Bleisuperoxyd schon aus dem Grunde nicht sein kann, weil er sich bei Unterbrechungen der Elektrolyse, die nötig waren, um das abgeschiedene Metall an der Kathode abzulösen, in kurzer Zeit wieder auflöste. Wenn sich immer eine genügende Menge Wismut an der Kathode abgeschieden hatte, wurde die Elektrolyse unterbrochen, die Kathode zuerst mit verdünnter Salpetersäure, dann nach und nach mit Wasser, Alkohol und Äther abgespült und getrocknet. Durch Biegen des Kathodenbleches gelang es leicht, das in spröden Krusten abgeschiedene Wismut von der Kathode zu trennen. Das Metall wurde bis zum Gebrauche in einem mit gutschließendem Glasstopfen versehenen Wägegglas im Exsikkator aufbewahrt.

Zur Darstellung chemisch reiner Salpetersäure verfahren wir folgendermaßen:

Jeweils 80 ccm reinster, rauchender Salpetersäure der Firma Merck wurden in einer Platinretorte der Destillation unterworfen unter Verwerfung des Vorlaufs von 20 ccm und des Restes von 20 ccm, so daß bei jeder Destillation nur der Mittellauf von 40 ccm aufgefangen wurde. Mit der so gewonnenen Säure wurde in gleicher Weise noch einmal verfahren. Als Konden-

---

<sup>1)</sup> L. Birckenbach untersuchte den abgeschiedenen Körper, wobei sich derselbe als absolut bleifrei erwies. Er stellte sich als ein Wismutperoxyd heraus. L. Birckenbach, a. a. O., S. 35. A. Gutbier hat im Verein mit R. Bünz den Körper näher untersucht. Vgl. R. Bünz, Experimentaluntersuchung über die Wismutperoxyde. Inauguraldissertation, Erlangen 1905.

sationsrohr diente die Kühlröhre eines Liebigschen Kühlers, die im hiesigen Laboratorium seit Jahren zu diesem Zwecke im Gebrauch ist und vorher peinlichst gereinigt und mit Salpetersäure ausgekocht war. Außerdem wurde noch die Vorsicht beachtet, die ersten Destillate wegen der eventuell aus dem Glase aufgenommenen Verunreinigungen ganz zu verwerfen.

Die so gewonnene Säure erwies sich als absolut chlor- und eisenfrei, hinterließ auch beim vorsichtigen Abdampfen in einer Platinschale keinen sicht- und wägbaren Rückstand.

Chemisch reines Silber erhielten wir, indem wir reinstes, von der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt bezogenes Silber nach dem bekannten Verfahren von Stas reinigten. Das in der Fabrik elektrolytisch abgeschiedene Silber wurde in reinster Salpetersäure gelöst und die Lösung mit so viel reinstem, frisch bereitetem Ammoniakwasser versetzt, bis der zuerst entstandene Niederschlag wieder in Lösung gegangen war. Nach Zufügung von etwas ammoniakalischer Kupferoxydlösung wurde dann reinstes, frisch bereitetes Ammoniumsulfid in geringem Überschuß zugesetzt und die Flüssigkeit längere Zeit mäßig erwärmt. Das in feinverteilter Form abgeschiedene Silber wurde nunmehr sukzessive mit Ammoniumsulfidlösung, Ammoniak und Wasser gewaschen, getrocknet, im Vakuum geglüht und im evakuierten Exsikkator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt.

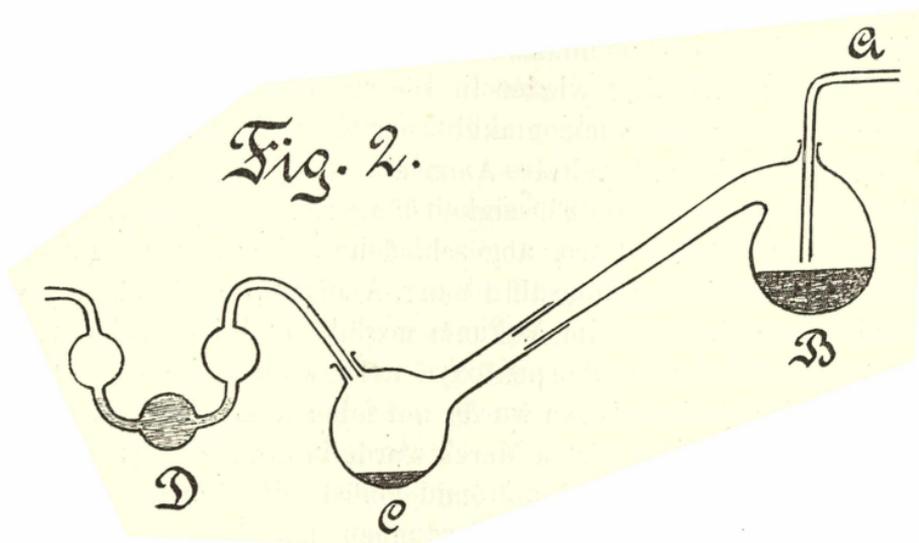
Chemisch reines Brom wurde auf folgendem Wege erhalten.

