

A. Classen: Entgegnung.

Auf die Ausführungen des Hrn. R. Schneider in Bd. 44, S. 23 dieses Journals, betitelt: „Ueber das Wismuth des Handels etc.“, bemerke ich kurz Folgendes:

1. In meiner in Bd. 22. der „Berichte“ veröffentlichten Abhandlung, die Bestimmung des Atomgewichtes des Wismuths betreffend, steht S. 939 wörtlich: „Die Physiker haben sich in gleicher Weise mit den magnetischen und elektrischen Eigenschaften des Wismuths beschäftigt, ohne dieselben Resultate erhalten zu haben. Hr. van Aubel untersuchte nun den Einfluss der Temperatur auf den elektrischen Widerstand von Wismuthstäbchen, und benutzte zur Herstellung der letzteren metallisches Wismuth, welches von verschiedenen chemischen Fabriken (Schering, Trommsdorff u. A.¹⁾) als chemisch rein bezogen war. Da die für die einzelnen Metallsorten sich ergebenden Werthe stark unter sich differirten, so wurden dieselben einer chemischen und spectralanalytischen Prüfung unterworfen, welche zahlreiche Verunreinigungen (Kupfer, Eisen u. s. w.) und hauptsächlich Blei in wechselnden Mengen ergab.“

Das zu den Versuchen des Hrn. van Aubel nothwendige Metall wurde zunächst durch Hrn. Collegen Wüllner im Jahre 1888 bei einer der genannten Fabriken bestellt und ausdrücklich chemisch reines Wismuth zu wissenschaftlichen Untersuchungen verlangt.²⁾ Die nachherige chemische Analyse, veranlasst durch die Ergebnisse der physikalischen Untersuchung, ergab die Anwesenheit grösserer Mengen von Blei und ausserdem die bereits erwähnten Metalle. Bei Verarbeitung von etwa 500 Grm. Metall, behufs Reinigung desselben, wurden etwa 10 Grm. Chlorblei erhalten, welche der Fabrik durch Hrn. Geh.-Rath Wüllner zugestellt wurden. Eine zweite, durch Hrn. Wüllner bestellte Quantität von Wismuth purissimum, bei derselben Fabrik, enthielt ausser

¹⁾ Schuchardt und Marquart. Man vergleiche die bezüglichen Publicationen des Hrn. Dr. van Aubel.

²⁾ Das Kilo Metall kostete ca. 50 Mark.

Blei, welches nicht bestimmt wurde, 1,56% Kupfer und 0,45% Eisen.¹⁾

Behufs Darstellung von reinem Metall durch Elektrolyse bezog und verarbeite ich Wismuth (gewöhnliches und purissimum) aus den erwähnten Fabriken und überzeugte mich gleichmässig von der Anwesenheit grösserer Mengen fremder Metalle.²⁾ Die Unreinheit des Wismuths des Handels geht auch aus den Schmelzpunktbestimmungen, welche Hr. Dr. van Aubel im Laboratorium des Hrn. Wüllner ausführte und die ich seiner Zeit publicirte, hervor:

	Schmelzpunkt:
Wismuth purissimum von Trommsdorff . . .	271,8°
Desgl. von derselben Bezugsquelle	273°
Wismuth Trommsdorff, absolut rein	265°—266°
Wismuth Schering purissimum	269°—270°

Der Schmelzpunkt von wirklich reinem Wismuth (von mir durch Elektrolyse erhalten) liegt aber bei 264°.

Dass das Wismuth des Handels sehr verschieden und ganze Procente Beimengungen enthalten kann, ist demnach nicht nur durch die chemische Analyse, sondern auch durch den Schmelzpunkt und durch das wesentlich verschiedene elektrische Verhalten desselben erwiesen. Wenn es nun heute möglich ist, dass altrenommirte chemische Fabriken, welche unsere Laboratorien mit Chemikalien versehen, ein sehr unreines Metall als chemisch rein liefern, wie viel mehr war dies vor 40 Jahren der Fall, als Hr. Schneider die Atomgewichtsbestimmung des Wismuths vornahm. Hr. Schneider hat sich einfach des käuflichen Wismuths bedient, welches, wie aus seiner Publication hervorgeht, nicht weiter untersucht wurde. Zur Reinigung dieses Metalles hat Hr. Schneider einen Weg eingeschlagen, welcher, wie ich früher bereits ausführte, nicht einmal geeignet war, die Hauptmenge der anderen Metalle zu entfernen. Das erhaltene unreine basische Wis-

¹⁾ Auch das Wismuth der hiesigen Präparatensammlung, welches 1870, (wenn ich nicht irre von Marquart) bezogen wurde, sowie das der Vorrathskammer des Laboratoriums (Schuchardt) erwies sich als unrein. Das erstere enthält z. B. 0,56% Kupfer, 0,75% Blei, 1,02% Eisen.

