

Die leichte Reducirbarkeit der zuvor besprochenen Oxysäuren scheint mir auch in physiologischer Beziehung einiges Interesse zu bieten. Es liegt auf der Hand, dass eine derartige Verwandlung von Säuren in die zugehörigen Aldehyde auch im Pflanzenkörper stattfinden kann und man wird dadurch erinnert an die frühere, namentlich von Liebig vertretene Ansicht, dass in der Pflanze die Säuren zur Bereitung von Zucker oder zuckerähnlichen Producten benutzt werden.

Auch bei dieser Arbeit bin ich von Hrn. Dr. J. Hirschberger unterstützt worden, wofür ich demselben herzlichen Dank sage.

138. Alex. Classen: Bestimmung des Atomgewichtes des Wismuths.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der Kgl. techn. Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 19. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Veranlassung, das Atomgewicht des Wismuths neu zu bestimmen, gaben Untersuchungen über den elektrischen Widerstand dieses Metalles, welche Hr. Dr. van Aubel im hiesigen physikalischen Laboratorium des Hrn. Wüllner ausgeführt hat. Da die Ergebnisse von Interesse für den Chemiker sind, und dieselben gleichzeitig die Ungenauigkeit der bisher angenommenen Atomzahl bestätigen, so gestatte ich mir, auf den Gegenstand kurz einzugehen.

Die physikalischen Eigenschaften des Wismuths waren bereits Gegenstand einer Anzahl von Arbeiten, deren Resultate indess sehr von einander abweichen. Es ergibt sich dies aus den beiden nachfolgenden Tafeln, welche die Werthe für das spec. Gewicht und für die specifische Wärme enthalten.

Specifisches Gewicht	Beobachter
9.67	Muschenbrock
9.822	Brisson
9.80	Leonhard
9.8827	Thenard
9.8827	Berzelius
9.831	Herapath
9.6542	Karsten
9.799 (rein?)	Marchand und Scheerer
9.823	Holzmann

Specificsches Gewicht	Beobachter	
9.713	Schröder	
9.82	Roberts und Wrightson	
10.039)	Dieselben	
10.055)		
9.709	Quincke	
9.804	Vincentini	
9.8542	van Aubel (Wismuth, Monheim)	
9.7984	» » Trommsdorff)	
9.7819	» » » II)	
9.8684	» » (abs. rein)	
9.8088	» » (Schering)	
 Specificsches Wärme		
0.0288	Dulong und Petit	
0.027	Neumann	
0.039	Potter	
0.0308	Regnault	
0.03732	} Derselbe	
0.03788		10 — 15°
0.03639		15 — 20°
0.0305	Kopp	

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.) als chemisch rein bezogen worden war.

Die Stäbchen wurden auf zweierlei Art dargestellt: 1. durch Schmelzen des Metalles und sehr langsames Erkaltenlassen, und 2. durch Schmelzen des Metalles und darauf folgendes sehr rasches Abkühlen (Härten, Abschrecken) desselben. Da die für die einzelnen Metallsorten sich ergebenden Werthe stark unter sich differirten, so wurden dieselben einer chemischen und spectralanalytischen Prüfung ¹⁾

¹⁾ Zur Erzeugung des Wismuthspectrums wurde der mit Hilfe einer grossen Inductionsrolle und eingeschalteten Leydener Flasche erzeugte elektrische Funken zwischen Stäbchen dieses Metalls überspringen gelassen. Hr. van Aubel und ich überzeugten uns, dass dieses Verfahren weit genauer ist, als jenes, welches die elektrische Entladung zwischen Platinelektroden in einem die Metalllösung enthaltenden Reagirylinder vorschreibt. Handelt es sich um Nachweisung geringer Mengen von Blei (wie beispielsweise in gereinigtem Wismuth), so ersetzt man die Wismuthstäbchen durch solche aus Blei, so dass ein schönes Spectrum dieses Metalls entsteht, und stellt den Durchkreuzungs-

unterworfen, welche zahlreiche Verunreinigungen (Kupfer, Eisen u. s. w. ¹⁾ und hauptsächlich aber Blei in wechselnden Mengen ergab.

Zur Darstellung von reinem Wismuth, aus dem sogenannten Wismuth purissimum des Handels, versuchte ich nun folgende Wege:

Erste Methode.

Ungefähr 250 g des Metalles wurden in Salpetersäure gelöst, eingedampft, die Lösung des Rückstandes in concentrirter Salzsäure erhitzt und wiederholt mit dieser Säure eingedampft, bis alle Salpetersäure entfernt war.

Der Rückstand von Wismuthchlorid wurde in concentrirter Salzsäure gelöst, und unter Umrühren Alkohol zugegeben; ein grosser Theil des Bleies scheidet sich hierbei als Chlorid aus, welches durch Abfiltriren der Lösung entfernt wurde. Die Wismuthlösung wurde in 10 Bechergläser von je 4 L Inhalt vertheilt und das Wismuth, durch Hinzufügen von Wasser, als Oxychlorid abgeschieden. Die Niederschläge wurden durch Decantation mit Wasser so lange ausgewaschen, bis Salzsäure nicht mehr nachweisbar war, dann wiederum in Salzsäure gelöst und mit Wasser ausgeschieden ²⁾. Dieses Verfahren wurde zwölfmal wiederholt! Das zuletzt gewonnene, ausgewaschene Wismuthoxychlorid wurde in Salzsäure gelöst, und die mit Wasser verdünnte Lösung mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat gefällt. Nach dem Auswaschen durch Decantation (bis zur vollständigen Entfernung des Ammoniaks) wurde wiederum in Salzsäure gelöst, und die Fällung mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat wiederholt. Diese Manipulation geschah dreimal! Endlich löste man die einzelnen Niederschläge in Salzsäure, und stellte durch Hinzufügen von Wasser nochmals Wismuthoxychlorid her, welches nach dem Auswaschen und Trocknen, durch Schmelzen mit 98 pCt. Cyankalium im Porzellantiegel, zu Wismuth reducirt wurde. Das erhaltene Metall wurde wiederholt mit Cyankalium umgeschmolzen. Um Oxydation des geschmolzenen Metalls zu verhüten, wurde die Schmelze mit dem Wismuth in eine Form gegossen, und der Metallregulus erst nach voll-

