Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Über das Atomgewicht des Wismuts;

von

A. Gutbier.

II. Mitteilung¹⁾: Die Synthese des Wismutoxyds;

von

A. Gutbier und L. Birckenbach.²⁾

Das Atomgewicht des Wismuts ist im 19. Jahrhundert häufig bestimmt, aber nicht genau festgelegt worden.

In der folgenden Tabelle sind die von den einzelnen Forschern angewandten Bestimmungsmethoden und die erhaltenen Resultate, umgerechnet auf $O = 16,00$, zusammengestellt.

Name	Jahr	Bestimmungsmethode	Atomgewicht
Lagerhjelm ³⁾	1816	Synthese des Bi_2O_3	212,8
		„ „ Bi_2S_3	215,75
		„ „ $Bi_2(SO_4)_3$	212,4
Gmelin ⁴⁾	1843	„ „ Bi_2O_3	209,3
R. Schneider ⁵⁾	1851	„ „ Bi_2O_3	208
Dumas ⁶⁾	1859	Analyse des $BiCl_3$	210
J. Loewe ⁷⁾	1883	Synthese des Bi_2O_3	207,9

¹⁾ Erste, vorläufige Mitteilung: A. Gutbier, Z. Elektrochem. 11, 831 (1905).

²⁾ Vergl. L. Birckenbach, Über das Atomgewicht des Wismuts. Inaug.-Diss. Erlangen, 1905. Betreffs aller Einzelheiten wird auf diese Arbeit verwiesen.

³⁾ Schweigg. Journ. 17, 416 (1816); siehe auch Berzelius und Lagerhjelm, das. 18, 4 (1816).

⁴⁾ Handbuch der anorganischen Chemie, 4. Aufl. (1843), II, 847.

⁵⁾ Pogg. Ann. 82, 303 (1851).

⁶⁾ Ann. Chim. Phys. [3] 55, 176 (1859).

⁷⁾ Z. anal. Chem. 22, 498 (1883).

Name	Jahr	Bestimmungsmethode	Atomgewicht
Marignac ¹⁾	1883	Reduktion des Bi_2O_3	208,6
		Synthese des $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$	208,16
H. Bailey ²⁾	1887	Analyse des $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$	208,9
A. Classen ³⁾	1890	Synthese des Bi_2O_3	208,9
R. Schneider ⁴⁾	1894	Synthese des Bi_2O_3	208

Von den in der Tabelle aufgeführten Untersuchungen⁵⁾ kommen die Bestimmungen von Lagerhjelm, Gmelin, Dumas und Bailey heute nicht mehr ernstlich in Betracht: Lagerhjelm standen keine auch nur einigermaßen reine Materialien zur Verfügung; Gmelin hat keine Mitteilungen über die Ausführung seiner Bestimmungen gemacht; Dumas hat sich einer unbrauchbaren Analysensubstanz und einer fehlerhaften Bestimmungsmethode bedient⁶⁾ und Bailey endlich hat eigentlich gar nicht das Verbindungsgewicht des Wismuts bestimmen, sondern nur ermitteln wollen, bei welcher Temperatur Wismutsulfat konstantes Gewicht zeigt.

Somit sind für die vorliegende Frage von Bedeutung⁷⁾ nur die Arbeiten von R. Schneider, J. Loewe und Marignac, welche zu gunsten der Zahl 208,0 sprechen, und die Untersuchung von A. Classen, aus der sich der Wert 208,9 ergibt.

Die Auswahl der Analysensubstanz war in dem vorliegenden Falle durch die ausgeprägte Neigung des Wismuts, höchst

¹⁾ Arch. phys. nat. 10, 10 (1883).

²⁾ J. Chem. Soc. 51, 679 (1887).

³⁾ Ber. 23, 938 (1890).

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 50, 461 (1894).

⁵⁾ Betr. ausführlicher Schilderung der historischen Verhältnisse verweise ich auf die Arbeiten von A. Classen, a. a. O., L. Birckenbach, a. a. O., H. Mehler, Inaug.-Diss., Erlangen, 1905, und R. L. Janssen, Inaug.-Diss., Erlangen, 1906.

⁶⁾ Vergl. hierzu die Kritiken von R. Schneider, Pogg. Ann. 107, 626 (1859); dies. Journ. [2] 30, 240 (1884); A. Classen, a. a. O., und H. Mehler, a. a. O.