²⁾ Kieselsäure habe ich wiederholt gefunden. (Man vergl.: Schneider, dies. Journ. 44, 42.)

muthnitrat wurde zudem mit rohem verkohltem Weinstein im hessischen Tiegel reducirt, der Regulus zunächst einige Male unter Zusatz von Salpeter, dann noch mehrere Male für sich umgeschmolzen und der zuletzt erhaltene auf eine Porzellanplatte ausgegossen.¹⁾

2. Wenn Hr. Schneider sich zum Anwalt dritter Personen aufwirft, so habe ich keine Veranlassung, darauf einzugehen. Die von mir gegen die Marignac'sche Methode gerichteten Bedenken sind durchaus berechtigt. Wenn nach dem Dafürhalten des Hrn. Schneider meine Einwendungen der sicheren Begründung entbehren, so stehen dieser Ansicht die von Bailey und mir ausgeführten Versuche gegenüber.

Schon Lagerhjelm führte Wismuth in Sulfat über und war der Meinung, dass der Unterschied zwischen der Temperatur, welche zur Entfernung des Ueberschusses an Schwefelsäure erforderlich war und derjenigen, bei welcher das Sulfat zersetzt werde, ein sehr grosser sei. Während Marignac bei der Ueberführung von Wismuthoxyd in Metall wechselnde Mengen des ersteren anwendete, bediente derselbe sich bei Ueberführung in Sulfat gleicher Mengen von Oxyd. Ich brauche kaum daran zu erinnern, dass eine Anzahl von Analysen, unter gleichen Verhältnissen ausgeführt, gleiche Resultate liefern und dennoch falsch sein können. Hr. Schneider findet das Marignac'sche Verfahren „etwas auffallend und entgegen einem bei der Ausführung von Atomgewichtsbestimmungen vielbewährten Grundsatz“, beruhigt sich indess dabei, da die Marignac'sche Zahl ungefähr mit der Schneider'schen übereinstimmt. Wie Marignac selbst über die Ausführung von Atomgewichtsbestimmungen denkt, geht aus dessen Aeusserung gelegentlich der Atomgewichtsbestimmung des Chlors u. s. w. hervor. Marignac sagt wörtlich: „Dieses Resultat konnte nicht als entscheidend betrachtet werden; es wäre im Allgemeinen unklug, ein Aequivalent durch eine einzige Methode bestimmen zu wollen, denn es ist unmöglich, alle Fehlerquellen vor auszusehen, womit eine Verfahrensart behaftet sein kann.

¹⁾ Meine frühere Bemerkung, dass das Schneider'sche Metall Oxyd enthalten hat, ist hiernach wohl berechtigt. Es handelt sich aber nicht, wie Hr. Schneider sich ausdrückt, um eine leicht zu beseitigende „Anlaufschicht“.

Ich nahm mir daher vor, das Atomgewicht des Chlors durch alle möglichen Mittel zu bestimmen.“

Marignac würde hiernach seinen Versuchen kaum positiven Werth beigelegt haben, wenn nicht das Ergebniss annähernd mit dem von Schneider übereingestimmt hätte.¹⁾

Als Ausgangsmaterial benutzte Marignac bekanntlich basisches Wismuthnitrat von Marquart und erklärt derselbe:

J'ai pris comme point de départ le sous-azotate de bismuth pur, fourni par la maison L. Marquart de Bonn. On n'a guère à craindre, dans un tel produit, que la presence de l'arsenic et de très petits quantités d'autres métaux, qui resteront naturellement en dissolution, lors de la precipitation de l'azotate de l'eau.

Marignac nahm also (wie auch ich vor näherer Untersuchung des erhaltenen Wismuths) an, dass die in dem Präparat enthaltenen fremden Metalle beim Füllen mit Wasser in Lösung bleiben würden. Wie ich indess früher mittheilte²⁾, ist diese Annahme durchaus unzutreffend, es gelingt auf diese Weise nie, reines Wismuth zu erhalten, selbst wenn man die Ausfällung unzählige Male wiederholt.

Da ich noch über eine grössere Menge ganz reinen Wismuths verfüge, so werde ich demnächst versuchen, das Atomgewicht noch nach anderer Methode zu bestimmen.

Aachen, 1. August 1891.

Zur Geschichte der Umlagerungen der Propylgruppe;

von

Oskar Widman.

In dem Hefte Nr. 15 dieses Journals (S. 150) hat M. Fileti eine Untersuchung mitgetheilt, welche zum Zweck hatte, die in meiner Abhandlung: „Ueber die Constitution des Cymols“³⁾ gemachten Angaben zu controliren und die daraus gezogenen „überraschenden“ Schlüsse hinsichtlich der Constitution des Cymols zu constatiren. Wie bekannt, ist Fileti dabei zu ganz demselben Resultate wie ich gelangt. Am Schluss seines Aufsatzes kommt indessen folgende Aeusserung vor: „Es liegt Widmann daher noch ob, in anderer

¹⁾ Marignac führte nur 6 Versuche mit annähernd gleichen Substanzmengen aus und erhielt als Mittel die Zahl 208,16 (Maximum 208,34, Minimum 207,94). Die Ueberführung von Wismuthoxyd in Metall ergab im Mittel aus 6 Versuchen 208,6 (Maximum 208,92, Minimum 208,08).

²⁾ Ber. 22, 941.

³⁾ Das. 24, 439.