Reines Brom der Firma Merck wurde in einer konzentrierten Lösung von reinem Calciumbromid gelöst, die Lösung längere Zeit stehen gelassen, durch Verdünnen mit viel Wasser das Brom wieder ausgefällt, von der Lösung getrennt und durch längeres Stehen über geschmolzenem Calciumbromid getrocknet. Das so gereinigte Brom wurde der Destillation unterworfen, wozu folgender Apparat diente (Fig. 2).

Durch ein Rohr *A*, das in den Tubus der Retorte *B* eingeschliffen ist und bis in die Mitte der Retorte reicht, tritt ein langsamer Strom gereinigten und sorgfältigst getrockneten Kohlendioxydes ein. Nachdem alle Luft aus dem vorher peinlichst gereinigten und getrockneten Apparat verdrängt ist, wird das oben erhaltene Brom durch den Tubus rasch eingefüllt und im Strome von Kohlendioxyd der Destillation unterworfen. Es sammelt sich in der an die Retorte angeschliffenen mit Eis

gekühlten Vorlage *C* an, während das Kohlendioxyd durch den in den Tubus der Vorlage eingeschlifenen, mit konzentrierter reiner Schwefelsäure beschickten Kugelapparat *D* entweicht. Das erhaltene Brom wurde unter den gleichen Vorsichtsmaßregeln nochmals destilliert und dann bis zum Gebrauch in einer mit tadellos eingeschlifenen Glasstopfen versehenen Kappenflasche aufbewahrt.

Chemisch reines Wasser endlich wurde erhalten, indem destilliertes Wasser zuerst mit Kalk, dann mit Kaliumpermanganat versetzt der Destillation aus einer Platinretorte unterworfen wurde, wobei als Kühlröhre ein Rohr aus chemisch reinem Zinn diente. Auch hier wurde, wie oben bei der Destillation der reinen Salpetersäure angegeben, immer nur der Mittellauf aufgefangen



Nachdem wir nun die nötigen Materialien hatten, konnten wir an die Herstellung des chemisch reinen Wismutbromids gehen. Der Apparat, den wir hierzu benutzten, ist in Fig. 3 schematisch dargestellt. Er ist mit geringen Abänderungen derselbe, den Richards und seine Mitarbeiter bei der Atomgewichtsbestimmung des Nickels und Kobalts benutzten<sup>1)</sup>. Wir wollen nun eine genaue Beschreibung des Apparates sowie seiner Anwendungsweise geben.

*A* ist ein Stuhlsches Wasserstrahlgebläse, mit dessen Hilfe man einen kräftigen Luftstrom erzeugen kann, der zunächst

<sup>1)</sup> Richards und Baxter, Ztschr. anorg. Chem. 16, 372.

Fig. 3.

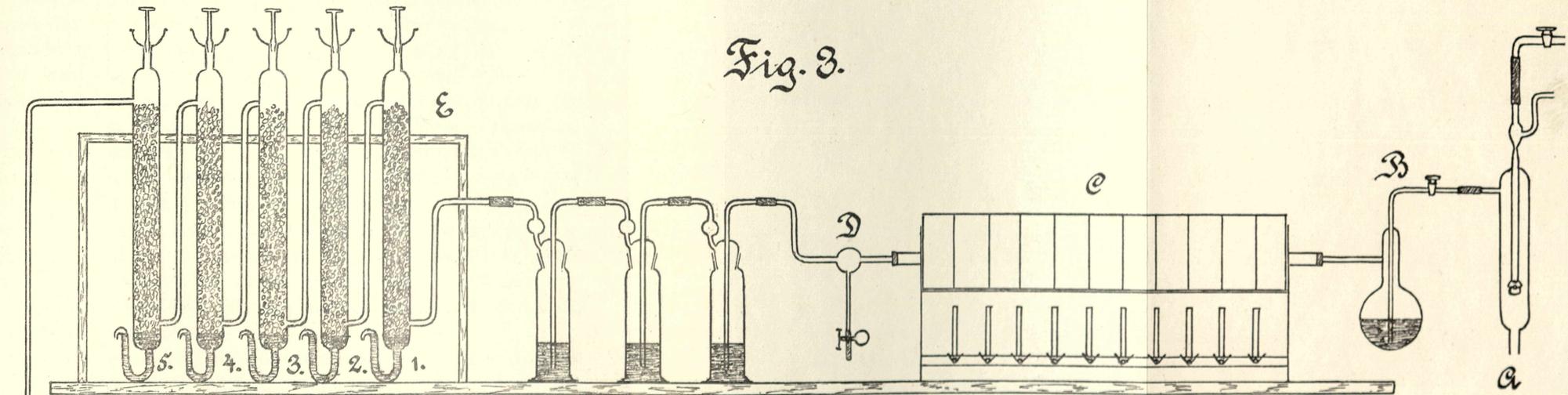


Fig. 3a.

