

suchung. Vom Element Wismut dagegen sind sämtliche Arten verwendbar, also abgesehen von den erwähnten (gewöhnliches Wismut, Thorium C und Radium C) auch noch Aktinium C und Radium E; Radium-E-Wasserstoff wird das erste β -strahlende radioaktive Gas sein.

Die Darstellung von Thorium-C-Wasserstoff nach dem oben beschriebenen Verfahren ist so außerordentlich einfach und in mancher Hinsicht lehrreich, daß sich der Versuch für jedes radiologische Praktikum eignen dürfte; man kann als eindrucksvolle Unterscheidung von den Emanationen etwa noch seine vollständige Zersetzung beim Leiten durch eine glühende Röhre damit kombinieren. Nicht unerwähnt will ich schließlich lassen, daß sich auch leicht ein hübscher Vorlesungsversuch mit radioaktivem Wismutwasserstoff anstellen läßt, wenn man über sehr stark aktive Präparate verfügt. Er veranlaßt wie jede α -strahlende radioaktive Substanz Sidotsche Blende (kristallisiertes Zinksulfid) zu lebhafter Scintillation; wenn man ein Glasrohr mit diesem Pulver beschickt, statt des Elektroskops an das oben beschriebene Entwicklungsgefäß anschaltet und einen langsamen Gasstrom durchschickt, so läßt sich im verdunkelten Saal zeigen, daß kurz nach Auftropfen der Säure auf das Magnesiumblech an der Eintrittsstelle des Gasstroms in das Rohr ein Leuchten auftritt, das sich allmählich weiter fortpflanzt und das ganze Rohr erfüllt. Ebenso wie bei den Emanationen erhalten die Zuschauer dadurch unmittelbar den Eindruck eines leuchtenden Gases.

Wien, Institut für Radiumforschung der kais. Akademie der Wissenschaften, und Prag, Lehrkanzel für anorganische und analytische Chemie der k. k. Deutschen Technischen Hochschule.

166. Fritz Paneth und Erich Winternitz: Über Wismutwasserstoff. II. Mitteilung.

(Eingegangen am 27. Juli 1918.)

1. Darstellung von Wismutwasserstoff in wägbaren Mengen.

In der voranstehenden Mitteilung ist die Methodik auseinandergesetzt, wie sich die Radiochemie zur Lösung präparativ-chemischer Fragen heranziehen läßt, und durch eine Kombination von Aktivitätsmessungen mit verschiedenen chemischen Experimenten der Nachweis geführt worden, daß sich bei der Zersetzung einer Wismut-Magnesium-Legierung durch verdünnte Säuren in der Ausbeute von einigen Promillen gasförmiger Wismutwasserstoff bildet. Je nach der Wismutart, die angewendet wurde, war die Ausgangsmenge verschieden; bei Thorium C betrug sie in der Regel 10^{-12} , bei Radium C 10^{-10} g.

Nun steht uns aber gewöhnliches Wismut in unendlich viel größeren Quantitäten zur Verfügung, und wenn man auf den Nachweis durch Aktivitätsmessungen verzichtet, kann man natürlich ebenso gut mit inaktivem Wismut arbeiten. Unter der Voraussetzung, daß mit steigenden Mengen die Ausbeute sich nicht verschlechtert, wäre zu erwarten, daß man aus einigen Grammen Wismut einige Milligramme Wismutwasserstoff erhalten könnte, eine Menge, die reichlich zu einem der Marshschen Arsenprobe nachgebildeten Nachweisverfahren genügen müßte. Wir nahmen darum das alte Problem, aus gewöhnlichem inaktivem Wismut gasförmigen Wismutwasserstoff darzustellen, wieder auf.

Es kam uns hierbei sehr zu statten, daß wir nicht nur die feste Überzeugung von der Existenz der Wasserstoffverbindung, sondern auch schon eine ungefähre Kenntnis ihrer wichtigsten Eigenschaften mitbrachten. Wenn auch die in der vorausgehenden Mitteilung beschriebenen Resultate doch in vieler Hinsicht ergänzungsbedürftig — und auch leicht ergänzungsfähig — sind, so boten sie doch eine Reihe von Anhaltspunkten dar, die für unsere Aufgabe wertvoll waren. So lange man noch gar keinen Effekt sieht, hat man kein Mittel, abzuschätzen, ob eine Änderung der Apparatur günstig oder gleichgültig ist, und muß daher nach jedem vergeblichen Experiment eine ganze Reihe von Momenten als möglicherweise schuldtragend in Betracht ziehen; man wird dadurch zu immer komplizierteren Versuchsanordnungen gedrängt. Dieses erste, weitaus unangenehmste Stadium der Suche nach der neuen Verbindung war aber durch die vorausgegangene radiochemische Arbeit schon überwunden; wir wußten z. B., daß der Wismutwasserstoff so beständig ist, daß der Gasstrom beliebig langsam, der Weg beliebig weit sein darf, daß Spuren von Sauerstoff unschädlich sind, daß auch die Berührung mit Wattefiltern, Korkstopfen und Kautschukschläuchen das Ergebnis nicht merklich beeinträchtigt, daß volles Tageslicht herrschen darf, geringe Temperatursteigerungen vertragen werden usw. Wir hatten von Anfang an die Überzeugung, daß an einem Mißlingen nur die unzweckmäßige Darstellung der Legierung oder die Säurekonzentration Schuld sein könne; indem wir unser Augenmerk ausschließlich auf diese beiden Punkte richteten, gelang es uns nach kurzer Zeit, das gewünschte Resultat zu erhalten.

Wir geben im Folgenden eine Vorschrift, nach der Wismutwasserstoff regelmäßig in genügender Menge erhalten werden kann, um durch seine Zersetzung sichtbare und wägbare Mengen Wismut abzuscheiden, betonen aber ausdrücklich, daß wir dieses Rezept durchaus noch nicht für das beste halten. Im Gegenteil, wir hoffen, durch

weitere Versuche die noch sehr schlechte Ausbeute wesentlich steigern zu können, und wollen durch diese Mitteilung der angewendeten Darstellungsart nur die Nachprüfung unserer Ergebnisse ermöglichen. Das ganze Verfahren sowie die Apparatur zeichnet sich durch eine — z. T. durch die Zeitumstände bedingte — große Einfachheit aus.