punkt des im Spectrometer befindlichen Fadenkreuzes auf die am deutlichsten sichtbare Linie des Bleispectrums ein. Hierauf bringt man an Stelle der Bleistäbchen die Wismuthstäbchen und beobachtet, ob die markirte Linie bleibt oder verschwindet. Nur auf diese Weise lassen sich Mengen von Blei auffinden, welche sich der Nachweisung durch die chemische Analyse entziehen.

¹⁾ Arsen und Antimon konnten in keiner Metallsorte nachgewiesen werden.

²⁾ Für die quantitative chemische Analyse ist die Bemerkung von Interesse, dass die Fällung des Wismuths als Oxychlorid keine ganz vollständige ist.

ständigem Erkalten von dem Cyankalium befreit. Schliesslich wurden die Metallkugeln mit Wasser abgewaschen, und auf der Drehscheibe glatt polirt. In glatt polirtem Zustande behält das Wismuth in verschlossenen Flaschen monatelang seine glänzende Oberfläche.

Zweite Methode.

Das Product, welches bei dieser Methode zur Anwendung kam, war das Wismuthsubnitrat purissimum aus der Marquardt'schen Fabrik in Bonn, welches Präparat Marignac aus derselben Bezugsquelle seiner Zeit bezog, und für die Atomgewichtsbestimmung des Wismuths benutzte. Zur Reinigung des Salzes wurde ähnlich wie vorhin verfahren. 1 kg wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung in 22 Gefässen von circa 4 L Inhalt vertheilt, und auf Zusatz von Wasser basisches Wismuthoxychlorid ausgeschieden. Auswaschen, Lösen und wiederholte Fällung geschah wie oben, desgleichen die Fällung der salzsauren Lösung von Wismuthoxychlorid mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat. Endlich wurde wiederum in Salzsäure gelöst, und das mit Wasser ausgeschiedene Wismuthoxychlorid durch Schmelzen mit Cyankalium reducirt.

Wenn man die Vorsichtsmaassregeln in Betracht zieht, welche zur Reindarstellung von Wismuth nach den beiden Verfahren eingehalten wurden, so durfte die Annahme gerechtfertigt erscheinen, dass die letzten Spuren von fremden Beimischungen entfernt waren. Die sorgfältige spectralanalytische Prüfung des gewonnenen Metalls ergab indess, dass nach beiden Methoden ein bleihaltiges Wismuth erhalten wurde. Die Anwesenheit von Blei erwies sich auch bei der Elektrolyse der salpetersauren Lösung sämtlicher Wismuthsorten.

Marignac versuchte die Reinigung des basischen Wismuthnitrats durch fractionirte Fällung der salpetersauren Lösung mit Wasser. Nach diesem Verfahren habe ich wiederholt grössere und kleinere Mengen des genannten Salzes behandelt, und die einzelnen Fractionen untersucht. Sämtliche Fällungen enthielten Blei, welches sowohl spectralanalytisch als auf elektrolytischem Wege nachgewiesen werden konnte. Ebenso wenig gelang es, bleifreies Wismuth nach dem von J. Löwe¹⁾ zur Darstellung von reinem Wismuth angegebenen Verfahren zu erhalten.

Dritte, elektrolytische Methode.

Wie oben bereits erwähnt wurde, gelang die Nachweisung von Blei in dem gereinigten Wismuth auch auf elektrolytischem Wege. Unterwirft man die Lösung von reinem Wismuth in Salpetersäure der Elektrolyse, so erhält man neben Wismuthmetall auf der negativen

¹⁾ Zeitschr. für analyt. Chemie 1883.

Elektrode, zu Anfang der Zersetzung einen Suboxydbeschlag auf der positiven Elektrode ¹⁾, welcher gegen Schluss der Zersetzung wiederum verschwindet. Enthält das Wismuth Blei, so scheidet sich nach und nach die ganze Menge desselben als Superoxyd mit Wismuthsuperoxyd auf der positiven Elektrode aus. Auf der negativen Elektrode erfolgt keine Ausscheidung von Bleimetall, unter der Voraussetzung, dass stets eine genügende Menge von freier Salpetersäure vorhanden ist, und schwache Ströme angewendet werden.