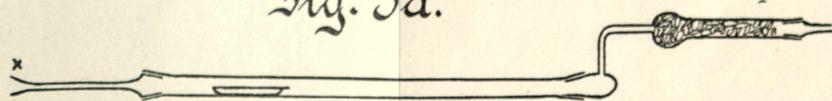
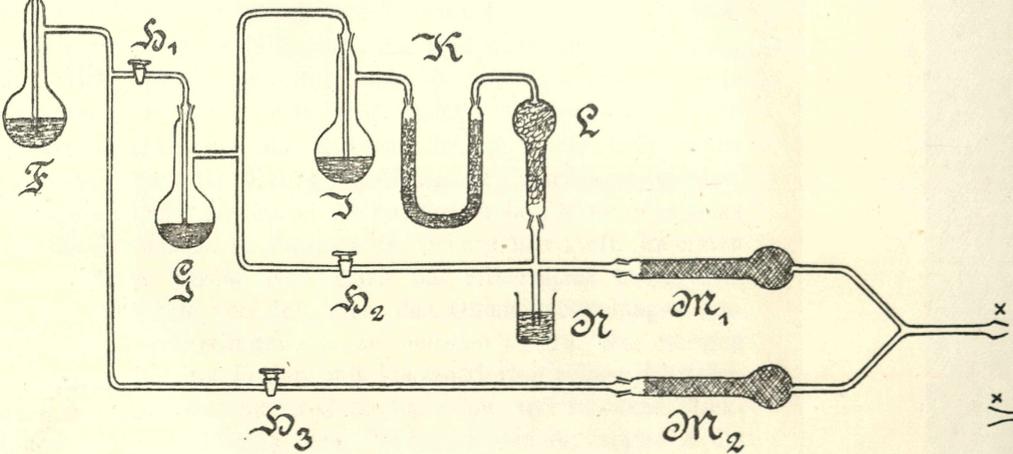
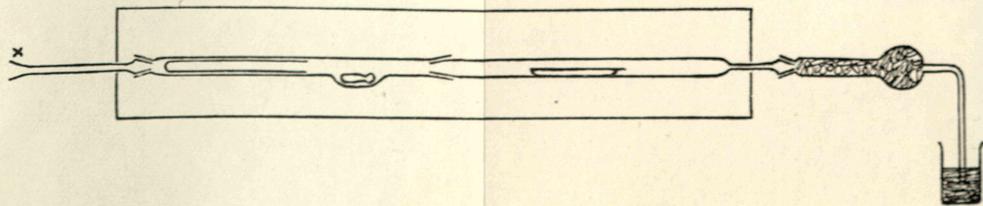


Fig. 3b.





durch die mit konzentriertem Ammoniakwasser beschickte Flasche *B* hindurchgepreßt wird, von wo aus er, mit Ammoniak gesättigt, durch das mit Kupferspiralen gefüllte, im Verbrennungsofen *C* liegende und bis zur Rotglut erhitzte Porzellanrohr streicht. Hier wird der Wasserstoff des Ammoniaks auf Kosten des Luftsauerstoffes oxydiert, so daß aus dem Porzellanrohr ein Gemenge von Stickstoff, Ammoniak und Wasser entweicht. Das Wasser kondensiert sich größtenteils in der Kugelhöhle *D*, aus der es durch Öffnen des mit einem Quetschhahne geschlossenen unteren Ansatzrohres abgelassen werden kann. Dadurch wird vermieden, daß kondensiertes Wasser in die heiße Porzellanröhre zurückfließt. Wir brachten diese Kugelhöhle erst später an, nachdem wir vorher durch Zurückfließen von Wasser unangenehme Erfahrungen insofern machen mußten, als das heiße Porzellanrohr zersprang.

Nunmehr passiert das Gasgemenge 3 Waschflaschen, die mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt sind. Hier wird das Gemenge von Ammoniak befreit und gelangt in den Reinigungsapparat *E*. Derselbe besteht aus 5, etwa 40 cm langen Türmen, die mit Glasperlen gefüllt sind. Sie sind oben zuerst verengert, dann trichterförmig erweitert und in der Verengung ist ein Glasstab, der oben einen Griff besitzt, eingeschliffen. Nach Entfernung dieser Stäbe können die im Turm befindlichen Glasperlen mit der Reinigungsflüssigkeit überrieselt werden, wobei die Flüssigkeit durch die unteren, heberförmig gebogenen Ansätze der Türme in vorgestellte Bechergläser läuft. Im ersten dieser Türme werden die Perlen mit Silbernitrat übergossen, um den Gasstrom von den, von den Gummiverbindungen herührenden Verunreinigungen zu befreien<sup>1)</sup>. In den übrigen 4 Türmen sind die Perlen mit konzentrierter reiner Schwefelsäure benetzt. Der nun vollständig reine und trockene Stickstoffstrom passiert nach dem Verlassen des Apparates *E* die mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Flasche *F*, die verhindert, daß ein Zurückweichen von Gasen und Dämpfen eintritt, und ist nun gezwungen je nach der Hahnstellung verschiedene Wege einzuschlagen. Öffnet man Hahn *H*<sub>3</sub> und schließt Hahn

---

<sup>1)</sup> Vom Eintritt in den Reinigungsapparat *E* an sind alle Teile des Apparates ineinander eingeschliffen.