4 g möglichst Silicium-freies und wenig oxydiertes Magnesiumpulver werden mit dem gleichen Gewicht Wismutpulver innig gemischt und in einen Eisentiegel von $4\frac{1}{2}$ cm Höhe und 5 cm oberem Durchmesser eingefüllt. Wir benutzten gewöhnlich »Magnesium pulvis« von Merck und das reine Wismut von Kahlbaum, das wir in einem Stahlmörser möglichst fein zerstießen. In Ermangelung eines geeigneten Magnesiumpulvers haben wir auch mit Magnesiumspänen (nach Grignard« von Kahlbaum) brauchbare Resultate erzielt; wir schnitten sie mit einer Schere in recht kleine Stückchen, legten sie in dünner Schicht auf den Boden des Tiegels, streuten das Wismutpulver darauf und bedeckten es hierauf wieder mit Magnesiumspänen. Dagegen hat eine Probe alten Magnesiumpulvers völlig versagt, worauf wir aufmerksam machen, da dies der häufigste Grund eines Mißerfolges sein kann. Über das Kahlbaumsche Wismut liegt eine genaue Untersuchung in der Literatur vor, die erkennen läßt, daß es Arsen, Antimon oder Tellur nicht in nachweisbarer Menge enthält¹⁾. Selbstverständlich überzeugten wir uns auch selber durch Blindversuche sowohl beim Magnesium wie beim Wismut, daß keine störenden Verunreinigungen darin enthalten waren; ein geringer Siliciumgehalt des Magnesiums gab zur Bildung von Spuren von Siliciumwasserstoff Veranlassung, die aber, wie weiter unten gezeigt wird, keine Gefahr einer Verwechslung mit sich bringen.

Der eiserne Tiegeldeckel war mit einem Loch versehen, in das das Tonrohr eines Rose-Tiegels gerade hineinpaßte. Wir leiteten einen kräftigen Strom von Wasserstoff ein, der einem Kipp-Apparat entnommen, durch angesäuerte Bichromatlösung gewaschen, mittels eines erhitzten Dennstedtschen Kontaktsterns²⁾ von Sauerstoff befreit und durch Schwefelsäure getrocknet war. Durch zwei starke Teclubrenner wurde der Tiegel während 45 Minuten zu dunkler Rotglut erhitzt; der Tiegelinhalt schmilzt dabei nur am Boden zu einer metallisch aussehenden Legierung, während aus der übrigen Masse durch bloße Sinterung ein schwarzgraues Pulver entsteht, das leichter weiter zu behandeln ist und ebenso gute, wenn nicht bessere Ausbeuten

¹⁾ F. Mylius und E. Groschuff, Z. a. Ch. 96, 237 [1916]; S. 259.

²⁾ M. Dennstedt, Z. Ang. 19, 517 [1906].

gibt¹⁾. Das Pulver wird noch warm aus dem Tiegel herausgenommen in einer ebenfalls warmen Reibschale zerrieben und im Exsiccator aufbewahrt. Ein schwacher Geruch nach Ammoniak, den es in feuchter Luft annimmt, beweist die Bildung einer geringen Menge von Magnesiumnitrid; sie scheint nicht wesentlich zu stören, da Wismut-Magnesium-Legierungen, die durch Erhitzen in einem Eisenschiffchen im Hartglasrohr erhalten waren und bei denen infolge der völligen Fernhaltung von Luft keine Nitridbildung eingetreten war, nicht merklich bessere Ausbeuten ergaben.

Das Entwicklungsgefäß bestand aus einem weithalsigen Kolben von 150 ccm Inhalt, der nach Einfüllung von etwa 40 ccm Säure durch einen dreifach durchbohrten Korkstopfen verschlossen wurde. In der einen Bohrung steckte ein kurzes weites Glasrohr, das durch einen Kautschukschlauch mit einem tulpenförmigen Glasgefäß in Verbindung stand und die Eintragung des Pulvers in die Säure vermittelte. Durch die zweite Bohrung reichte ein Glasrohr bis nahe an den Boden des Kolbens; es diente zum Einleiten von Wasserstoff, der aus Zink und Schwefelsäure im Kippschen Apparat gewonnen und durch Waschen mit angesäuerter Bichromatlösung von Arsen befreit wurde. Durch die dritte Bohrung führte ein erst unter dem Stopfen beginnendes Glasrohr das Gasgemisch durch ein Wattefilter in die Marsische Röhre. Nach Einbringung des Pulvers in das tulpenförmige Glasgefäß wurde dieses mit einem durchbohrten Korkstopfen verschlossen und hier auch ein langsamer Strom von Wasserstoff, der gereinigt und außerdem mit Schwefelsäure getrocknet war, eingeleitet; dadurch wurde erreicht, daß das Pulver nicht durch die Feuchtigkeit und Säuredämpfe aus dem Entwicklungsgefäß angegriffen und zum Teil schon in diesem toten Raum zersetzt werden konnte, sondern bis zu den letzten Anteilen staubtrocken blieb; es ließ sich daher auch sehr gut durch den Schlauch eintragen. Auf das eigentliche Wasserstoff-Einleitungsrohr wurde trotzdem nicht verzichtet, da es zweckmäßig schien, zum Herausspülen des schweren Wismutwasserstoffs den Gasstrom bis auf den Boden des Gefäßes zu leiten und dadurch zugleich die Säure gründlich durchzumischen.