⁷⁾ Kurz, nachdem die von Hrn. Dr. L. Birckenbach ausgeführte Bestimmungsreihe erledigt war, erschien eine Notiz von R. H. Adie, welche aber ohne Belang ist, da die Arbeitsmethoden von R. Schneider und A. Classen verwechselt werden.

komplizierte basische Salze zu bilden, ganz außerordentlich erschwert; die Bearbeitung des Themas konnte erst erfolgen, nachdem die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Wismuts und zahlreicher seiner Verbindungen studiert und die von älteren Forschern angewandten Bestimmungsmethoden kontrolliert worden waren.¹⁾

Immer haben wir im Verlaufe unserer Untersuchungen über das Wismut erkennen müssen, daß das Element nur sehr wenige, zu exakten Bestimmungen verwendbare Verbindungen bildet. Ohne besondere Apparatur wägbare sind nur das kompakte, metallische Wismut²⁾ und das Wismutoxyd; beide entsprechen zugleich den Anforderungen an Luftbeständigkeit und bedingungslos konstante Zusammensetzung: wir stehen daher nicht an, zu sagen, daß eine mit größter Sorgfalt ausgeführte Synthese des Wismutoxyds für die Atomgewichtsbestimmung dieses Elements ausschlaggebend sein muß, und daß — soweit bisher unsere Kenntnis reicht — alle anderen Methoden nur dazu geeignet sind, dem so erhaltenen Werte größere Bedeutung zu verleihen!

Jeder, der die zwischen R. Schneider³⁾ und A. Classen⁴⁾ stattgehabte Polemik liest, wird erkennen, daß sich eine Revision des Atomgewichts von Wismut auf die Untersuchung von mindestens zwei Wismutsorten erstrecken muß, von denen die eine nach dem Verfahren von R. Schneider, die andere nach der Vorschrift von A. Classen dargestellt worden ist.

Wir waren in der beneidenswerten Lage, das Originalpräparat von A. Classen verwenden zu können und haben

¹⁾ Auf die Beschreibung aller dieser mühevollen und so oft resultatlos verlaufenen Voruntersuchungen kann ich natürlich hier nicht eingehen; die für wichtig gehaltenen Vorversuche sind in den Dissertationen von L. Birekenbach, H. Mehler und R. L. Janssen angegeben.

²⁾ Nach einer Beobachtung von L. Birekenbach ist ganz fein zerriebenes und angefeuchtetes Wismut imstande, sich bei längerer Aufbewahrung an der Luft oberflächlich zu oxydieren; das durch unterphosphorige Säure abgeschiedene, äußerst fein verteilte Metall scheint der Oxydation noch leichter zugänglich zu sein.

³⁾ Dies. Journ. [2] 42, 553 (1890); 44, 23 (1891); 50, 461 (1894).

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 43, 133 (1891); 44, 411 (1891).

uns andere Wismutsorten nach folgenden Verfahren mit größter Sorgfalt dargestellt.¹⁾

Wismutsorte I wurde im engsten Anschlusse an die von R. Schneider²⁾ zuletzt gemachten Angaben gewonnen: das von E. Merck-Darmstadt bezogene basische Wismutnitrat wurde in reinster Salpetersäure³⁾ gelöst und durch reinstes Wasser⁴⁾ wieder ausgefällt. Nach dreimaliger Wiederholung dieses Prozesses wurden je 280 g des Präparates in Salpetersäure vom spez. Gew. 1,5 gelöst. Die filtrierte Lösung wurde mit frisch bereitetem Ammoniak⁵⁾ übersättigt und dann mit ebenfalls neu hergestelltem Ammoniumsulfid⁶⁾ in genügendem Überschusse versetzt. Nach längerem Digerieren wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser zunächst quantitativ ausgewaschen und dann zur sicheren Entfernung von jeder Spur Eisen mit verdünnter Salzsäure⁷⁾, die man 6- bis 8mal erneuerte, 24 Stunden lang digeriert.

¹⁾ Die Vorversuche führten wir mit einem Wismutpräparate aus, welches ich der Freundlichkeit meines verstorbenen Kollegen C. Stollberg verdankte; das Material enthielt als einzige Verunreinigung eine außerordentlich geringe Menge von Blei und wurde durch dreimaliges Umschmelzen mit chemisch reinem, silberfreiem Cyankalium gereinigt. Ich habe leider nicht mehr in Erfahrung bringen können, ob das einst von E. Merck-Darmstadt bezogene Oxychlorid vor der Abgabe an uns nicht schon irgend welcher Reinigung unterzogen worden war.

²⁾ Dies. Journ. [2] 50, 461 (1894).

³⁾ Reinste Salpetersäure gewannen wir durch mehrmalige, fraktionierte Destillation von roter, rauchender Salpetersäure, die uns E. Merck-Darmstadt geliefert hatte, aus Platinretorten. Der Mittellauf wurde weiter destilliert, bis eine Probe, mit reinstem Wasser verdünnt, sich als frei von Chlor und Eisen erwies. Die Säure wurde in einer Platinflasche gesammelt, vor dem Gebrauche noch einmal destilliert und, mit reinstem Wasser zu dem gewünschten spez. Gew. verdünnt, verwendet.