$H_1$ , so gelangt der Stickstoffstrom durch das mit Phosphor-  
 pentoxyd gefüllte Kugelrohr  $M_2$  direkt in die später zu be-  
 schreibenden, an den Apparat durch Schliffe ansetzbaren Röhren  
 Fig. 3a oder Fig. 3b. Schließt man Hahn  $H_3$  und öffnet man  
 $H_1$  und  $H_2$ , so ist der Stickstoffstrom gezwungen, durch das in  
 $G$  enthaltene Brom hindurchzustreichen, von wo aus er, mit  
 Bromdämpfen gesättigt, durch das ebenfalls mit Phosphorpen-  
 toxyd gefüllte Kugelrohr  $M_1$  in die jeweils vorgelegte Röhre  
 gelangt. Bei geöffnetem Hahn  $H_1$  und geschlossenen Hähnen  $H_2$   
 und  $H_3$  endlich gelangt der Stickstoffstrom durch  $G$ , mit Brom-  
 dämpfen beladen, in die Flasche  $I$ , die roten Phosphor und  
 konzentrierte Bromwasserstoffsäure enthält. Durch Umsetzung  
 des mitgeführten Broms in Bromwasserstoff nach der Gleichung:  

$$P + 3 Br + 3 H_2 O = P(OH)_3 + 3 HBr$$
 belädt sich der Stick-  
 stoff mit Bromwasserstoff. Das Gasgemenge passiert nun zur  
 Entfernung der letzten Spuren von Brom das U-Rohr  $K$ , in dem  
 sich mit rotem Phosphor und Bromwasserstoff benetzte Glas-  
 perlen befinden, gelangt zur Trocknung in das mit geschmolzenem  
 Calciumbromid gefüllte Rohr  $L$ , dann in das mit Phosphorpen-  
 toxyd gefüllte Kugelrohr  $M_1$  und von da in die vorgelegte Röhre.

So kompliziert dieser Apparat erscheint, so einfach und  
 zweckentsprechend ist seine Handhabung, indem er durch ein-  
 fache Umstellung eines oder zweier Hähne erlaubt, nach Be-  
 lieben reinen Stickstoff, oder ein Gemenge von Stickstoff mit  
 Brom oder Bromwasserstoff herzustellen, eine Eigenschaft, von  
 der wir später ausgedehnten Gebrauch machten.

Zur Darstellung des reinen Wismutbromids wurde nun die  
 in Fig. 3a abgebildete Röhre durch einen Glasschliff an den  
 oben besprochenen Apparat angesetzt. Die Röhre ist aus schwer  
 schmelzbarem Glase, an deren einem Ende eine Kugelhöhre in  
 der veranschaulichten Weise eingeschliffen ist. Diese Kugelhöhre  
 wurde mit geschmolzenem Calciumbromid gefüllt. Nachdem das  
 mit Wismut gefüllte Schiffchen in die Röhre gebracht worden  
 war, wurde der Apparat in Betrieb gesetzt, wobei vorläufig  
 Hahn  $H_1$  und  $H_2$  geschlossen,  $H_3$  geöffnet war. Nachdem alle  
 Luft aus dem Apparat entfernt war, wurde Hahn  $H_1$  und  $H_2$   
 geöffnet,  $H_3$  geschlossen und das Schiffchen mit einem Breit-  
 brenner erhitzt. Es bildete sich das Wismutbromid in der schon  
 beschriebenen Weise und wurde, nachdem sich eine genügende

Menge angesammelt hatte, in der angegebenen Weise aus dem Rohre entfernt, zerrieben, in ein Wägegläschen eingefüllt und im Exsikkator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt.

Wir erhielten so aus den vier verschiedenen Sorten Wismut vier Sorten Wismutbromid, deren Numerierung den Nummern des metallischen Wismuts entspricht.

Nunmehr konnten wir mit der

### Ausführung der Analysen

beginnen.

Ein ausgeglühtes Platinschiffchen wurde mit Wismutbromid gefüllt und in den in Fig. 3*b* veranschaulichten Apparat gebracht, der an Stelle der in Fig. 3*a* abgebildeten Röhre mit dem großen Apparat durch Glasschliff verbunden wurde. Derselbe dient zur Trocknung des Wismutbromids vor der Wägung und zur Umwandlung des etwa entstandenen Oxybromides in Bromid. Er besteht aus zwei Glasröhren, deren eine das Wägerohr aufnimmt, in dem das Schiffchen zur Wägung gelangt. Der dazugehörige Glasstopfen liegt in einer kleinen Ausbuchtung der Röhre. An diese erste, im Bilde links befindliche Röhre ist die zweite angeschliffen, die zur Aufnahme des Schiffchens dient, und an sie wieder ist eine Kugelhöhre angeschliffen, die mit geschmolzenem Calciumbromid gefüllt ist. Das Ganze kann in einem Asbestofen mittelst eines Heizrohres erhitzt werden, außerdem sind im Deckel des Asbestkastens Thermometer angebracht, die gestatten, die Temperatur im Innern genau zu verfolgen. Nachdem nun das Platinschiffchen mit dem Wismutbromid in den Apparat gebracht ist, wird derselbe in Gang gesetzt und zunächst durch reinen Stickstoff alle Luft verdrängt. Dann wird durch Schließung der Hähne  $H_3$  und  $H_2$  und bei offenem Hahne  $H_1$  der Stickstoff gezwungen, seinen Weg durch die Flaschen  $G$  und  $I$  zu nehmen, so daß er nun, mit Bromwasserstoff beladen, völlig getrocknet in den Apparat 3*b* kommt. Dieser wird mittelst des Heizrohres auf 130 bis 150° erhitzt und ca. 3 Stunden lang bei dieser Temperatur das Stickstoff-Bromwasserstoffgemenge übergeleitet. Dann werden die Flammen unter dem Asbestofen ausgelöscht und während des Erkaltes wieder reiner Stickstoff durch den Apparat geleitet. Ohne daß das Durchleiten des Stickstoffs unterbrochen wird, wird nun