Als zersetzende Säure verwendeten wir meist 4-n. Salzsäure oder eine ungefähr gleich starke Schwefelsäure; bei wesentlich geringerer Stärke wird die Legierung zu träge angegriffen, bei größerer wird im Fall der Schwefelsäure die Reaktion durch die steigende Viscosität wie es scheint gleichfalls beeinträchtigt, während bei Salzsäure der Übelstand auftritt, daß der Wismutspiegel, der zum Nachweis dienen

¹⁾ Vergl. die analoge Beobachtung bei Antimon-Magnesium-Legierungen von A. Stock und W. Doht, B. 35, 2273 [1902].

soll, durch die entweichende gasförmige Salzsäure in das Chlorid verwandelt und seine Erkennung dadurch erschwert wird (s. w. u.). Einzelne Versuche zeigten, daß auch Salpetersäure Verwendung finden kann. Zur Kühlung stellten wir den Kolben nur in eine Schale möglichst kalten Wassers; um zu starke Erwärmung zu vermeiden, empfiehlt es sich, das Pulver nur allmählich in kleinen Portionen einzutragen.

Bei Befolgung obiger Vorschriften gelingt es stets, genügend Wismutwasserstoff zu erhalten, um seinen Nachweis mit Hilfe einer der im Folgenden beschriebenen Methoden durchzuführen.

2. Nachweis von Wismutwasserstoff durch Erzeugung eines Wismutspiegels.

In der vorhergehenden Arbeit ist durch radiochemische Messungen gefunden worden, daß beim Durchleiten von Wismutwasserstoff durch ein stark glühendes Rohr sich die Hauptmenge des Wismuts schon vor und der Rest hinter der erhitzten Stelle an den Wänden des Rohres niederschlägt. Die Versuche, die wir mit wägbaren Mengen von Wismutwasserstoff anstellten, bestätigten dieses Resultat; wir erhielten in ganz entsprechender Weise einen starken braunen Ring vor der Flamme und einen schwächeren dahinter. In diesem Verhalten ähnelt der Wismutwasserstoff dem Antimonwasserstoff, der bekanntlich auch eine gewisse Neigung hat, sich schon vor der Heizstelle abzuscheiden; häufig wird angegeben, daß Antimon neben dem Hauptring, der sich hinter der Flamme findet, auch noch einen schwächeren Nebenring davor entstehen lasse, während Arsen nur den Hauptring bilde. Das Verhältnis der Stärken von Haupt- und Nebenring hängt aber natürlich sehr von den speziellen Verhältnissen des Versuchs ab; je früher der Antimonwasserstoff in ein Temperaturgebiet kommt, das zu seiner Zersetzung ausreicht, aber noch nicht das metallische Antimon verdampfen kann, und je länger er in diesem Gebiet bleibt, um so größer wird die schon vor der Flamme abgeschiedene Menge sein. Starke Wärmestrahlung entgegen dem Gasstrom und geringe Geschwindigkeit des Stroms müssen also begünstigend für den vorderen Ring wirken, und man kann darum nicht etwa auf das Kennzeichen, ob der stärkere Ring vor oder hinter der Flamme liegt, eine Entscheidung zwischen Wismut und Antimon gründen.

Die Abscheidung von Wismut vor der Heizstelle bringt den Nachteil mit sich, daß dadurch ein Teil des Materials in einer für die weitere Untersuchung ungünstigen Form abgelagert wird; wir beobachteten nämlich, daß der vordere Ring (auch beim Antimon)

öfters durch kein chemisches Mittel angegriffen werden konnte, während der rückwärtige alle Reaktionen gut zeigte. Der Grund liegt jedenfalls darin, daß der Gasstrom das sich vor der Flamme absetzende Metall gegen erweichtes Glas hintreibt, hinter der Flamme aber davon weg, und daß aus diesem Grund der vordere Ring manchmal im Glas eingeschmolzen wird. Um dies zu vermeiden, suchten wir die Faktoren, die eben als begünstigend für den vorderen Ring genannt wurden, möglichst klein zu machen, d. h. wir verhinderten die Wärmestrahlung gegen die Stromrichtung und wählten die Geschwindigkeit des Wasserstoffstromes recht groß, so daß das Gasgemisch fast ohne Übergang in die heißeste Zone der Röhre eintrat. Zum Schutz gegen die Wärmestrahlung verwendeten wir eine durchbohrte Tonplatte, durch die die Glasröhre knapp hindurchging; die Bunsen-Flamme wurde aus einem quer zum Glasrohr gestellten Schmetterlingsbrenner an die Tonplatte anschlagen gelassen, wodurch sie eine scharfe Ebene bildete und gleichzeitig gegen Luftströmungen sehr unempfindlich wurde, was die Ausbildung gut abgegrenzter Spiegel natürlich auch begünstigt. Etwa 5 mm hinter der Flamme begann die verjüngte Stelle der Marshschen Röhre. Mit Hilfe dieser einfachen Vorrichtung gelang es uns, sowohl beim Antimon wie beim Wismut die Ausbildung vorderer Ringe so gut wie völlig zu unterdrücken und die Gesamtmenge des Metalls in einem kurzen Stück der Capillare zu erhalten.

Nach unseren Beobachtungen ist die Art der Abscheidung von Wismut und Antimon außerordentlich ähnlich; unter gleichen Versuchsbedingungen schlagen sie sich in gleicher Entfernung von der Flamme nieder, während der Beginn des Arsenspiegels stets um ein so merkliches Stück weiter hinausgerückt ist, daß man bei einiger Übung daraus allein schon einen Anhaltspunkt zur Erkennung des Arsens gewinnen kann. Auch im Aussehen gleichen die Wismut- und Antimonspiegel sehr; sie zeigen dieselben Abstufungen der Farbe zwischen Grau und Braun, wobei — zum Unterschied von Arsen — der graue Teil der Flamme näher liegt. Auch bei ihnen hängt das Aussehen so sehr von der Stärke des Spiegels ab, daß man darauf als Erkennungsmerkmal kein Gewicht legen kann¹⁾. Eine völlig

¹⁾ Auch die Möglichkeit, daß verschiedene Modifikationen des Wismuts der Grund der verschiedenartigen Färbung sind, ist nicht außer Acht zu lassen, da eine Allotropie des Wismuts festgestellt worden ist (E. Cohen und A. L. Th. Moesvoeld, Ph. Ch. 85, 419 [1913]; E. Jäneke, ebenda 90, 313 [1915]; J. Würschmidt, Elster-Geitel-Festschrift 1915, S. 326); es könnten also ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie sie zuerst von J. W. Retgers (Z. a. Ch. 4, 403 [1893]) beim Arsen beobachtet worden sind.

sichere und zugleich einfache Unterscheidung des Wismutspiegels vom Arsen- und Antimonspiegel bieten aber chemische Reaktionen, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Natriumhypochlorit, frisch hergestellt durch Übersättigen von Chlorkalk mit Natriumcarbonat, löst Arsen und läßt Antimon und Wismut unverändert.