⁴⁾ Das benötigte reine Wasser wurde durch fraktionierte Destillation des im Laboratorium destillierten Wassers aus Platinretorten gewonnen. Betreffs näherer Beschreibung der Darstellung der Reagentien vergl. L. Birckenbach, a. a. O.

⁵⁾ Gewonnen aus sublimiertem Ammoniumchlorid und chemisch reinem Calciumoxyd.

⁶⁾ Bereitet aus dem reinen Ammoniak und arsenfreiem Schwefelwasserstoff.

⁷⁾ So gewonnen, daß unter Kühlung in unser reinstes Wasser aus der reinen Salzsäure durch Erhitzen erhaltenes Chlorwasserstoffgas ein-

Der Rückstand wurde mit Wasser bis zur neutralen Reaktion dekantiert, filtriert, auf dem Wasserbade scharf getrocknet und dann mit starker Salpetersäure zersetzt; nachdem die Stickoxyde durch Erhitzen verjagt worden waren, verdünnte man mäßig mit Wasser und entfernte den Schwefel durch mehrfache Filtration. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser verteilt und so lange mit Natronlauge¹⁾ digeriert, bis das Filtrat schwefelsäurefrei war. Die quantitative Entfernung der Schwefelsäure ist zwar sehr zeitraubend, aber unbedingt notwendig, da sonst, wie schon R. Schneider²⁾ gezeigt hat, stets etwas basisches Wismutsulfat mit dem basischen Nitrat gefällt wird; das Reaktionsprodukt hält nun andererseits Alkali sehr hartnäckig zurück, und kann nach unseren Beobachtungen selbst durch wochenlang fortgesetztes, ununterbrochenes Auswaschen niemals quantitativ von den letzten Spuren dieser Verunreinigung befreit werden; da aber glücklicherweise durch die noch folgende Behandlung des Präparates ein jetzt noch zu konstatierender, geringer Alkaligehalt sicher und vollständig entfernt wurde, wuschen wir das Produkt so sorgfältig als möglich aus, lösten es in Salpetersäure, dampften die Lösungen unter Verwendung aller Vorsichtsmaßregeln zur Kristallisation ab, reinigten die von der Mutterlauge getrennten Kristalle mit verdünnter Salpetersäure und verwandelten sie in basisches Nitrat. Nach zweimaliger Wiederholung dieses Prozesses wurde das erhaltene basische Nitrat mit stark verdünnter Salpetersäure, dann mit Wasser gewaschen, bei niedriger Temperatur getrocknet und dann in Wismutoxyd übergeführt; dieses reduzierten wir in einem sehr lebhaften Wasserstoffstrom.³⁾

geleitet wurde, und, wie alle anderen Reagentien, immer kurz vor dem Gebrauche bereitet.

¹⁾ Aus metallischem Natrium frisch bereitet.

²⁾ Dies. Journ. [2] 50, 461 (1894).

³⁾ Der Wasserstoff, aus chemisch reinem, platinirtem Zink und reinsten, destillierter Schwefelsäure bereitet, wurde durch Kalilauge, Silbernitrat- und Kaliumpermanganatlösung, dann durch konzentrierte Schwefelsäure geschickt, trat durch eine, mit platinirtem Asbest gefüllte Kugelhöhre in ein rotglühendes, mit Kupferspiralen angefülltes Glasrohr, und wurde nochmals durch Schwefelsäure und schließlich

Das nach der sehr langsam verlaufenen Reduktion erhaltene Metall wurde unter chemisch reinem, silberfreiem Cyankalium umgeschmolzen, gereinigt und schließlich poliert.

Wismutsorte II gewannen wir unter Anlehnung an das von A. Classen ausgearbeitete Verfahren, wie folgt:

Die unter Umrühren mit Alkohol versetzte und filtrierte salzsaure Lösung des reinsten Merckschen Wismutoxychlorids wurde in Bechergläsern von je 4 Liter Inhalt durch Wasser gefällt und die von den Niederschlägen abgegossene Flüssigkeit noch einmal mit der gleichen Menge Wasser vermischt; so wurden im ganzen nur $\frac{3}{5}$ des in Bearbeitung genommenen Wismuts als basisches Chlorid gewonnen und weiter verarbeitet. Die Niederschläge wurden erschöpfend mit Wasser dekantiert, dann von neuem in Salzsäure gelöst und mit Wasser ausgefällt.

Dieses Verfahren wurde zwölfmal wiederholt.