Zur Darstellung von reinem Wismuth wurden nun circa 200 g des nach der ersten oder zweiten Methode gereinigten Metalls verschiedenen Ursprungs in reiner Salpetersäure gelöst und die erkaltete Lösung in ein Becherglas von geeigneten Dimensionen übergeführt. Als positive Elektrode diente eine Platinschale, welche auf dem Boden des Glases mit Hilfe einer positiven Elektrode von gewöhnlicher Form ²⁾ festgehalten, und mit dem positiven Pol verbunden wurde. Zur Aufnahme des Wismuthmetalls erwies sich eine kegelförmige Elektrode ³⁾ als besonders geeignet, die mit dem negativen Pol in Verbindung stand. Zur Darstellung von dichtem, krystallinischem Wismuth kann man weder den Strom von galvanischen Batterien noch Maschinenstrom verwenden; als Stromquelle diente ausschliesslich der Strom von 2 Accumulatoren, System Farbaky und Scheneck, welche ich früher ⁴⁾ beschrieb und welche im hiesigen Laboratorium seit etwa 2 Jahren tagtäglich in Gebrauch sind. Durch Einschaltung eines Widerstandes ⁵⁾ wurde der Strom der Accumulatoren derart regulirt, dass die Ausscheidung von Wismuth vollständig krystallinisch, metallisch glänzend auf dem Platinkegel sich vollzog, und die Flüssigkeit sich nicht erhitzte. Das wismuthhaltige Bleisuperoxyd lagert sich hierbei fest an die Wandungen der Platinschale an, sodass die negative Elektrode entfernt werden kann, ohne dass die Flüssigkeit durch Superoxyd verunreinigt wird. In gedachter Art gelingt es, jedesmal etwa 20 g Wismuthmetall zu erhalten. Als sprödes Metall lässt sich dasselbe durch Hin- und Herbiegen des Platinconus leicht von letzterem entfernen. Das Wismuth wurde mit Alkohol wiederholt ausgewaschen, und durch Schmelzen mit Cyankalium (siehe oben bei der ersten Methode) zu einem Regulus vereinigt, welcher auf der Drehscheibe polirt wurde.

¹⁾ Die Abscheidung von Metall ist sowohl von der Menge der Salpetersäure, als von der Stromstärke abhängig, sodass das Suboxyd auch ohne gleichzeitige Metallausscheidung entstehen kann.

²⁾ Classen: Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 2. Aufl., S. 46.

³⁾ *ibid.* S. 48.

⁴⁾ Diese Berichte XX.

⁵⁾ Quantitative Analyse durch Elektrolyse, S. 38.

Nach diesem Verfahren sind circa 3 kg reines Wismuthmetall dargestellt worden. Die in Gemeinschaft mit den HHrn. Wüllner und van Aubel sorgfältig ausgeführte spectralanalytische Untersuchung des gewonnenen Metalls erwies die vollständige Reinheit desselben.

Aus den vorstehend mitgetheilten Untersuchungen kann man wohl den Schluss ziehen, dass es unmöglich ist, auf irgend eine Weise durch Fällung, reines Wismuth darzustellen, und dass nur das elektrolytisch bereitete Metall als chemisch rein angesehen werden kann.

Betrachten wir nun die Resultate, welche von Hrn. van Aubel bei der Untersuchung des elektrischen Leitungswiderstandes von reinem und unreinem Wismuth, und durch den Einfluss der Temperatur auf denselben erhalten wurden.

Zur Abkürzung bezeichnet R_0 den specifischen Leitungswiderstand in C. G. S. Einheiten bei der Temperatur von 0^0 und K den Coëfficienten für die Aenderung des elektrischen Widerstandes zwischen 0 und 100^0 , das ist die Grösse K in der Gleichung $R_t = R_0 (1 + K \cdot t)$.

Die folgende Tabelle, welche der Arbeit des Hrn. van Aubel ¹⁾ entnommen wurde, bestätigt seine hauptsächlichsten Schlussfolgerungen:

Wismuth	Langsam erkaltet		Gehärtet	
	R_0	K	R_0	K
Trommsdorff	$10^3 \times 190.90$	0.00325	$10^3 \times 139.86$	+ 0.00199
Classen I	—	+ 0.00076	$10^3 \times 246.91$	— 0.000603
» II { aus Oxychlorid	$10^3 \times 124.69$	+ 0.00299	$10^3 \times 166.66$	+ 0.00106
» III } (1. Methode)	$10^3 \times 156.74$	+ 0.00132	$10^3 \times 204.50$	+ 0.00009
» (aus Nitrat 2. Methode)	$10^3 \times 170.07$	+ 0.00126	$10^3 \times 207.47$	— 0.00004
» (durch Elektrolyse)	$10^3 \times 107.99$	+ 0.00429	$10^3 \times 108.69$	+ 0.00422

Die Stäbchen aus reinem Wismuthmetall ergeben, unter ähnlichen Bedingungen rasch oder langsam abgekühlt, für R_0 und K nahe liegende Werthe. Das Verhalten bei der Härtung (Abschreckung) und bei der langsamen Abkühlung bleibt also bei den verschiedenen Proben dasselbe. Das Härten ändert stark die elektrischen Eigenschaften des unreinen Wismuths; hingegen ist dasselbe ohne Einfluss auf das reine Metall, in dem Sinne, dass der elektrische Widerstand bei 0^0 und der Einfluss der Temperatur und des Magne-

¹⁾ Annales de Chimie et de Physique, 6. Serie XVIII.

tismus auf denselben nahezu gleich sind, ob das reine Metall langsam oder rasch abgekühlt wurde.

Der elektrische Widerstand des durch Elektrolyse bereiteten reinen Wismuths nimmt stets mit der Temperatur zu. Der Coëfficient K bleibt bei verschiedenen Temperaturen innerhalb 0° und 100° derselbe, was bei unreinem Wismuth nicht der Fall ist.

Die Vergleichung der für reines und unreines Wismuth erhaltenen Resultate ergibt, dass Beimengungen von Blei den Werth K erniedrigen und den für R_0 erhöhen.