Gelbes Schwefelammonium löst Antimon rasch, Arsen etwas langsamer und bewirkt im Gegensatz dazu bei Wismut durch Verwandlung in das unlösliche Sulfid ein noch kräftigeres Hervortreten des Spiegels.

In dieser Reihenfolge angewendet, dürften die Reaktionen mit Natriumhypochlorit und Schwefelammonium fast stets eine ebenso rasche wie sichere Unterscheidung der drei Spiegel voneinander ermöglichen. Für den Fall, daß neben Antimon wenig Arsen vorhanden ist, empfiehlt Fresenius¹⁾ einen etwas umständlicheren, aber wie wir uns überzeugt haben sehr zuverlässigen Gang; wir wollen ihn gleich mit den Ergänzungen für Wismut anführen:

Beim Durchleiten von trockenem Schwefelwasserstoffgas und Erhitzen mit einer Bunsen-Flamme (von außen nach innen, um eine Abscheidung von Schwefel im Rohr zu verhindern) wird infolge Verwandlung in die betreffenden Sulfide der Arsenspiegel gelb, der Antimonspiegel orangerot (seltener schwarz), der Wismutspiegel schwarzbraun. Beim darauf folgenden Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas ohne Erhitzung bleibt das gelbe Arsensulfid unverändert, Antimonsulfid verwandelt sich in das Chlorid und verflüchtigt sich als solches²⁾, Wismutsulfid verschwindet nur scheinbar, da es in das farblose Chlorid übergeht; bei schwacher Erwärmung ist auch dieses flüchtig und schlägt sich an einer entfernteren Stelle des Rohres wieder nieder. Verdünntes wäßriges Ammoniak löst das gelbe Arsensulfid sofort, Wismut bleibt farblos und bei geringer Menge unsichtbar an seiner Stelle; auch ausgeschiedener Schwefel bleibt ungelöst. Neuerliches Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, wobei Erwärmung nicht nötig ist, läßt das Wismut wieder als braunes Sulfid hervortreten; der Schwefel verändert seine Farbe nicht. Ammoniumsulfid be-

¹⁾ R. Fresenius, Anleit. zur qualit. chem. Analyse, 16. Aufl. (Braunschweig, Vieweg, 1895), S. 238.

²⁾ Die Angabe von Fresenius ist dahin zu ergänzen, daß zwar der größte Teil des Antimons entweicht, ein geringer Rest aber öfters noch als farbloses Chlorid vorhanden ist und bei Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas wieder mit roter Farbe zum Vorschein kommt. Die Unterscheidung von Wismut erfolgt in diesem Fall sehr einfach mittels Ammoniumsulfids.

wirkt kein Verschwinden des braunen Wismutsulfids, aber konzentrierte Salpetersäure entfernt es sofort.

Sollte sich, z. B. infolge eines Silicium-Gehaltes des verwendeten Magnesiums, Siliciumwasserstoff gebildet haben, so findet sich hinter der erhitzten Stelle ein weißlicher Beschlag. Eine Verwechslung mit Arsen, Antimon oder Wismut ist ausgeschlossen, da er durch Schwefelwasserstoff nicht gefärbt wird und in allen Säuren unlöslich ist; nach dem Trocknen der Röhre kommt er stets wieder zum Vorschein.

Erwähnt sei, daß die vollkommene Unlöslichkeit sowohl des unveränderten Wismutspiegels wie des Wismutsulfids in gelbem Ammoniumsulfid nicht nur ein Unterscheidungsmerkmal von Arsen und Antimon, sondern auch von Tellur bildet, falls der Verdacht auf dieses vorliegen sollte.

Die Sulfurierung des Wismutspiegels empfiehlt sich im Fall undeutlicher Ausbildung stets, gewissermaßen als »Entwicklung« zu stärkerer Sichtbarkeit; notwendig ist sie dann, wenn starke Salzsäure zur Darstellung des Wismutwasserstoffs verwendet wird, da es in diesem Fall leicht geschehen kann, daß ein Teil des Wismutspiegels durch Salzsäuredämpfe in das Chlorid verwandelt und wegen der Nähe der Flamme weiter im Rohr fortgetrieben wird. Schwefelwasserstoff-Behandlung läßt das Wismut leicht wiederfinden; man kann auch sofort gelbes Schwefelammonium in die Röhre hineinsaugen und dadurch gleichzeitig die Unterscheidung von Arsen und Antimon durchführen.

Es lassen sich zweifellos noch andere Differentialreaktionen für Wismut-, Antimon- und Arsenspiegel auffinden, doch machen die oben erwähnten einfachen schon jede Verwechslung unmöglich, so daß sie praktisch völlig ausreichen dürften. Weniger zweckmäßige Methoden, die uns keine so guten Resultate ergeben haben, wollen wir darum hier gar nicht besprechen.

Beim hohen spezifischen Gewicht des Wismuts erschien es möglich, die Menge eines Spiegels durch direkte Wägung genau zu bestimmen und daraus die Ausbeute an Wismutwasserstoff, die wir bei der Zersetzung der Wismut-Magnesium-Legierungen erzielten, zu berechnen. Wir führten den Versuch zweimal in der Weise aus, daß wir das den Spiegel enthaltende Stück einer Marshschen Röhre herausschnitten, nach Trocknung bei 130° wogen, mit konzentrierter Salpetersäure den Spiegel förtlösten, mit destilliertem Wasser nachspülten und nach abermaligem Trocknen den Gewichtsverlust bestimmten; jedesmal wurde ein bei einem Blindversuch gleich lange geglühtes Marshsches Röhrchen in genau derselben Weise mit Sal-

petersäure behandelt und sein Gewicht kontrolliert. Durch Anwendung einer für Atomgewichtsbestimmungen gebauten Rüprecht-Wage von hervorragender Konstanz und Empfindlichkeit war es möglich, Hundertstel Milligramme noch mit ziemlicher Sicherheit zu bestimmen. Die Resultate sind aus folgender Tabelle ersichtlich.