Das zuletzt gewonnene basische Chlorid wusch man wieder auf das Sorgfältigste aus und löste es nach dem Trocknen in Salzsäure; die mit etwas Wasser verdünnten Lösungen wurden filtriert und mit frisch bereitetem Ammoniak und Ammoniumcarbonat wiederholt ausgefällt.

Diese Operation wurde dreimal nacheinander wiederholt.

Endlich wurden die gewaschenen Niederschläge in Salzsäure gelöst, noch einmal basisches Wismutchlorid gefällt und dieses, nach dem Auswaschen und Trocknen, durch zwei- bis dreimaliges Schmelzen mit reinstem Cyankalium im Porzellantiegel zu Wismut reduziert. Der Regulus wurde gereinigt, poliert und in Salpetersäure gelöst; nachdem die klare Lösung mit Ammoniak bis zur Abscheidung eines geringen Niederschlages, der sofort wieder mit einigen Tropfen Salpetersäure aufgenommen wurde, versetzt und mit 50 ccm konzentrierter Salpetersäure und etwas Wasser vermischt worden war, wurde sie der Elektrolyse unterworfen. Als Stromquelle dienten Akkumulatoren, als Anode ein sehr dünnes Platinblech, bzw. ein starker Platindraht, als Kathode ein Platindrahtnetz, bzw. eine kegelförmige Platinelektrode.¹⁾

durch Phosphorperoxyd geleitet, ehe er mit dem Wismutoxyd in Berührung kam.

¹⁾ Auf die Erscheinungen bei der Elektrolyse von Wismutsalzlösungen werde ich demnächst zurückkommen.

Das Wismut schied sich in schönen Kristallen aus und wurde, wenn immer sich eine genügende Menge niedergeschlagen hatte, von der Kathode sorgfältig abgelöst, mit verdünnter Salpetersäure, Wasser, absolutem Alkohol und Äther gewaschen, bei sehr niedriger Temperatur getrocknet und, nachdem es mehrmals unter dem reinen Cyankalium im Porzellantiegel umgeschmolzen worden war, gereinigt und poliert.

Wismutsorte III war das spektralanalytisch als rein befundene, von A. Classen freundlichst überlassene Metall, das wir vor der Verwendung gleichfalls unter Cyankalium umgeschmolzen und polierten.

Herrn Geheimrat Prof. Dr. A. Classen auch an dieser Stelle für die liebenswürdige Übersendung des kostbaren Materials den verbindlichsten Dank auszusprechen, ist mir ein lebhaftes Bedürfnis!

Alle nur denkbaren Versuche sind angestellt worden, um in diesen Präparaten irgendwelche Verunreinigungen nachzuweisen: es ist uns dies nicht gelungen.

Vor der Verwendung zur Bestimmung wurden die einzelnen Präparate in der jeweils gewünschten Menge noch einmal unter dem reinen Cyankalium umgeschmolzen und nach erfolgter Reinigung poliert und mit einem seidenen Tuche sorgfältig abgerieben.

Wie bereits eingangs erwähnt wurde, haben wir auf Grund der Vorversuche erkannt, daß die einzig sichere, direkte, d. h. ohne besondere Apparatur ausführbare Methode zur Bestimmung des Atomgewichts von Wismut die Synthese des Oxydes ist; hierdurch wird zugleich das Verhältnis zwischen Wismut und Sauerstoff festgestellt.

Das Ergebnis unserer Vorversuche läßt sich in folgende Sätze zusammenfassen: Ist das angewandte Wismut rein, steht beim Auflösen desselben reine Salpetersäure von nicht zu hohem spez. Gew. zur Verfügung und gelingt es, beim Abdampfen der Lösungen und beim Glühen des Rückstandes jeglichen Verlust zu verhüten, so muß das Ergebnis der Bestimmung außerordentlich genau werden; es gilt dann nur noch, zu unter-

suchen, ob das durch Glühen des Nitrats erhaltene Oxyd nicht Gase einschließt. Für das ganze Verfahren ist also nur die Sorgfalt ausschlaggebend, mit welcher man arbeitet.

Von größtem Werte war zunächst die Wahl des zur Auflösung des Wismuts dienenden Apparates; hier eine endgültige Entscheidung zu treffen, war nicht so leicht, als es dem Fernstehenden erscheinen möchte.