Die Bestimmung des elektrischen Widerstandes und seiner Aenderung mit der Temperatur dürfte demnach die sicherste Methode sein, um die absolute Reinheit des Wismuths zu prüfen.

F. Kohlrausch und Fousserau ¹⁾ haben bekanntlich ebenfalls gefunden, dass die Bestimmung des elektrischen Widerstandes des Wassers das beste Mittel bildet, sich von dessen Reinheit zu überzeugen.

Die eingangs erwähnten Abweichungen zwischen den specifischen Gewichten und specifischen Wärmen, sowie diejenigen, welche aus der nachstehenden Tabelle ²⁾ ersichtlich sind, erklären sich leicht durch den Umstand, dass die Physiker und Chemiker bisher kein reines Wismuth in Händen gehabt haben.

Wismuth	Beobachter	R_0	K
—	Lenz	$10^3 \times 82.36$	—
—	Matthiessen	$10^3 \times 131.50$	—
—	»	$10^3 \times 125.70$	+ 0.00418
—	F. Weber	$10^3 \times 119.33$	—
—	L. Lorenz	$10^3 \times 107.64$	+ 0.00475
Langsam erkaltet	Leduc	—	+ 0.00455
Wismuthstreifen	»	—	— 0.00127
Desgl.	v. Ettinghausen u. Ernst	$10^3 \times 208.33$	— 0.0012
—	C. L. Weber	—	— 0.0006
—	Lenard und Howard	—	+ 0.0052
Langsam erkaltet	E. van Aubel	$10^3 \times 107.99$	+ 0.00429
Gehärtet (abgeschreckt)	»	$10^3 \times 108.69$	+ 0.00422

¹⁾ Résistance élect. des Substances isolantes. Ann. Chim. et Physique, 6. Serie, Tome V.

²⁾ In dieser Tabelle bedeuten R_0 und K dasselbe wie oben. Ich verzichte darauf, die Werthe wiederzugeben, welche Hr. van Aubel für sogenanntes Wismuth puriss. verschiedener Bezugsquellen erhalten hat; dieselben zeigen noch viel bedeutendere Abweichungen wie die obigen.

Hr. van Aubel hat auf mein Ersuchen noch die specifische Wärme des elektrolytisch bereiteten, reinen Wismuths bestimmt. Er wandte für diese Bestimmung die Methode von Kopp¹⁾ an. Das Mittel von zehn mit grosser Sorgfalt ausgeführten Bestimmungen ergab für die specifische Wärme des Wismuths zwischen 61.6 und 21.7° C., die Zahl 0.0318. Hr. van Aubel hat in gleicher Weise die specifische Wärme von unreinem Wismuth gemessen, die erhaltenen Unterschiede sind indess nicht hinlänglich gross, um sich der specifischen Wärme als Mittel zur Erkennung der Reinheit des Wismuths bedienen zu können, zumal wenn man erwägt, dass die specifische Wärme ohnehin sehr gering ist. Hingegen ist der elektrische Widerstand des Wismuths im Verhältniss zu jenen anderen Metallen sehr gross.

Ich bestimmte noch das specifische Gewicht von reinem (durch Elektrolyse erhaltenen, geschmolzenen und unter einer Decke von Cyankalium erkalteten) Wismuth und fand als Durchschnitt aus vier übereinstimmenden Versuchen 9.7474; das specifische Gewicht von reinem, geschmolzenen Wismuthoxyd ermittelte ich zu 9.0444. Reines, langsam erkaltetes Wismuth schmilzt bei 264° C. Wie sehr die Verunreinigungen den Schmelzpunkt des Wismuths beeinflussen, mögen folgende, durch Hrn. van Aubel gefundene Zahlen darthun.

	Schmelzpunkt.
Wismuth purissimum von Trommsdorff	271.8° C.
Desgl. aus derselben Bezugsquelle	273° »
Wismuth Trommsdorff, absolut rein	265—266° C.
Wismuth Schering purissimum	269—270° »

Wenn man die älteren Versuche von John Davy u. A. unberücksichtigt lässt, so kommen zunächst die Versuche von Lagerhjelm, das Atomgewicht des Wismuths zu bestimmen, in Betracht. Derselbe führte Wismuth in Oxyd, in Sulfid und in Sulfat über, und erhielt hierbei die verschiedensten Werthe. Die Ueberführung von Metall in Oxyd lieferte: $\text{Bi}_2 : \text{O}_3 = 100 : 11.382$ und $100 : 11.275$ (89.867 pCt. Bi und 10.133 pCt. O). Berzelius und Lagerhjelm nahmen den letzteren Versuch als richtig an, und berechneten hieraus das Atomgewicht zu 213. Dieser Zahl kann eine Bedeutung nicht beigelegt werden, weil Lagerhjelm weder gereinigtes Metall, noch reine Säure zu seinen Versuchen benutzt hat. R. Schneider²⁾ befolgte im Jahre 1851 denselben Weg wie Lagerhjelm und führte metallisches Wismuth in Oxyd über. Die Lösung von käuflichem Wismuth in Salpetersäure wurde mit Wasser gefällt, das basische

¹⁾ Wüllner, Lehrbuch der Physik.

²⁾ Poggendorff's Ann. Phys. und Chemie 82, 303.