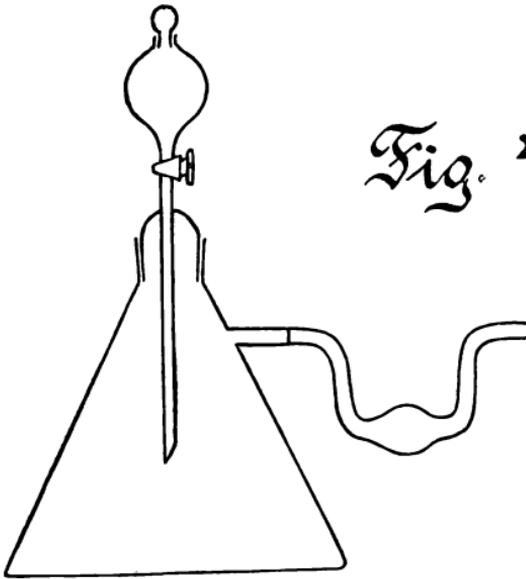
die am Ende des Apparates befindliche Kugelröhre abgenommen und das Schiffchen mit Hilfe eines in einen langen Glasstab eingeschmolzenen, hackenförmig gebogenen Platindrahtes in das Wägegglas geschoben und mittelst desselben Stabes der Stopfen aus der Ausbuchtung geholt und in das Wägegglas gedrückt, so daß dieses verschlossen war. Dann wird der Apparat 3*b* von dem großen Apparat abgenommen, auseinandergenommen, das Wägegglas herausgeholt und in einen Phosphorpentoxyd-exsikkator gebracht, wo es noch mehrere Stunden bis zur Wägung verweilt. Auf diese Weise wird erzielt, daß das Wismutbromid völlig trocken und frei von Oxybromid erhalten wird, da es bis zum Verbringen in das Gefäß, in dem die Fällung vorgenommen wird, mit Luft nicht in Berührung kommt, und etwa vorher, beim Zerreiben des Wismutbromids und beim Einfüllen in das Schiffchen, gebildetes Oxybromid durch die Einwirkung des Bromwasserstoffs wieder in Bromid verwandelt wird.

Das Wägegglas wurde nun genau gewogen und dann die ganze Prozedur wiederholt, um zu sehen, ob sich kein Gewichtsunterschied feststellen lasse, der gezeigt haben würde, daß das Bromid noch nicht analysenrein sei. Obwohl sich keine Gewichts-differenz zeigte und somit die Wiederholung der Prozedur un-nötig war, wurde doch bei allen Bestimmungen das doppelte Erhitzen der Sicherheit halber vorgenommen. Auf diese Weise wurde das Bruttogewicht des Wismutbromides, des Schiffchens und des Wägegglases ermittelt. Dann wurde das Wismutbromid rasch aus dem Schiffchen in den nachher zu beschreibenden Fällungskolben gebracht, worin es sofort weiter behandelt wurde, wie unten angegeben. Das Schiffchen wurde mit den in ihm hängen gebliebenen geringen Resten von Wismutbromid wieder in den Apparat 3*b* gebracht und genau so behan-delt wie vorher. Dann wurde es wieder gewogen, und die Differenz aus der ersten und dieser zweiten Wägung ergab das Gewicht des angewandten Wismutbromides. Wir bielten diese Art des Wägeverfahrens für besser, als zuerst die Tara der Gefäße zu ermitteln und dann alles Wismutbromid aus dem Schiffchen mittelst doppeltnormaler Salpetersäure herauszuspülen, weil im Moment, wo die Salpetersäure mit dem Wismutbromid in Berührung kommt, sich immer etwas Wismutoxybromid bildet, welches fest haften bleibt und sich nur langsam löst. Bei der

Zeit, die die völlige Lösung beansprucht, sind aber Verluste von Bromwasserstoff aus der sauren Lösung sehr wahrscheinlich.

Den Apparat, in dem die Fällung des Silberbromids vorgenommen wurde, veranschaulicht Fig. 4.

In einen Erlenmeyerkolben von 1 Liter Inhalt mit sehr weitem Hals ist ein Tropftrichter eingeschlifft, dessen Ausflußrohr in  $\frac{1}{3}$  Höhe des Kolbens endigt; oben ist am Kolben ein seitlicher Tubus angebracht, in den eine Péligotröhre eingeschlifft ist. Die Péligotröhre dient zur Aufnahme von doppelt-normaler Salpetersäure, die mit einigen Kubikzentimetern Silberlösung versetzt ist.



In diesen Kolben wurde also das Wismutbromid gebracht, dann der Kolben durch Aufsetzen des Trichterrohres und Einsetzen der in oben beschriebener Weise beschickten Péligotröhre verschlossen und nunmehr durch das Trichterrohr doppeltnormale Salpetersäure zufließen gelassen. Unter häufigem vorsichtigen Umschwenken löste sich das Wismutbromid nach einiger Zeit.