R. Schneider hatte das Wismut in einem besonders konstruierten Glasgefäße gelöst und auch A. Classen hatte sich zuerst eines derartigen, aber aus Platin gefertigten Apparates bedient, sich aber später auf ein System von Platinschalen beschränkt. Die Beobachtung von A. Classen, daß eine mit Wasser genügend verdünnte Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur auf größere Stücke von Wismut nicht einwirkt, wurde von uns bestätigt, und andererseits kann unmöglich in Abrede gestellt werden, daß die von ihm verwandte Apparatur verlockend einfach erscheint; sichere Gewähr dafür, daß Verluste beim Auflösen des Wismuts unbedingt vermieden werden können, leistet diese Apparatur aber keinesfalls. Wir haben uns daher, wie R. Schneider, eines eigenen Apparates zur Auflösung des Wismuts bedient. Da Quarzapparate sich nicht gleichmäßig in die gewünschte Form bringen ließen und Platinapparate wegen der Unmöglichkeit, den Lösungsprozeß verfolgen zu können, ausgeschlossen waren, haben wir den weiter unten beschriebenen Apparat aus Glas¹⁾ anfertigen lassen müssen.

Eine große, sogar den Abbruch der ersten Bestimmungen veranlassende Schwierigkeit begegnete uns bei dem Abdampfen der Nitratlösungen insofern, als Porzellantiegel während der wärmeren Jahreszeit nicht benutzt werden konnten; trotzdem wir stets die Tiegel kaum bis zur Hälfte mit der Lösung angefüllt hatten, begann das Nitrat, sobald es nach und nach fest wurde, nachts aus dem inneren in den äußeren Tiegel überzukriechen. Glücklicherweise traten diese höchst bedenklichen Erscheinungen nicht ein, wenn die Lösungen in doppelten Platinschalen von geeigneter Größe eingedampft wurden, und

¹⁾ Alle Glasapparate, mit welchen wir arbeiteten, wurden zunächst ausgedampft und dann mit demjenigen Reagens, mit welchem sie später in Berührung kamen, bei erhöhter Temperatur erschöpfend behandelt.

im Winter konnten wir schließlich auch wieder Porzellantiegel verwenden.

Noch war ein äußerst wichtiger Punkt genau zu untersuchen: es war festzustellen, ob es nicht gelingen könnte, bei der Zersetzung des Nitrats oder Subnitrats mechanische Verluste an Wismut zu vermeiden; R. Schneider konnte bekanntlich in dem vorgelegten Apparate Spuren von Wismut nachweisen. Unsere diesbezüglichen Versuche zeigten, daß ein mechanischer Verlust unbedingt vermieden werden kann, vorausgesetzt, daß die Zersetzung des Nitrats ganz außerordentlich langsam erfolgt und die Temperatur so geregelt wird, daß überhaupt erst nach 10- bis 12tägigem Erhitzen eine Abgabe von Stickoxyden erfolgen kann; unter den von uns schließlich eingehaltenen Bedingungen war Wismut in der Vorlage niemals aufzufinden.

Nachdem noch festgestellt worden war, daß sorgfältig dargestelltes Wismutoxyd beim Erhitzen bis zum beginnenden Schmelzen keine Gewichtsveränderung erleidet, konnten wir endlich mit der Ausführung der endgültigen Bestimmungen beginnen.

Das Gewicht des Wismuts wurde durch doppelte Wägung¹⁾ festgestellt; die abgewogene Menge²⁾ wurde hierauf in den zur Auflösung dienenden Apparat (Fig. 1) übergeführt. Der Apparat besteht aus einem, mit 60 cm langem, eingeschliffenen Steigrohre versehenen Erlenmeyer-Kolben von 230 bis 250 ccm Inhalt; an dem Steigrohr befindet sich ein kurzes, durch einen eingeschliffenen Glasstopfen verschließbares Seitenrohr, durch welches man die frisch destillierte und mit ebenfalls kurz vor dem Gebrauche dargestelltem, reinsten Wasser bis zum spez. Gew. 1,05 verdünnte Salpetersäure³⁾ einfließen läßt. Man stellte den so beschickten Apparat auf ein Wasserbad, dessen

Fig. 1.

¹⁾ Die zu diesen Bestimmungen benutzte Wage und das Wägungsverfahren findet sich bei L. Birckenbach, a. a. O., ausführlich beschrieben.

²⁾ Größere Stücke von Wismut wurden, um den Lösungsprozeß nicht über Gebühr zu verlängern, in einem gereinigten Porzellanmörser mit dem Pistill in 2–3 Stücke zerschlagen und dann in gleicher Weise behandelt.

³⁾ Eine Säure von dieser Konzentration wirkt auf größere Stücke von

Porzellanringe mit Seidentuch sorgfältig umwickelt waren, bedeckte das Steigrohr mit einem kleinen Schutztrichter und brachte über diesen noch ein aus Glasplatten zusammengesetztes Dach an. Das Wasserbad wurde jetzt auf 50° bis 60° angeheizt; bei dieser Temperatur ging die Auflösung des Metalles in aller Ruhe vor sich und war, je nach der angewandten Wismutmenge, nach einigen Stunden bzw. nach einem Tage beendet.