Wismuthnitrat filtrirt, ausgewaschen, getrocknet und mit rohem, verkohlten Weinstein im hessischen Tiegel reducirt. Um das Metall von Kohle zu befreien, wurde dasselbe zuerst mit Salpeter und dann ohne Flussmittel geschmolzen, und auf eine Porzellanplatte ausgegossen. Abgewogene Mengen wurden in einem besonders construirten Apparat mit Salpetersäure ¹⁾ oxydirt, und schliesslich das Nitrat in Oxyd übergeführt. Schneider erhielt hierbei folgende Werthe:

Angewendet:	Erhalten:	Wismuth	Sauerstoff	Atomgewicht
Wismuth	Bi ₂ O ₃	pCt.	pCt.	(O = 16)
7.7975	8.6975	89.652	10.348	207.93
10.1785	11.3495	89.682	10.318	208.60 Max.
12.4040	13.8370	89.644	10.356	207.75
5.6420	6.2945	89.634	10.366	207.53 Min.

Da Schneider vermuthete, dass das durch Weinstein reducirte Wismuth Kalium und Kohle enthalten könne, so reducirte derselbe das erhaltene Wismuthoxyd in einem Strome von Wasserstoffgas, und verwandte das erhaltene Metall zu weiteren Versuchen, mit nachfolgenden Resultaten:

Angewendet:	Erhalten:	Wismuth	Sauerstoff	Atomgewicht
Wismuth	Bi ₂ O ₃	pCt.	pCt.	(O = 16)
4.3295	4.829	89.656	10.344	208.01
6.2515	6.972	89.666	10.334	208.24 Max.
3.176	3.5425	89.655	10.345	207.99
5.190	5.789	89.653	10.347	207.95 Min.

54.9690 g Wismuth lieferten 61.3110 g Wismuthoxyd (letzteres besteht aus: 89.656 pCt. Wismuth und 10.344 pCt. Sauerstoff). Als Atomgewicht berechnet sich hieraus die Zahl 208.018.

Schneider findet 0.213 pCt. Sauerstoff mehr im Wismuthoxyd wie Lagerhjelm und schliesst hieraus, dass letzterer wahrscheinlich bei der Oxydation des Wismuths Verlust erlitten habe. Wie sich aus meinen unten verzeichneten Versuchen ergibt, enthält das reine Wismuthoxyd mehr Sauerstoff wie Lagerhjelm angegeben, indess weniger, als Schneider ermittelt hat. Der Grund der Differenz ist, wie schon erwähnt, in der Anwendung von unreinem Metall zu suchen. Das von Schneider befolgte Reinigungsverfahren genügte keineswegs, das Wismuth von den übrigen Metallen zu befreien.

Dumas ²⁾ analysirte das Wismuthchlorid und berechnete aus der verbrauchten Silbermenge das Atomgewicht des Wismuths zu 210. Da die Dumas'sche Zahl heute noch vielfach der Schneider'schen

¹⁾ Ueber die Reindarstellung von Salpetersäure fehlen bezügliche Angaben.

²⁾ Annales de Chimie et Physique 1859 (Bd. 55, S. 176).

Zahl vorgezogen und in vielen Lehrbüchern ¹⁾ angeführt wird, so ist es wohl gerechtfertigt, die Dumas'schen Versuche hier folgen zu lassen.

	Atomgewicht:
1) 3.506 g Chlorwismuth erforderten 3.545 g Silber.	213.93
2) 1.149 » » » 1.168 » »	212.2
3) 1.5965 » » » 1.629 » »	211.0
4) 2.1767 » » » 2.225 » »	210.47
5) 3.0810 » » » 3.144 » »	211.0
6) 2.4158 » » » 2.470 » »	210.39
7) 1.7107 » » » 1.752 » »	209.88
8) 3.5230 » » » 3.6055 » »	210.08
9) 5.2410 » » » 5.361 » »	210.27

Dumas acceptirt von diesen neun Versuchen nur die beiden letzten, und nimmt die Zahl 210.0 als richtig an! Abgesehen hiervon, ist der von Dumas zur Ermittlung des Atomgewichtes eingeschlagene Weg ein verfehelter, da das Chlorwismuth stark hygroskopisch und vor allem kaum frei von Oxychlorid zu erhalten ist.

Im Jahre 1883 führte Marignac ²⁾ mehrere Versuche aus, das Atomgewicht des Wismuths festzustellen. Er führte Wismuthoxyd in Metall und in Sulfat über. Da Marignac die nach der ersteren Methode erhaltene Zahl (Mittel: 208.6, Sauerstoff = 16) nicht für genau hält, so verzichte ich auf Wiedergabe der Einzelheiten der Ausführungen. Behufs Reindarstellung von Wismuthoxyd benutzte Marignac den bereits oben angedeuteten Weg der fractionirten Fällung von basischem Wismuthnitrat, welcher nach seiner Annahme reines Oxyd lieferte. Wie indess die eingangs mitgetheilten Versuche ergeben haben, ist es zweifellos unmöglich, durch Fällung eine Trennung des Wismuths von den anderen Metallen (insbesondere von Blei, welches in allen, als purissimum bezeichneten, besonders sorgfältig dargestellten Metallsorten und Präparaten enthalten war), zu erzielen.

Durch Ueberführung von Wismuthoxyd in Sulfat erhielt Marignac folgende Werthe:

¹⁾ Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie, bearbeitet von A. Michaelis, Roscoe-Schorlemmer, Lehrbuch der Chemie, Gorup-Besanez, desgl., bearbeitet von Rau.

²⁾ Archives des Sciences Physique et Naturelles 1883, S. 10.