Dann wurde zur Ausfällung geschritten, die in einem dunklen Raum bei rotem Licht vorgenommen wurde. Als Fällungsmittel diente eine normale Silberlösung, die mit so viel Salpetersäure versetzt war, daß ihr Gehalt an freier Säure ungefähr einer doppeltnormalen Salpetersäure entsprach. Von dieser Silberlösung wurde zunächst nicht mehr als die theoretisch nötige Menge, wobei  $\text{Bi} = 208$  gerechnet wurde, tropfenweise

unter stetem langsamen Umschwenken des Kolbens zugesetzt. Nachdem alles zugeflossen und das Umschwenken noch kurze Zeit fortgesetzt war, wurde noch ein geringer Überschuß von ca. 1 ccm Silberlösung zugegeben, worauf sich das Silberbromid rasch absetzte und die überstehende Flüssigkeit sich völlig klärte. Dann wurde der Kolben bis zum nächsten Tage im Dunkelzimmer stehen gelassen.

Bevor man zur Filtration schritt, wurde ca. 1 Stunde lang ein langsamer gereinigter Luftstrom durch den Apparat gesaugt, der, noch durch mehrere mit Baumwolle angefüllte Röhren filtriert, durch den Tropftrichter in den Apparat gelangte, die in der Péligotröhre befindliche Silberlösung passierte und von da in die Saugpumpe gelangte. Zweck dieses Verfahrens war, den in der Atmosphäre der Flasche über der Flüssigkeit eventuell sich befindenden Bromwasserstoff noch zu absorbieren. Einen einzigen Fall ausgenommen, blieb aber die in der Péligotröhre befindliche Silberlösung vollkommen klar, und auch dies eine Mal zeigte sich nur eine kaum wahrnehmbare Trübung.

Nun wurde der Inhalt der Péligotröhre mit doppeltnormaler Salpetersäure in den Kolben gespült, der Tropftrichter entfernt und ebenso abgespült, und zur Filtration geschritten, die, wie alle Operationen mit dem Silberbromid, im Dunkeln bei rotem Licht vorgenommen wurde. Zur Aufsammlung des Niederschlags diente ein gewogener Neubauertiegel, die ja, was Exaktheit des Filtrierens anlangt, alles andere weit hinter sich lassen. Der Niederschlag wurde im Kolben so lange mit doppeltnormaler Salpetersäure dekantiert, bis sich im ablaufenden Filtrat weder Silber, noch Wismut mehr nachweisen ließen, dann ebenso mit Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaktion dekantiert und nun erst vollständig mit Wasser in den Neubauertiegel gespült und abgesaugt. Wenn man nicht so verfährt, sondern den Niederschlag gleich anfangs in den Tiegel bringt, so ballt sich derselbe so fest zusammen, daß es äußerst schwer, wenn nicht unmöglich ist, ihn frei von Salpetersäure zu bekommen, wodurch dann beim Trocknen Zersetzungserscheinungen (Grünwerden) des Silberbromids auftreten, wodurch uns eine Bestimmung verdorben worden war.

Dann wurde der Tiegel samt Inhalt in einem Porzellan-

trockenschrank, der nur den Zwecken der Atomgewichtsbestimmung dient, bei 140 bis 150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Zur Wägung benützten wir eine von W. Spoerhase gelieferte Wage, deren nähere Beschreibung hier folgen möge.

Die Wage ist derart eingerichtet, daß die Auflegung der Gewichte mittelst Hebel von außen erfolgt, mithin die Wage während der Wägung geschlossen werden kann. Zu diesem Zwecke ist die rechte Schale der Wage durch ein Gehänge ersetzt, in dem für jedes der zylinderförmigen Gewichte eine Auflegestelle vorhanden ist. Die Gewichte werden in schwebender Lage über ihren Auflegestellen durch Hebel festgehalten. Will man nun ein Gewicht auflegen, so dreht man an einem auf der rechten Seite der Wage befindlichen Knopf, der Hebel senkt sich und legt das Gewicht an seinen Platz; auf diese Weise lassen sich alle Gewichte von 100 g bis 0,01 g auflegen.

Außerdem ist die Wage mit zwei Skalen versehen, einer Makroskala, wie die gewöhnlichen Wagen, und einer, an der Zunge der Wage befestigten Mikroskala. Die Ablesungen an der letzten erfolgen durch ein Mikroskop.

Die Wage ist derart justiert, daß pro 10 mg der Zeiger 10° Ausschlag gibt, mithin pro 1 mg 1°. Das Mikroskop teilt jeden dieser Grade wieder in zehn Teile, so daß sich 0,1 mg direkt ablesen lassen und die fünfte Dezimale noch mittelst der Schwingungsmethode genau bestimmt werden kann.

Die Gewichte sind von der kaiserlichen Normaleichungskommission geeicht.

Daß sämtliche Wägungen auf den luftleeren Raum reduziert wurden, ist selbstverständlich.