Die klare, erkaltete Lösung wurde sehr sorgfältig in einzelnen Portionen in den gewogenen Porzellantiegel¹⁾, bzw. in die Platinschale²⁾, übergeführt, dieser in einen zweiten, größeren Tiegel, bzw. in eine Platinschale, gestellt und in die mit Seidentuch umwickelten Ringe des Wasserbades eingesenkt, das durch einen Schutztrichter und ein Glasdach geschützt wurde, so daß die Dämpfe abziehen konnten, ohne daß Staub in die Flüssigkeit gelangt wäre. Sobald die geringe Menge der Lösung verdampft war, füllten wir den Tiegel wieder bis ungefähr zur Hälfte an und brachten die Nitratlösung nach und nach quantitativ in den Tiegel; der Erlenmeyer-Kolben wurde so lange mit reinstem Wasser, dem einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt worden waren, ausgespült, bis eine Probe uns zeigte, daß Wismut nicht mehr nachzuweisen war.³⁾

Wismut bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr schwach oder gar nicht ein; die vollständige Auflösung vollzieht sich erst nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade.

¹⁾ Die von uns benutzten Berliner Porzellantiegel wurden je zehn Stunden lang im heftigsten Gebläsefeuer ausgeglüht, nachdem wir die überraschende, von W. Hempel und H. Thiele, Z. anorg. Chem. 11, 82 (1896), bei Rose-Tiegeln aus Meißner Porzellan gemachte Beobachtung bestätigen konnten, daß das Tiegelgewicht erst nach mindestens 7stündigem Glühen konstant wird. Betreffs analytischer Belege siehe L. Birckenbach, a. a. O.

²⁾ Alle verwendeten Platingefäße wurden längere Zeit mit reinster, konzentrierter Salzsäure, bzw. abwechselnd mit dieser und mit destillierter Salpetersäure ausgekocht, und dann noch mit Ammoniumchlorid in bekannter Weise behandelt; kleinere Platinapparate wurden außerdem noch mit primärem Kaliumsulfat ausgeschmolzen.

³⁾ Wir haben diese Probe niemals früher angestellt, als wenn der Kolben zehn- bis zwölfmal ausgespült worden war; dann war in keinem Falle mehr Wismut nachzuweisen. Daß beim Umgießen und Nachspülen jeder Verlust auf das peinlichste vermieden wurde, braucht wohl kaum

Nachdem innerhalb 10 bis 15 Tagen die Verdunstung der gesamten Flüssigkeit bis zu einem festen Kuchen auf dem Wasserbade (bei ungefähr 80° bis 90°) erfolgt war, wurde der erkaltete Rückstand in einigen Fällen direkt weiter behandelt, meist aber durch mehrmaliges Abrauchen mit kleinen Mengen unseres reinsten Wassers in basisches Nitrat verwandelt, durch dessen Bildung jedesmal ein Teil der Salpetersäure sich beim erneuten Erwärmen auf dem Wasserbade verflüchtigen läßt.¹⁾

In allen Fällen ließen wir den Rückstand noch mindestens 24 Stunden lang auf dem jetzt zum lebhaften Sieden erhitzten Wasserbade stehen und brachten dann die erkalteten Tiegel, bzw. Schalen in ein einfaches Asbestluftbad, das wir uns aus fünf gleichmäßig geschnittenen Asbestplatten mit Hilfe einiger Kupferschienen zusammengestellt hatten, und in welchem die Tiegel, bzw. Schalen mit einem Kontrollapparat (Fig. 2) verbunden wurden.

Fig. 2.

Der Trichter *T* wurde derart aufgesetzt, daß er ungefähr 2 cm in das äußere Gefäß reichte und somit das innere in der Weise vollständig bedeckte, daß alle entwickelten Dämpfe ihren

erwähnt zu werden; glücklicherweise erwirbt man sich ja bei wiederholter Ausführung einer und derselben Manipulation eine solche Geschicklichkeit, daß man für den Erfolg garantieren kann.

¹⁾ Das letztgenannte Verfahren ist unbedingt vorzuziehen, weil sich das basische Nitrat bei der nachfolgenden Behandlung viel ruhiger und

Weg durch den Trichter nehmen mußten. Das Glasrohr, an welches der Trichter angeschmolzen war, hatte man um ungefähr 70° und in einer Entfernung von ungefähr 20 cm nochmals und abwärts gebogen; sein Ende war gasdicht bei *G* in dem Rundkölbchen *K* eingeschliffen. Letzteres war mit etwas reinstem Wasser gefüllt und mittels des Glasschliffes *S* gasdicht mit dem Erlenmeyer-Kolben *V* verbunden, der einer Volhardschen Ente nachgebildet, mit reinster, verdünnter Salpetersäure angefüllt und bei *Z* mit einem Aspirator verbunden war. Nachdem wir noch ein Thermometer so angebracht hatten, daß dieses am äußeren Tiegel anlag, bedeckten wir das Asbestbad mit einer durchschnittenen und mit Ausbuchtungen für Thermometer und Glasrohr versehenen Asbestplatte, kühlten die Kölbchen *K* und *V* mit fließendem Wasser und saugten mit Hilfe des Aspirators einen langsamen, regelmäßigen Luftstrom durch den ganzen Apparat.