Wismuthoxyd	Wismuthsulfat	pCt. Sulfat	<u>Atomgewicht</u> (S = 32.06)
2.6503	4.0218	151.749	208.06
2.8025	4.2535	151.775	207.94
2.710	4.112	151.734	208.13
2.813	4.267	151.688	208.33
2.8750	4.3625	151.739	208.11
2.7942	4.2383	151.682	208.36
	Mittel	151.728	208.16

Marignac löste Wismuthoxyd in Salpetersäure und verdampfte zur Trockne. Zur Entfernung der freien Schwefelsäure wurde der Rückstand mässig erhitzt, bis keine Dämpfe von Schwefelsäure mehr sichtbar waren. Bei Wiederholung der Marignac'schen Versuche gelang es mir nicht, die Temperatur sicher zu treffen, bei welcher nur freie Schwefelsäure entwich und keine Zersetzung des Sulfats stattfand. Die erhaltenen Zahlen schwankten zwischen 207.62 und 210.96 (O = 16), infolgedessen ich von dieser Methode gänzlich Abstand nahm. Später erschien eine Arbeit von G. H. Bailey im Journ. of the chem. society ¹⁾, welche sich u. A. auch gegen die Marignac'schen Versuche wendet, und in welcher ich meine Erfahrungen bestätigt fand. Nach Bailey liegen die Temperaturen, bei welchen das Gewicht des Wismuthsulfats constant ist, und bei welchen dasselbe Zersetzung erleidet, nahe bei einander, nämlich zwischen 405° und 418° C. Bailey bestimmte die Schwefelsäure in normalem Wismuthsulfat, und berechnete aus zwei Versuchen das Atomgewicht zu 208.33 und 208.43. Die Ueberführung von Sulfat in Oxyd ergab nur 204.44.

Endlich hat Löwe mit dem nach seiner Methode bereiteten sogenannten reinen Wismuth (s. oben) einige Oxydationsversuche angestellt, welche zu folgenden Ergebnissen führten:

Wismuth	Wismuthoxyd	pCt. Sauerstoff
11.309	12.616	10.360
<u>12.2776</u>	<u>13.694</u>	10.344
23.5866 g Bi = 26.310 g Bi ₂ O ₃ .		

Hieraus berechnet sich die Atomzahl 207.36.

Als sichersten Weg zur Bestimmung des Atomgewichtes des Wismuths glaube ich den der Ueberführung von metallischem Wismuth in Oxyd bezeichnen zu müssen. Marignac führte u. A. auch die Reduction von Wismuthoxyd in Metall durch Wasserstoffgas aus,

¹⁾ Bestimmung des Atomgewichtes vermittelt des normalen schwefelsauren Salzes.

stieß indess hierbei auf Schwierigkeiten. Zur Ueberführung in Metall versuchte ich einen Weg, welcher bislang noch nicht eingeschlagen wurde: die Reduction von geschmolzenem Oxyd (in tafelförmigen Stücken) mittelst Maschinenstrom von circa 100 Ampères. Das Oxyd befand sich am Boden eines Gefäßes, welches mit stark verdünntem Alkohol oder Aldehyd theilweise gefüllt war. Nach längerer Einwirkung des Stromes (zur Neutralisation der entstehenden Essigsäure wurde Natriumcarbonat hinzugefügt) konnte die Umwandlung des Oxyds äusserlich beobachtet werden. Nach Beendigung besass die ganze Masse deutlich metallischen Charakter und Struktur. Das in gedachter Art reducirte Metall hielt hartnäckig Aldehyd zurück, welcher nicht entfernt werden konnte, ohne das Metall zu oxydiren.

Die Synthese des Wismuthsulfids ist bereits von Lagerhjelm versucht worden. Nach den von mir gemachten Erfahrungen gelingt es weder Wismuthmetall noch Wismuthoxyd vollständig in Schwefelwismuth überzuführen, sodass dieser Weg zur Bestimmung des Atomgewichtes ungeeignet ist.

Versuche, das von Hrn. A. Michaelis dargestellte Wismuthtriphenyl zur Ermittlung des Atomgewichtes zu benutzen, scheiterten daran, dass die Verbindung nicht bleifrei erhalten werden konnte. Ich benutzte theils das Präparat, welches Hr. Michaelis mir freundlichst überliess, theils solches, welches nach den modificirten Angaben der HHrn. Michaelis und Marquardt¹⁾ durch meinen Assistenten, Hrn. Dr. Messinger, sorgfältig dargestellt worden war. Einige bezügliche Versuche mitzuthellen, dürfte deshalb von Interesse sein, weil auch die Resultate deutlich den Einfluss des Bleigehaltes erkennen lassen.

Zur Ueberführung der Verbindung in Wismuthoxyd wurde dieselbe in Eisessig gelöst und eingedampft, wodurch Zersetzung eintrat. Wiederholt man diese Behandlung mit Eisessig einige Male, so lässt sich, ohne Abscheidung von Kohle zu befürchten, der Rückstand in Salpetersäure lösen, und das Wismuthnitrat wie gewöhnlich in Oxyd überführen, welches gewogen wird.

2.4907 g $(C_6H_5)_3Bi$ lieferten 1.3150 g Wismuthoxyd²⁾; hieraus berechnet sich das Atomgewicht 206.96.

6.3697 g $(C_6H_5)_3Bi = 3.3616$ g Bi_2O_3 ³⁾. Atomgewicht 206.76.

Auch das von Hrn. Michaelis⁴⁾ dargestellte Triphenylwismuthdibromid wurde in den Kreis der Untersuchungen gezogen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **251**, 324.

²⁾ 47.33 pCt. Bi. Die Formel verlangt $(Bi = 207.5)$ 47.37 pCt. $(Bi = 208.8)$ 47.53 pCt. Bi).

³⁾ 47.315 pCt. Bi.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. **251**, 329.