	I. Versuch		II. Versuch	
	Spiegelröhrchen g	Kontrollröhrchen g	Spiegelröhrchen g	Kontrollröhrchen g
1. Wägung	1.06326	1.20722	1.12492	1.61500
2. Wägung	1.06310	1.20721	1.12476	1.61499
Gewichtsverlust	0.00016	0.00001	0.00016	0.00001

Wenn wir die Gewichtsabnahme der Kontrollröhrchen als Korrektur in Rechnung setzen, finden wir, daß beim I. und II. Versuch 0.00015 g Wismut in Lösung gegangen sind; da die verwendete Legierung beim ersten 3 g, beim zweiten 3.2 g Wismut enthielt, ergibt sich, daß nur rund 5.10^{-5} des angewendeten Wismuts in die Wasserstoffverbindung überführt worden sind. Die Ausbeute beträgt also nur den 20. Teil der beim Thorium C erhaltenen; es wird hoffentlich gelingen, sie mindestens auf den dort regelmäßig erreichten Betrag zu steigern.

3. Nachweis von Wismutwasserstoff und Antimonwasserstoff durch Leuchtreaktionen.

Seitdem Verneuil¹⁾ durch eine sehr genaue chemische Analyse eines im Handel befindlichen Leuchtpulvers nachgewiesen hat, daß es seine Fähigkeit, mit violetterm Licht hell und lange zu phosphoreszieren, einem minimalen Gehalt an Wismut verdankt, ist die große Bedeutung, die Wismutspuren bei den verschiedenartigsten Lumineszenz-Erscheinungen zukommt, Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Von der sehr umfangreichen, hierüber existierenden Literatur wollen wir nur eine einzige Arbeit von Lecoq de Boisbaudran erwähnen, weil wir bei ihrer Durchsicht fanden, daß er bereits im Jahre 1886 den Gedanken gehabt hat, darauf ein Verfahren zum mikrochemischen Nachweis des Wismuts zu gründen. Er wendete die von Edm. Becquerel und Crookes eingeführte Methode an, die zu studierende Substanz in evakuierten Glasröhrchen elektrischen Entladungen auszusetzen, untersuchte also, wie wir heute sagen würden, die Lumineszenz unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen.

¹⁾ A. Verneuil, C. r. 103, 600 [1886].

Seine Veröffentlichung schließt mit den Worten: »Bei Gelegenheit dieser Arbeit habe ich das Vorhandensein von Wismutspuren in einer größeren Zahl chemischer Präparate und Laboratoriumsreagenzien erkannt, von denen mehrere als rein galten«¹⁾.

Eine namentlich für das chemische Laboratorium sehr zweckmäßige Methode zum mikrochemischen Wismutnachweis, die sich gleichfalls auf seine besondere Eignung für Luminescenz-Phänomene stützt, verdanken wir Donau²⁾; er fand, daß wismuthaltige Calciumsalze bei Berührung mit einer Wasserstoff-Flamme, knapp bevor sie zum Glühen kommen, in charakteristischer, cyanblauer Farbe aufleuchten. Diese »Thermoluminescenz-Reaktion«³⁾ empfiehlt er besonders wegen ihrer hohen Empfindlichkeit (10^{-10} g), und wir haben seine Angaben in jedem Punkt bestätigt gefunden.

Bezüglich der physikalischen Erklärung der Erscheinung deutet Donau die Möglichkeit einer besonderen Strahlengattung an, die er geneigt ist, auch in den nachleuchtenden Phosphoren zu vermuten. Der Mechanismus des Leuchtens in letzteren ist aber — vor allem durch die ausgedehnten Untersuchungen von Lenard und seinen Mitarbeitern⁴⁾ — so weitgehend klargelegt, daß es zweckmäßiger sein dürfte, die dort gewonnenen Erkenntnisse als Grundlage anzunehmen und zu sehen, bis zu welchem Punkt sich die Wirkung der Wasserstoff-Flamme damit verstehen läßt. Als »Thermoluminescenz« werden wir den fraglichen Vorgang deshalb schwer bezeichnen können, weil er sich mit jedem Präparat beliebig oft wiederholen läßt, ein wesentliches Merkmal der Thermoluminescenz aber darin liegt, daß sie stets nur als einmalige »Ausleuchtung« einer vorangegangenen Erregung auftritt. Es erschien uns von vornherein wahrscheinlich, daß der Wasserstoff-Flamme eine doppelte Funktion zukommt, eine die Fähig-

¹⁾ Lecoq de Boisbaudran, C. r. 103, 629 [1886]. Viel einfacher ist das später von Lenard und Klatt (Ann. d. Phys. 15, 664 [1904]) empfohlene »Metallnachweis durch Phosphorescenz-Beobachtung«.

²⁾ J. Donau, M. 84, 949 [1913].

³⁾ J. Donau, Die Arbeitsmethoden der Mikrochemie (Stuttgart, 1913), S. 18 und 30.

⁴⁾ V. Klatt und P. Lenard, W. 38, 90 [1889]; P. Lenard und V. Klatt, Ann. d. Phys. 15, 225, 425, 633 [1904]; P. Lenard und S. Saerland, ebenda 28, 476 [1908]; P. Lenard, Heidelb. Naturw.-med. Ver. 1909; P. Lenard, H. Kamerlingh-Onnes und W. E. Pauli, Leidener Ber. [1909]; P. Lenard, Ann. d. Phys. 31, 641 [1910]; P. Lenard und P. Lenard und W. Hausser, Sitzungsber. Heidelb. Akad., 1912, 1913 und 1914; P. Lenard, Elster-Geitel-Festschrift [1915]; P. Lenard, Sitzungsber. Heidelb. Akad., 1917.