Das Luftbad wurde nun allmählich angeheizt und die Temperatur von 100° bis 125° bei jeder Steigerung um 5° längere Zeit und bei 125° fünf bis sechs Tage lang konstant erhalten; nach weiterem Erhitzen um 15° bis 20° im Zwischenraum von abermals fünf bis sechs Tagen ging weder Salpetersäure, noch Wasser mehr fort und bei 190° bis 200° traten bereits Dämpfe von Stickstoffperoxyd im Apparate auf ¹⁾

Als schließlich keine Veränderung des Tiegel- bzw. Schaleninhalts im Luftbade mehr zu bemerken war, wurde letzteres zunächst durch ein Asbestdrahtnetz, schließlich durch ein Nickel-dreieck mit Platinspitzen ersetzt und das äußere Gefäß erst mit einem bewegten Mikrobrenner, dann mit einem Bunsenbrenner erhitzt. Hierbei wurde natürlich das Gewicht ständig kontrolliert; schließlich wurde der Rückstand unter allen Vorsichtsmaßregeln bis zum Schmelzen erhitzt.

sicherer zersetzen läßt, als das neutrale Salz; aus letzterem sind die letzten Reste von überschüssiger Salpetersäure bei Wasserbadtemperatur wohl kaum quantitativ zu entfernen.

¹⁾ Die Angaben gelten für das basische Nitrat; wenn reines Nitrat zersetzt werden mußte, wurden die angegebenen Zeiten zum mindesten verdoppelt, und namentlich wurden die wenig über 100° liegenden Temperaturen sehr lange konstant erhalten.

Die Synthese des Wismutoxyds wurde als beendet angesehen, wenn nach nun wiederholtem Glühen drei aufeinander folgende Wägungen konstantes Gewicht zeigten.

Es war außerordentlich wichtig, zu prüfen, ob der Inhalt unseres Kontrollapparates Wismut enthalte; zu diesem Zwecke wurde die in ihm enthaltene Flüssigkeit sofort nach Beendigung jeder Bestimmung mit der vom Nachspülen des äußeren Schutzgefäßes, des Trichters und des ganzen Apparates herrührenden vereinigt. Bei längerem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die schwach saure, erwärmte Lösung zeigte sich nicht einmal ein Farbenwechsel. Es war also unter den von uns angewandten Vorsichtsmaßregeln nicht die geringste Spur von Wismut mechanisch mit übergegangen.

Noch war festzustellen, ob das aus dem Nitrat erhaltene Wismutoxyd Gase okkludiere. Je 2 g der gewogenen Rückstände lieferten, in der von Th. W. Richards beschriebenen Weise behandelt, nur eine so außerordentlich geringe Spur Gas, daß wir sie für das Atomgewicht unmöglich in Rechnung setzen konnten. Unser Befund stimmt mit den von Th. W. Richards und E. F. Rogers¹⁾ erhaltenen Resultaten also vollkommen überein.

Die endgültigen Bestimmungen lieferten folgende auf das Vakuum berechnete Resultate (siehe S. 470).

Im ganzen nahmen 162,79132 g Wismut 18,78228 g Sauerstoff auf und lieferten 181,57360 g Wismutoxyd. Der höchste Wert ist 208,20, der niedrigste 207,88, die Abweichung somit 0,32; das arithmetische Mittel aus sämtlichen zehn Bestimmungen ergibt für das Atomgewicht die Zahl 208,015.²⁾ Der sogen. wahrscheinliche Fehler berechnet sich unter der Voraussetzung, daß jeder Bestimmung gleiches Gewicht beigelegt wird, zu $\pm 0,02$.

Es erscheint interessant und für die Beurteilung der von uns erhaltenen Zahlen wertvoll, einen Vergleich zwischen

¹⁾ Proc. Am. Acad. 28, 200; Z. anorg. Chem. 6, 80 (1894).

²⁾ Infolge eines unbedeutenden Rechenfehlers, der jetzt bei der Nachrechnung gefunden wurde, ist der Mittelwert der Resultate in Birckenbachs Dissertation versehentlich zu 208,0₅ angegeben worden.