Die Verbindung wurde nach den Angaben der HHrn. Michaelis und Marquardt durch Hrn. Dr. Messinger aus reinem Triphenyl wiederholt dargestellt und analysirt¹⁾. Abgesehen davon, dass das Blei auch in diese Verbindung (wenn auch in geringerer Menge) übergeht, erschien mir dieselbe zur Atomgewichtsbestimmung kaum geeignet, da die auf verschiedene Weise versuchte Ueberführung in Wismuthoxyd nie vollständig gelang. Die gefundenen Mengen von Oxyd lieferten nicht einmal annähernde Werte. Von einer Darstellung genannter Verbindungen aus elektrolytisch erhaltenem, reinem Metall musste, des Aufwandes grosser Mengen von Metall und geringer Ausbeute wegen, Abstand genommen werden.

Die ersten Oxydationsversuche von Wismuth führte ich in dem von Schneider²⁾ angegebenen Apparate aus, wendete indess statt der Glasgefässe solche aus Platin an. Ich überzeugte mich bald, dass dieselbe Sicherheit und Genauigkeit sich auch in einfacherer Weise erreichen liess, und verfuhr wie folgt. Die Platinschale, welche zur Aufnahme des Wismuths³⁾ diente, und einen Durchmesser von 90 mm besass, wurde in eine grössere Platinschale von 120 mm Durchmesser gestellt, und mit einer Platinschale von 92 mm Durchmesser bedeckt. Ueber beide Schalen wurde eine 105 mm breite und 60 mm tiefe Platinschale gestülpt, so dass letztere den Boden der grössten Schale (120 mm Durchmesser) berührte. Schneider wurde zur Construction eines complicirten Apparates deshalb veranlasst, weil er eine concentrirtere Salpetersäure zur Lösung des Wismuths anwendete, und Verlust von Metalllösung durch die entweichenden Dämpfe von Untersalpetersäure befürchtete. Verdünnt man indess die Säure mit einer genügenden Menge von reinem Wasser⁴⁾, so wirkt dieselbe bei ge-

¹⁾ 0.2982 g $(C_6H_5)_3BiBr_2$ lieferten 0.1870 g AgBr = 26.68 pCt. Die Formel verlangt 26.73 pCt.

²⁾ loc. cit.

³⁾ Zu den Versuchen diente ausschliesslich das durch Elektrolyse bereitete Metall, welches, wie oben angegeben, dargestellt und auf Reinheit (durch Spectralanalyse und Untersuchung des elektrischen Widerstandes) geprüft worden war.

⁴⁾ Dasselbe wurde zu meinen Versuchen aus einer Platinretorte wiederholt sorgfältig destillirt (die Destillation selbst wurde in einem geschlossenen Glaskasten vorgenommen), das Destillat in eine Platinflasche aufgefangen und verschlossen unter einer Exsiccatorglocke aufbewahrt.

Zur Reindarstellung von Salpetersäure wurde dieselbe zuerst in einer Retorte aus böhmischem Glase gekocht und alsdann destillirt. Das Destillat wurde mit Wasser (ca. $\frac{1}{3}$ Vol.) verdünnt und nun wiederholt aus einer Platinretorte destillirt. Die übergehende Säure sammelte ich in eine Platinflasche,

wöhnlicher Temperatur auf das Wismuth, in grösseren Stücken angewendet, nicht ein, und vollzieht die Auflösung sich erst nach stundenlangem Erwärmen im Dampfbade. Eine stürmische Einwirkung der Salpetersäure ist selbst beim Erwärmen ausgeschlossen, so dass ein Verlust an Nitrat nicht stattfinden kann. Nach erfolgter Lösung wurden sämtliche Platinschalen mit salpetersäurehaltigem Wasser gereinigt und die Flüssigkeit der Wismuthlösung hinzugefügt. Das Abdampfen der Lösung geschah möglichst bei Luftabschluss. Zur Entfernung der letzten Mengen Salpetersäure wurde die mit einem Platindeckel versehene Schale in ein innen emaillirtes Luftbad gestellt, welches auf 90—100° erwärmt war. Nach 24—48 stündigem Stehen, (je nach der Menge des Rückstandes) wurde die Temperatur nach und nach bis auf etwa 250° C. erhöht. Bei dieser Temperatur zersetzt sich das Wismuthnitrat langsam, unter Abgabe von Untersalpetersäure; die gänzliche Zersetzung lässt sich nun durch vorsichtiges stärkeres Erhitzen bewirken, ohne Verlust befürchten zu müssen.

Schliesslich wurde bis zum beginnenden Schmelzen des Wismuthoxyds erhitzt.

Der Rückstand hatte nach wiederholtem Glühen stets dasselbe Gewicht.

welche bis zum Gebrauch verschlossen unter eine Exsiccatorglocke gestellt wurde. Zur Destillation benutzte ich zuerst eine ältere Platinretorte, welche mit Gold gelöthet war, und machte hierbei die Erfahrung, dass bei der Destillation von concentrirterer Säure (1.25 spec. Gew.), in Folge Auftreten von Untersalpetersäure, erhebliche Mengen von Gold gelöst wurden, und in die Salpetersäure übergingen. Nach Abdampfen der Säure und Glühen des Rückstandes blieb das Gold zurück. Die Reinigung der Säure geschah infolgedessen ausschliesslich in einer Retorte ohne Goldlöthung; das mit derselben in Verbindung stehende Kühlrohr hatte ebenfalls nur Platinlöthung.