keit der Thermoluminescenz erregende, die sie in viel stärkerem Maße als andere Flammen besitzt¹⁾, und eine ausleuchtende, die nicht für sie charakteristisch, sondern nur eine Wirkung der hohen Temperatur ist. Durch ein paar einfache Experimente gelang es uns, diese Ansicht zu stützen. Wenn man das Kalkpräparat in dünner Schicht auf einen Platindeckel bringt, so erregt eine kleine Wasserstoff-Flamme nur eine schwache Luminescenz, offenbar weil die Wärme vom Platinblech so rasch abgegeben wird, daß die Temperatur zu niedrig bleibt. Durch gleichzeitiges Erhitzen des Platindeckels von der anderen Seite her kann man das Leuchten wesentlich steigern; dies beweist den unspezifischen Anteil, den die Hitze der Wasserstoff-Flamme an dem Phänomen hat. Noch augenfälliger kann man ihre beiden Funktionen trennen, wenn man die Erhitzung nicht gleichzeitig mit einem anderen Brenner vornimmt, sondern das mit der Wasserstoff-Flamme bestrichene Präparat erst einige Zeit später durch irgend eine, z. B. elektrische, Heizvorrichtung erwärmt; es gelingt unschwer, die Versuchsbedingungen so zu treffen, daß dann ein deutliches einmaliges Thermoluminescieren zu sehen ist, genau so, wie wir es wahrnahmen, wenn an Stelle der Erregung durch die Wasserstoff-Flamme Bestrahlung durch Sonnenlicht oder Exposition in Thorium-Emanation der Erwärmung²⁾ voranging. Ist also einerseits die Hitze der Wasserstoff-Flamme nötig, um die Erregung gleichzeitig zum Ausleuchten zu bringen, so läßt sich andererseits zeigen, daß eine zu hohe Temperatur jegliche Luminescenz verhindert; wenn ein kleines Kalkpräparat in der Platinöse der Wasserstoff-Flamme sehr langsam genähert wird, hat es die Grenztemperatur bereits überschritten, ehe die Flamme erreicht ist und ihre erregende Eigenschaft zur Geltung bringen kann, und kein Leuchten tritt ein. Auf diesen Umstand und nicht auf ein Überstrahltwerden durch die (erst später auftretende) Gelbglut³⁾ führen wir auch das rasche Aufhören der Luminescenz zurück und die Notwendigkeit, den Wismutkalk, nachdem er durch Glühen hergestellt ist, erst auskühlen zu lassen, ehe man seine Leuchtfähigkeit prüft.

Wir glauben es somit als festgestellt ansehen zu können, daß es sich bei der Donauschen Reaktion um ein zur Erreichung eines momentanen hellen Aufleuchtens besonders glückliches Zusammen treffen der erregenden und ausleuchtenden Wirkung der Wasserstoff-

¹⁾ In der gewöhnlichen Bunsen-Flamme kann man die Donausche Reaktion zwar schlechter, aber doch in merklichem Grade erhalten.

²⁾ Ein merkliches Phosphorescieren bei gewöhnlicher Temperatur konnten wir an den Präparaten nicht beobachten.

³⁾ J. Donau, loc. cit. S. 953.

Flamme handelt. Die Frage, worauf die erregende Wirkung beruht, ist damit noch gar nicht angeschnitten, hier liegt das eigentliche Problem. Der nächstliegende Gedanke, die ultravioletten Strahlen der Wasserstoff-Flamme, etwa die von den Wasserdampf-Banden¹⁾ herührenden, zur Erklärung heranzuziehen, scheint nicht zulässig, da ihre Wellenlängen noch groß genug sind, um Luft und Quarz zu durchdringen. Wir konnten aber an den Kalkpräparaten in geringer Entfernung von der Flamme ebenso wenig ein Leuchten wahrnehmen, wie wenn sie, in einem Quarzröhrchen eingeschlossen, in das Innere der Flamme eingeführt wurden. Da nun die Wirkung, die Fähigkeit der Thermoluminescenz zu verleihen, nicht nur bei optischen, sondern besonders auch bei vielen elektrischen Vorgängen festgestellt worden ist²⁾, wird man vielleicht im Anprall der Ionen der Wasserstoff-Flamme die Ursache dafür finden können, daß bei Berührung mit ihr Erregung eintritt, also — nach Lenard — Elektronen aus den Metallatomen der »Zentren« abgetrennt werden. Unsere orientierenden Vorversuche vermögen darüber noch nichts auszusagen.

Wir wendeten die Donausche Reaktion zunächst an, um das Wismut in unserem Spiegel als solches zu identifizieren. Das Calciumcarbonat, das wir benutzten, war von hoher Reinheit und zeigte für sich allein keine merkliche Luminescenz; es war hergestellt durch Fällen von mit Kalkmilch gereinigtem und nachher umkrystallisiertem Calciumnitrat mit frisch destilliertem Ammoniumcarbonat. Wurde nun — ganz nach der Donauschen Vorschrift — aus einem wäßrigen Brei dieses Carbonats eine kleine Probe mittels einer Platinöse in die Wasserstoff-Flamme gebracht, geglüht, mit einem Tropfen einer Lösung unseres Spiegels in Salpetersäure befeuchtet, abermals geglüht, auskühlen gelassen und dann an den Rand der Wasserstoff-Flamme angelegt, so zeigte sich mit voller Deutlichkeit die für Wismut charakteristische kornblumenblaue Luminescenz. Durch Versuche stellten wir in Ergänzung der Donauschen Beobachtungen fest, daß geringe Mengen von Tellur den Kalk nicht verändern und Arsen nur ein fables, grünlich-weißes Leuchten von geringer Stärke bewirkt, dagegen Antimon eine ebenso kräftige, aber anders gefärbte Luminescenz hervorbringt als Wismut: Antimonkalk zeigt ein schönes, himmel-

1) Siehe z. B. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, 5. Bd., S. 507.

2) Besonders lehrreich ist ein Vergleich der Wirkung der Wasserstoff-Flamme mit der der »Entladungsstrahlen« Wiedemanns; siehe E. Wiedemann, Z. El. Ch. 2, 159 [1895]; E. Wiedemann und G. C. Schmidt, W. 56, 201 [1895]; M. W. Hoffmann, ebenda 60, 269 [1897].

blaues Leuchten¹⁾. Die beiden Farben sind für normal empfindliche Augen so verschieden, daß jede Verwechslung ausgeschlossen ist und wir in dem Gelingen der Leuchtreaktion einen neuen, unabhängigen Beweis für den Wismutgehalt unseres Spiegels sehen.