Metall- sorte	An- gewandt g Bi	Gefunden g Bi ₂ O ₃	Gefunden g O	Gefunden % Bi	Gefunden % O	Atom- gewicht O = 16,00
I.	9,63289	10,74328	1,11039	89,664	10,336	208,2 ₀
I.	10,41101	11,61288	1,20187	89,651	10,349	207,9 ₀
I.	10,97914	12,24528	1,26614	89,661	10,339	208,1 ₁
I.	10,11990	11,28800	1,16810	89,653	10,347	207,9 ₂
	41,14294	45,88944	4,74650	Arithmetisches Mittel:		208,0 ₈
II.	18,96770	21,15541	2,18771	89,659	10,341	208,0 ₈
II.	11,99601	13,38001	1,38400	89,654	10,346	208,0 ₂
II.	27,23022	30,37392	3,14370	89,651	10,349	207,8 ₈
II.	24,98170	27,86431	2,88261	89,655	10,345	207,9 ₈
	83,17563	92,77365	9,59802	Arithmetisches Mittel:		207,9 ₈
III.	10,11284	11,27998	1,16714	89,653	10,347	207,9 ₅
III.	28,35991	31,63053	3,27062	89,660	10,340	208,1 ₀
	38,47275	42,91051	4,43776	Arithmetisches Mittel:		208,0

unseren Werten und denjenigen zu ziehen, welche andere Forscher vor uns mit Hilfe dieser Methode gewonnen haben.

R. Schneider¹⁾ fand 1851 in seiner zweiten Versuchsreihe²⁾ die Zahlen 208,01, 208,24, 207,99 und 207,95; die höchste Zahl war also 208,24, die niedrigste 207,95 und die Abweichung betrug somit 0,29; das arithmetische Mittel berechnet sich (abgerundet) zu 208,05.

Löwe³⁾ erhielt 1883 die Werte 207,663 und 208,036; die Abweichung ist also 0,373 und das arithmetische Mittel (abgerundet) 207,9.

A. Classen⁴⁾ hat 1890 das Atomgewicht des Wismuts zu 209,04974, 209,06726, 208,82489, 208,98019, 208,86062, 208,79693, 208,84337, 208,83146 und 208,86665 bestimmt; die höchste Zahl ist 209,06726, die niedrigste 208,79693; die Abweichung beträgt somit 0,27033. A. Classen berechnet das Atomgewicht im Durchschnitt zu 208,90235, und aus der Summe aller Einzelversuche zu 208,89830.

¹⁾ Pogg. Ann. 82, 303 (1851).

²⁾ Auf die erste Versuchsreihe kann nicht eingegangen werden, da R. Schneider sie selbst nicht weiter berücksichtigt hat.

³⁾ A. a. O.

⁴⁾ Ber. 23, 938 (1890).

1894 hat dann R. Schneider¹⁾ bei der Revision seiner älteren Arbeit die Werte 208,14, 207,84, 208,09, 208,15, 207,94 und 208,11 ermittelt. Hier ist die höchste Zahl 208,15 und die niedrigste 207,84; die Abweichung beträgt also 0,31 und das arithmetische Mittel berechnet sich (abgerundet) zu 208,05.

Das Mittel der Abweichungen aller Versuche von R. Schneider und von Löwe beträgt 0,3243 . . . , abgerundet also 0,32: das ist diejenige Zahl, welche wir als Abweichung erhielten; das arithmetische Mittel aus den Bestimmungen von R. Schneider und von Löwe berechnet sich zu 208,0: das ist der Wert, welchen wir auf Grund unserer Synthese des Wismutoxyds zur Annahme empfehlen.

Wir waren außerordentlich überrascht, als wir erst vor kurzer Zeit, nachdem die vorliegende Untersuchung bereits vor einigen Jahren beendet und in ausführlicherer Form als Dissertation gedruckt worden war, von befreundeter Seite auf diese Übereinstimmung aufmerksam gemacht wurden.

Es scheint, als sei die hier kurz beschriebene Methode bis zur Grenze ihrer Leistungsfähigkeit ausgenutzt.

Eine Erklärung für die höheren, so außerordentlich konstanten Resultate, welche A. Classen mitgeteilt hat, können wir heute noch nicht geben; so viel können wir aber jetzt schon sagen, daß das Atomgewicht des Wismuts sicher nicht höher, als 208,0 ist, denn Untersuchungen von H. Mehler und R. L. Janssen, welche auf unsere Veranlassung ausgeführt worden sind, haben zu einer Bestätigung der von uns hier aufgestellten Zahl geführt.

Wir hoffen, sehr bald auf diese Frage zurückkommen zu können.

Erlangen, am 18. Januar 1908.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 50, 461 (1894).