Dass das Platin stets Eisen enthält, hat Stas bereits constatirt. Derselbe empfiehlt, das Eisen durch Glühen mit Chlorammonium zu entfernen. Diese Procedur ist bei einer grösseren, starkwandigen Platinretorte, sowie bei Platinröhren schwer durchführbar, dieselbe hat auch den Uebelstand, dass das Platin sehr matt wird und neuerdings polirt werden muss. Derselbe Erfolg lässt sich erzielen, wenn man die Gefässe wochenlang mit concentrirter warmer Salzsäure, welche wiederholt erneuert werden muss, extrahirt.

Es dürfte die Thatsache von Interesse sein, dass auch das natürlich vorkommende krystallisirte Platin Eisen enthält. Hr. College Arzruni hatte die Gefälligkeit, mir eine kleine Menge von krystallisirtem Platin (Ural) zu überlassen. Nach Abscheidung des Platins aus salzsaurer Lösung mittelst geeigneten Accumulatorenstroms wurde die Flüssigkeit abgegossen, und das Eisen aus der Lösung des oxalsauren Ammoniumdoppelsalzes als solches auf einer kleinen gewogenen Elektrode niedergeschlagen. 0.2249 g Platin lieferten 0.0265 g metallisches Eisen = 11.78 pCt. Die Lösung des Eisens zeigte sämtliche charakteristische Reactionen desselben.

Resultate.

Angewendet: Wismuth	Erhalten Wismuthoxyd	Sauerstoff Procent	Atomgewicht	
			Sauer- stoff = 16	Sauer- stoff = 15.96
25.0667 g	27.9442 g	10.297	209.0705	208.5479
21.0691 g	23.4875 g	10.2965	209.0880	208.5653
27.2596 g	30.3922 g	10.307	208.8458	208.3236
36.5195 g	40.7131 g	10.300	209.0008	208.4783
27.9214 g	31.1295 g	10.3056	208.8811	208.3589
32.1188 g	35.8103 g	10.308	208.8178	208.2957
30.1000 g	33.5587 g	10.306	208.8646	208.3424
26.4825 g	29.5257 g	10.307	208.8525	208.3304
19.8008 g	22.0758 g	10.305	208.8877	208.3654
<u>246.3384 g Bi</u>	<u>274.6370 g Bi₂O₃</u>	<u>92.732¹⁾</u>	<u>1880.3088</u>	<u>1875.6079</u>

Als Durchschnitt ergibt sich:

208.923 (Sauerstoff = 16) und **208.401** (Sauerstoff = 15.96).

Die Berechnung aus der Summe aller Einzelversuche ergibt:

208.918 und **208.396**.

Wenn man die hohe Zahl des Atomgewichtes des Wismuths in Betracht zieht, so ist die Differenz zwischen Maximum und Minimum (0.16 Einheiten) als sehr klein zu bezeichnen.

Die Correction der gefundenen Werthe auf den leeren Raum²⁾ ergibt, wenn:

As das auf der Waage bestimmte Gewicht des Wismuths,
 Bs » » » » » » » Wismuthoxyds,
 Aw das auf den leeren Raum reducirte Gewicht des Wismuths,
 Bw » » » » » » » Wismuthoxyds
 bezeichnet:

$$Aw : Bw = As \left(1 + \frac{\delta}{da}\right) : Bs \left(1 + \frac{\delta}{db}\right).$$

Setzt man für $\delta =$ Dichte der Luft = 0.001293,

» » » da = spec. Gewicht von Wismuth = 9.7474,

» » » db = » » » Wismuthoxyd = 9.0444,

so ist:

$$Aw : Bw = As \left(1 + \frac{0.001293}{9.7474}\right) : Bs \left(1 + \frac{0.001293}{9.0444}\right),$$

¹⁾ Durchschnitt 10.304. Das Wismuthoxyd besteht hiernach aus:

Wismuth 89.696 pCt.

Sauerstoff 10.304 »

Zwischen letzterer Zahl und der von Schneider ermittelten besteht eine Differenz von 0.04 pCt.

²⁾ K. Seubert, Ann. Chem. Pharm. **207**, 33.

demnach:

$$A_w : B_w = A_s . 1.000132651 : B_s . 1.000142961$$

oder

$A_w = 1.000132651 \cdot A_s$	$B_w = 1.000142961 \cdot B_s$
A_s	B_s
25.0667 g Wismuth gaben	27.9442 g Wismuthoxyd
21.0691 g » »	23.4875 g »
27.2596 g » »	30.3922 g »
36.5195 g » »	40.7131 g »
27.9214 g » »	31.1295 g »
32.1188 g » »	35.8103 g »
30.1000 g » »	33.5587 g »
26.4825 g » »	59.5257 g »
19.8008 g » »	22.0758 g »
246.3384 g Wismuth	274.6370 g Wismuthoxyd

Resultate.

Atomgewicht des Wismuths:

Für Sauerstoff == 16	Für Sauerstoff == 15.96
209.04974	208.52712
209.06726	208.54460
208.82489	208.30283
208.98019	208.45774
208.86062	208.33847
208.79693	208.27494
208.84337	208.32126
208.83146	208.30939
208.86665	208.34448
1880.12111	1875.42083
Durchschnitt:	Durchschnitt:
208.90235	208.38009

Berechnet aus der Summe aller Einzelversuche:

208.89830	208.37605
------------------	------------------

Bei der sehr mühevollen und zeitraubenden Darstellung von reinem Wismuth wurde ich durch Hrn. G. Magdeburg eifrigst unterstützt, wofür ich demselben meinen besten Dank ausspreche.

Aachen, im März 1890.