### Resultate. Kritische Beurteilung derselben.

Von jedem Material wurden zwei Bestimmungen ausgeführt. Die Berechnung erfolgte folgendermaßen:

Löst man die Gleichung:  $\text{AgBr} : \text{Br} = g : m$  nach  $m$  auf, so erhält man, wenn  $g$  die gefundene Menge Bromsilber ist, die Menge des in der angewendeten Substanzmenge vorhandenen Broms:

$$m = \frac{\text{Br}}{\text{AgBr}} \cdot g.$$

Wenn nun  $a$  die angewendete Menge Wismutbromid ist, so ist  $a - m$  die darin enthaltene Menge Wismut. Man erhält

nun zur Berechnung von Wismut die Gleichung:  $m : (a - m) = \text{Br}_3 : \text{Bi}$ . Löst man die Gleichung nach Bi als Unbekannter auf, so erhält man:

$$\text{Bi} = \frac{\text{Br}_3 \cdot (a - m)}{m}$$

d. h. das Atomgewicht des Wismuts bezogen auf das dreifache Atomgewicht des Broms. Setzt man nun für m seinen Wert:

$$m = \frac{\text{Br}}{\text{AgBr}} \cdot g,$$

so erhält man die Gleichung:

$$\text{Bi} = \frac{\text{Br}_3 \cdot \left( a - \frac{\text{Br}}{\text{AgBr}} \cdot g \right)}{\frac{\text{Br}}{\text{AgBr}} \cdot g}$$

Setzt man für die Elemente ihre Atomzahlen ein, so erhält man zuletzt die Gleichung:

$$\text{Bi} = \frac{239,880 \cdot (a - 0,42556 \cdot g)}{0,42556 \cdot g}$$

wobei  $\text{Br} = 79,960$ ;  $\text{Ag} = 107,934$  gesetzt wurde.

Die Resultate sämtlicher Bestimmungen sind in folgender Tabelle enthalten:

Sorte	Angewendet	Erhalten	Atomgewicht
	Wismutbromid	Silberbromid	0 = 16
I.	1. 3,77071	4,74323	208,24
	2. 4,37676	5,50932	207,92
II.	3. 3,64088	4,58160	208,05
	4. 4,57894	5,76183	208,08
III.	5. 4,53204	5,70410	207,89
	6. 2,85054	3,58682	208,10
IV.	7. 4,58310	5,76618	208,14
	8. 6,47910	8,15465	207,99.

Das arithmetische Mittel aus sämtlichen Versuchen repräsentiert den Wert **208,05**.

Die Resultate unserer Arbeit, kurz zusammengefaßt, sind folgende:

1. Die runde Zahl 208,0 ist als der wahrscheinlichste Wert für das Atomgewicht des Wismuts anzunehmen. Sie steht in

Übereinstimmung mit den von Schneider, Marignac, Löwe und Birckenbach erhaltenen Werten. R. Schneider<sup>1)</sup> erhielt bei seiner ersten Arbeit im Mittel von zwei Versuchsreihen den Wert 207,93.

Marignac<sup>2)</sup> erhielt durch Synthese des Sulfates im Mittel den Wert 208,16.

Löwe<sup>3)</sup> erhielt im Mittel von zwei Versuchen 207,85.

Schneider<sup>4)</sup> erhielt bei seinen späteren Arbeiten, die er nach Veröffentlichung der Classenschen Arbeit unternahm, im Mittel von sechs Versuchen 208,05.

L. Birckenbach<sup>5)</sup> führte zwei Versuchsreihen aus:

Die erste, indem er gewogenes Metall, das nach verschiedenen Methoden gereinigt war (es standen ihm die drei Metallsorten zur Verfügung, die in dieser Arbeit mit I, II und III bezeichnet sind), in Oxyd überführte. Das Mittel von zehn Versuchen ergab hierbei den Wert 208,05.

Die zweite, indem er reines Oxyd unter besonderen Vorichtsmaßregeln im Ammoniakstrom reduzierte. Es ist zu erwähnen, daß diese Methode beim Wismut noch nicht angewendet worden war. Das Mittel von sechs Versuchen ergab dabei den Wert 208,08.

Da nun diese Werte durch unsere Arbeit vollauf bestätigt werden, so kann kein Zweifel über den wahren Wert des Atomgewichtes des Wismuts mehr herrschen, zumal die Zahl der ernst zu nehmenden Arbeiten, deren Resultate für einen höheren Wert sprechen nur zwei<sup>6)</sup> beträgt, deren Resultate aber unter sich wieder eine solche Differenz aufweisen, daß sie nicht als gegenseitige Bestätigung, sondern eher als Beweis dafür gelten können, daß der höhere Wert des Atomgewichtes des Wismuts sehr unsicher ist.

---

1) Schneider, Pogg. Ann. 82, 303. 1851. S. S. 344.

2) Marignac, Ann. chim. 294. 1883. S. S. 346.

3) Löwe, Ztschr. analyt. Chem. 22, 498. 1883. S. S. 347.

4) Schneider, J. pr. Chem. 50, 461. S. S. 349.

5) L. Birckenbach, Über das Atomgewicht des Wismuts. Inauguraldissertation, Erlangen 1905.

6) 1. Die Classensche mit dem Wert 208,9. 2. Die Baileysche mit dem Wert 208,39.

2. Durch unsere Arbeit wurde festgestellt, daß sich unter den von uns beobachteten Vorsichtsmaßregeln das Wismutbromid völlig rein und vollkommen sicher zur Wägung und Analyse bringen lasse.

Wir hatten von vornherein vermutet, daß das Atomgewicht des Wismuts, nach unserer Methode bestimmt, höher ausfallen würde, als nach der Oxydationsmethode, da wir befürchteten, daß trotz aller Vorsichtsmaßregeln ein Verlust von Bromwasserstoff eintreten würde.