Der Umstand, daß für die Donausche Reaktion ein kleiner Bruchteil eines Spiegels ausreicht, bot uns Veranlassung, zu untersuchen, ob man nicht den Umweg der Herstellung eines solchen, des Lösens in Salpetersäure und des Befeuchtens des Kalkes mit einem Tropfen dieser Lösung vermeiden könne, indem man den Kalk direkt aus dem Gas Wismut aufnehmen läßt. Da gerade Wismut eine besonders hohe Fähigkeit hat, bei Glüh-temperatur in Calciumsalzen zu diffundieren²⁾, hielten wir für unseren Zweck folgenden Weg für möglich: Man entzündet den aus dem Marshschen Röhrchen ausströmenden Wasserstoff und hält eine Probe reinsten Calciumcarbonats mittels einer Platinöse hinein; in der Flamme zersetzt sich der Wismutwasserstoff, ein Teil des ausgeschiedenen Wismuts wird von dem glühenden Kalk aufgenommen, und man kann, indem man diesen von Zeit zu Zeit auskühlen läßt und dann an den Flammeurand anlegt, gleichzeitig mit dieser selben Wasserstoff-Flamme die erlangte Leuchtfähigkeit prüfen. Wir haben gefunden, daß diese Reaktion tatsächlich gestattet, Spuren von Wismut im Wasserstoff nachzuweisen, die zur Erzielung eines sichtbaren Spiegels bei weitem nicht ausreichen, und daß sie außerdem — besonders wegen der zufällig möglichen mehrfachen Benutzung desselben Wasserstoffstromes — an Einfachheit der Ausführung kaum zu übertreffen ist. Um den Beginn des Auftretens eines Wismutgehaltes des Wasserstoffes gut feststellen zu können, empfiehlt es sich, zwei Platinösen mit Kalkproben abwechselnd in die Flamme zu halten und auskühlen zu lassen; wenn die Zersetzung der Wismut-Magnesium-Legierung kräftig im Gang ist, genügt ein Glühen des Kalkes während etwa einer halben Minute, um ihm schon deutliche Leuchtfähigkeit zu erteilen. Sowie man aber den Bunsen-Brenner unter der Marshschen Röhre anzündet, gelingt der Versuch auch bei langem Glühen nicht mehr, da nun alles Wismut gleich hinter der erhitzten Stelle an der Glaswand niedergeschlagen wird; daraus kann man ersehen, daß wir durch die Leuchtreaktion tatsächlich Wismutwasserstoff, der erst in der Flamme zersetzt

¹⁾ Das Ausleuchten erfolgt hier anscheinend erst bei etwas höherer Temperatur als bei den Wismutkalken; zu den oben beschriebenen Experimenten, die die Trennbarkeit der erregenden und ausleuchtenden Wirkung der Wasserstoff-Flamme nachweisen sollten, haben wir darum Antimonkalk verwendet.

²⁾ P. Lenard und W. Hausser, Sitzungsber. Heidelb. Akad. 1912, 12. Abhdlg., S. 36.

wird, nachweisen, nicht etwa ein mitgerissenes Wismutsalz oder verdampftes Metall.

Eine ganz analoge Reaktion ist nun auch zum Nachweis von Antimonwasserstoff anwendbar; auch hier genügt ein kurzes Glühen einer Kalkprobe in der Wasserstoff-Flamme, die am Ende des Marshschen Röhrchens brennt, um zu entscheiden, ob dem Wasserstoff Antimon beigemischt ist; im bejahenden Fall zeigt der Kalk nach dem Auskühlen im Moment des Wiedereinführens in die Flamme das oben erwähnte himmelblaue Leuchten, das — ebenso wie das kornblumenblaue des Wismutkalkes — auch bei hellem Tageslicht sehr gut sichtbar ist. Diese Methode, Antimonwasserstoff nachzuweisen, ist bei größter Empfindlichkeit so außerordentlich rasch und einfach, daß wir sie für alle jene Fälle empfehlen zu können glauben, wo es sich um den Nachweis von Spuren dieses Gases handelt¹⁾.

4. Absorptionsversuche mit Wismutwasserstoff.

Bei früheren Versuchen, Wismutwasserstoff darzustellen, wollten die Untersucher weder die Abscheidung eines Spiegels, noch eine Leuchtreaktion zum Nachweis verwenden, sondern den Wismutwasserstoff durch ein Absorptionsmittel zurückhalten und die erwartete Fällung nachträglich analysieren; als solche Absorptionsmittel wurden Silbernitrat-Lösung und Schwefelwasserstoff-Wasser verwendet. Es interessierte uns zu sehen, ob die Grundannahme dieser Versuchsanordnung, daß Wismutwasserstoff hierdurch zurückgehalten werden müsse, zutreffend war.

Wir schalteten zu diesem Zweck zwischen Entwicklungsgefäß und Marshschem Röhrchen einen Kaliapparat, wie er bei organischen Verbrennungen üblich ist, ein, und zwar in der von Landsiedl²⁾ angegebenen Form, die eine gründliche Berührung des Gases mit der Flüssigkeit verbürgt; der Fassungsraum beträgt etwa 40 ccm. Ohne Füllung hatte er keinen merklichen Einfluß auf die Stärke des Spiegels, wie wir ja entsprechend der Beständigkeit des Wismutwasserstoffs erwarten mußten. Schon eine Beschickung mit destilliertem Wasser hatte jedoch wesentlichen Einfluß, der Spiegel wurde deutlich schwächer, war aber bei Anwendung von etwa 1 g unserer Legierung noch sehr gut sichtbar. Enthielt das Absorptionsgefäß Schwefelwasserstoff-

¹⁾ Bei der großen Empfindlichkeit der Leuchtreaktionen, der durchgehenden Analogie im Verhalten von Polonium und Wismut und dem günstigen Einfluß hohen Atomgewichts (vergl. P. Lenard, Ann. d. Phys. 31, 682 [1910]) scheinen Versuche aussichtsreich, den ersten, nicht radioaktiven Polonium-Nachweis auf eine charakteristische Leuchtreaktion zu gründen.

²⁾ A. Landsiedl, Österr. Chem.-Ztg. 5, 30 [1902].

Wasser, das bei Zimmertemperatur gesättigt war, so trat bemerkenswerterweise keine weitere Abschwächung des Spiegels auf; ja er erschien sogar deutlicher, da durch das entweichende Schwefelwasserstoffgas das abgeschiedene Wismut sofort in Sulfid verwandelt wurde, das — wie oben erwähnt — eine kräftigere Färbung hervorruft. Dieser scheinbare Unterschied verschwand aber, wenn auch der bei Wasserfüllung erhaltene Spiegel nachträglich mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde. Ganz anders aber verhielt sich Silbernitrat; eine 0.4-n. Lösung hielt praktisch allen Wismutwasserstoff zurück, denn ein mit Sicherheit erkennbarer Metallspiegel kam nicht zur Ausbildung und konnte nur bei einem Versuch durch nachträgliche »Entwicklung« zum Sulfid als schwache Bräunung nachgewiesen werden.

Wir sehen also, daß von den beiden zum Nachweis verwendeten Absorptionsmitteln nur Silbernitrat imstande gewesen wäre, seine Aufgabe zu erfüllen. Bei Anwendung von Schwefelwasserstoff-Wasser aber wäre, selbst wenn die betreffenden Forscher ausreichende Mengen für einen gewöhnlichen chemischen Nachweis erhalten hätten, die Hauptmenge des gesuchten Gases unabsorbiert durch ihre Apparatur hindurchgegangen. Es ist beachtenswert, und spricht abermals für die beträchtliche Beständigkeit des Wismutwasserstoffs, daß er durch Schwefelwasserstoff nicht angegriffen wird; man darf eben nicht vergessen, daß das Wismut in dieser Verbindung nicht als Metall, sondern als negativer Bestandteil fungiert, genau so wie der Schwefel im Schwefelwasserstoff, so daß eine Vereinigung beider nicht ohne weiteres erfolgen kann. Auch Antimonwasserstoff wird ja durch Schwefelwasserstoffgas nicht zersetzt¹⁾, und auch Schwefelwasserstoff-Wasser soll ohne Einfluß sein²⁾.

Ein paar weitere Versuche zeigten uns, daß auch 4-n. Schwefelsäure keine größere Zersetzung des hindurchstreichenden Wismutwasserstoffs bewirkt als reines Wasser; der erhaltene Spiegel war von gleicher Stärke. 0.5-n. Natriumcarbonatlösung dagegen schwächt den Spiegel in wesentlich höherem Grade, noch mehr 1-n. Kalilauge. Man wird darin vielleicht eine Wirkung ihrer alkalischen Natur erkennen dürfen, jedoch muß dieser Punkt erst durch weitere Versuche sichergestellt werden, da konzentrierte Schwefelsäure sogar völlige Unterdrückung des Spiegels (hier offenbar infolge Zersetzung) zur Folge hat. Auch trockene Absorptionsmittel zeigten sich wirksam, und zwar Calciumchlorid + Natronkalk mehr als Calciumchlorid allein, was wohl wieder mit den alkalischen Eigenschaften des letzteren zusam-

¹⁾ A. Stock und O. Guttmann, B. 37, 892 [1904].

²⁾ Simon, zitiert nach Gmelin-Kraut, III/2, S. 672.

menhängt; doch fand auch bei Natronkalk kein völliges Zurückhalten des Gases statt.

Das beste Absorptionsmittel scheint nach diesen — durchaus vorläufigen — Versuchen wäßrige Silbernitratlösung zu sein; wir bemühten uns, hierfür quantitative Angaben zu gewinnen. Bei schwachen, nicht mehr wägbaren Spiegeln ist dies ebenso schwer wie bei den Leuchtreaktionen; wir griffen daher wieder auf radiochemische Methoden zurück. Derselbe Absorptionsapparat wurde zwischen das in der ersten Mitteilung beschriebene Entwicklungsgefäß und das Elektroskop geschaltet, als Wismutart wieder Thorium C verwendet und der Versuch mit den notwendigen Vergleichen durchgeführt; wir fanden, daß bei Beschickung des Apparates mit Wasser noch 49 % der durch den leeren Apparat hindurchgehenden Menge in das Elektroskop gelangten, bei Einfüllung von 0.4-n. Silbernitratlösung aber nurmehr 1.9 %. Die radiochemische Untersuchung gestattete uns also sofort, die starke Wirkung des Silbernitrats zahlenmäßig festzulegen.

Wir erwähnen diesen einfachen Versuch hauptsächlich deshalb, weil er ein neues Beispiel für die Fruchtbarkeit des in der ganzen Untersuchung über Wismutwasserstoff durchgeführten Prinzips darstellt, sämtliche Arten eines Elementes zum Studium seiner chemischen Eigenschaften heranzuziehen und je nach dem Problem einmal radiochemisch und einmal mit inaktivem Material zu arbeiten.

Prag, Lehrkanzel für anorg. und analyt. Chemie der k. k. Deutschen Technischen Hochschule.

167. C. Paal und Hermann Steyer: Über die Dehydrogenisation des Palladiumwasserstoff-Hydrosols durch metallisches und kolloidales Quecksilber.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 5. August 1918.)

In der IV. Mitteilung »Über den Einfluß von Fremdstoffen auf die Aktivität der Katalysatoren«¹⁾ berichtete der eine von uns in Gemeinschaft mit W. Hartmann über die passivierende Wirkung des metallischen und kolloidalen Quecksilbers auf das nach dem Verfahren von Paal und Amberger dargestellte Palladiumhydrosol²⁾, das in Gegenwart von Quecksilber, besonders wenn es damit durch Schütteln in innige Berührung kommt, die

¹⁾ B. 51, 711 [1918].

²⁾ B. 37, 124 [1909]; 38, 1398 [1905].