Die ausgezeichnete Übereinstimmung unserer Resultate sowohl unter sich wie mit den Resultaten der vorher genannten Forscher beweist aber, daß diese Befürchtung unbegründet war.

3. Über den Wert unserer Methode gegenüber der Oxydationmethode seien uns noch folgende Bemerkungen gestattet.

Daß die Oxydationsmethode vorzüglich ihren Zweck erfüllt, ist unbestreitbar. Denn wo es möglich ist, direkt das Verhältnis des gesuchten Wertes zu  $O = 16$  zu bestimmen, wird man diesen Weg wählen, da er vor anderen den Vorzug hat, daß man nicht mehr oder weniger genaue Konstanten anderer Elemente in Rechnung zu ziehen braucht. Andererseits aber beweisen die Arbeiten Schneiders und Classens, daß es nicht leicht ist, das Verhältnis  $Bi_2 : O_3$  mit vollkommener Sicherheit zu bestimmen, daß sicher bei der einen der beiden Bestimmungen eine unbekannte, konstante Fehlerquelle das Resultat beeinflusste.

An einem offenkundigen Fehler aber leidet die Oxydationsmethode, an demselben Fehler, der auch die genaue Bestimmung des Verhältnisses  $H : O$  so außerordentlich erschwerte: Es ist nämlich das Verhältnis des Atomgewichtes des Wismuts zu dem des Sauerstoffs zu groß. Es verhält sich  $Bi_2 : O_3 = 8,68 : 1$ . Was das für einen Einfluß auf die Bestimmungen ausübt, zeigt folgende Überlegung. Fast sämtliche Bestimmungen nach der Oxydationsmethode wurden in der Weise ausgeführt, daß Metall in Nitrat und dieses durch Erhitzen in Oxyd übergeführt wurde. Wenn nun nur eine Spur von unzersetztem Nitrat oder von okkludierten Gasen im Oxyd vorhanden ist, verneunfacht sich der dadurch gemachte Fehler und wirkt dann schon merklich auf das Resultat ein, selbst wenn der Fehler sehr klein war. Es ist möglich, daß hierin

der Grund für Classens hohen Wert zu suchen ist. Denn bei den von diesem Forscher zur Bestimmung angewendeten großen Mengen sind Fehler der genannten Art leicht möglich. Classen wandte in der besten Absicht so große Mengen an, um die Gewichts-differenz von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und Bi möglichst genau zu bestimmen. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß ihm dadurch obengenannte Fehlerquelle unentdeckt blieb, da es ja ungeheuer schwer ist, so große Mengen vollkommen homogen zu erhalten. Diesen Übelstand vermeidet unsere Methode. Da das Verhältnis von Bi:Br<sub>3</sub> annähernd 1:1 ist (genau 1:1,15), so kommt ein etwaiger Versuchsfehler nur in seiner wirklichen Größe in Rechnung. Außerdem ist die genaue Bestimmung des Bromgehaltes sehr erleichtert, da der aus dem Wismutbromid erhaltene Silberniederschlag größer an Gewicht ist als das verwendete Wismutbromid, und zwar ist das Verhältnis des Wismutbromids zu dem daraus entstehenden Silberbromid = 1:1,2585.

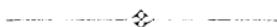
Außerdem hat unsere Methode eine Kontrolle in sich selbst. Da nämlich der Bromgehalt des Wismutbromids größer ist bei kleinem Atomgewicht des Wismuts, so sind die erhaltenen Resultate um so sicherer, da eher ein zu niedriger Gehalt von Brom als ein zu hoher gefunden werden könnte. Daß der hohe Gehalt nicht dadurch bedingt sei, daß Wismut in dem Niederschlag zurückgehalten wurde, wurde nachgewiesen und ist außerdem bei der ausgezeichneten Übereinstimmung der Resultate untereinander sehr unwahrscheinlich, da immer eine der Größe des Niederschlags proportionale Menge von Wismut hätte zurückgehalten werden müssen.

Ein letzter Vorzug unserer Methode ist schließlich noch der, daß das zu analysierende Material völlig frei von fremden Metallen erhalten wird. Diese würden bei der Darstellung des Wismutbromids in dem Schiffchen zurückbleiben, selbst wenn nicht mit reinem Metall gearbeitet würde. Besonders das Blei, der unzertrennliche Begleiter des Wismuts, wird auf diese Weise unschädlich gemacht. Gründet sich doch auf die Leichtflüchtigkeit des Wismutbromids gegenüber dem Bleibromid eine von Jannasch ausgearbeitete quantitative Trennungsmethode!

Zum Schlusse geben wir der Hoffnung Ausdruck, daß nun endlich der langwährende Streit über das Atomgewicht des

Wismuts entschieden werden möge, da wir glauben, durch diese Arbeit ein wohl zu berücksichtigendes Tatsachenmaterial zur Klärung dieser Frage herbeigeschafft zu haben. —

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Erlangen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Privatdozenten Dr. A. Gutbier ausgeführt.



# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen](#)

Jahr/Year: 1905

Band/Volume: [37](#)

Autor(en)/Author(s): Mehler Hans

Artikel/Article: [Über das Atomgewicht des Wismuts. 343-378](#)