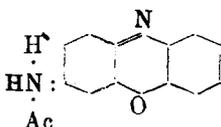


doppelsalz des Amins in farblosen Blättern oder Nadeln ausscheidet. Wir haben diese Verbindung, bezüglich deren Natur ein Zweifel nicht möglich ist, nach dem Entzinnen in wäßriger Lösung durch Schwefelwasserstoff, mit Eisenchlorid bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert. Die Flüssigkeit färbt sich sofort intensiv blutrot und liefert, mit Kochsalz ausgesalzen, eine reichliche Ausscheidung des Chlorids des früher¹⁾ beschriebenen 3-Amino-phenazoxoniums, eine Verbindung, für deren einsäurige Salze nunmehr die parachinoide Form²⁾



als sichergestellt gelten darf.

Falls es in der Folge gelingt, die Ausbeute an Nitro-phenazoxin befriedigend zu gestalten, wird diese neue Darstellungsweise des Chromogens der parachinoiden Azoxin-Farbstoffe weit vorteilhafter sein als die früher beschriebene, da sie, ausgehend von reinem Nitrokörper, so gut wie quantitativ verläuft.

Lausanne, 1. Oktober 1920, Organ. Lab. der Universität.

263. A Classen und O. Ney: Revision des Atomgewichts des Wismuts.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen³⁾.]

(Eingegangen am 15. Oktober 1920.)

Bei den bisherigen Bestimmungen des Atomgewichts des Wismuts war man stets davon ausgegangen, zuerst das Metall ganz rein zu gewinnen und dieses dann in eine Verbindung bekannter konstanter Zusammensetzung überzuführen. Daraus oder durch Analyse der betreffenden Verbindung bestimmte man das fragliche Atomgewicht.

Uns kam es jedoch darauf an, eine Verbindung ausfindig zu machen, die als solche rein darzustellen und vollkommen zu reinigen war, selbst aus nicht einwandfreiem Ausgangsmaterial. Da die anorganischen Wismutverbindungen wegen ihrer großen Neigung, stets basische Salze wechselnder Zusammensetzung zu bilden, sich als hier-

¹⁾ B. 42, 347 [1909].

²⁾ A. 414, 157 [1917].

³⁾ Eine ausführliche Mitteilung der Resultate wird seinerzeit a. a. O. erfolgen.

zu vollkommen unbrauchbar erwiesen, blieben nur die organischen Verbindungen zur weiteren Untersuchung übrig.

Als die geeignetste Verbindung erwies sich das Wismuttriphenyl. Wir konnten diesen Körper leicht und in guter Ausbeute darstellen durch Einwirkung von überschüssigem, sorgfältig destilliertem Wismuttribromid auf Phenylmagnesiumbromid in ätherischer Lösung und Zerlegung der Grignardschen Anlagerungsverbindung mit schwach alkalischem Eiswasser. Nach einer längeren Behandlung des so erhaltenen Endproduktes mit Wasserdampf zur Entfernung des überschüssigen Brombenzols, des gebildeten Phenols und der Hauptmenge des Diphenyls, sowie nachfolgendem zweimaligen Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol zeigte das Präparat den Schmp. 77.6°.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0.8101 g Sbst.: 0.9520 g B_2O_3 . — 1.6723 g Sbst.: 0.8803 g Bi_2O_3 .
 $Bi(C_6H_5)_3$. Ber. Bi 47.358. Gef. Bi 47.36, 47.40.

Ein Präparat, das zur Kontrolle auf genau demselben Wege aus vollkommen reinem Metall dargestellt wurde, zeigte ebenfalls den Schmp. 77.6° und ergab folgende Analysendaten:

2.2697 g Sbst.: 1.1999 g Bi_2O_3 . — 2.6864 g Sbst.: 1.4200 g Bi_2O_3 .
 $Bi(C_6H_5)_3$. Ber. Bi 47.358. Gef. Bi 47.396, 47.390.

Nach folgender Destillation im Vakuum (Sdp. 242° bei 14 mm Hg), zweimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol und nochmaligem Destillieren im Hochvakuum (Sdp. 208° bei 0.07 mm Hg) erhielten wir ein vollkommen farb-, geruch- und geschmackloses Präparat, das vor der Analyse nochmals aus reinstem absolutem Alkohol umkrystallisiert und dann 10 Stdn. über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum getrocknet wurde.

2.6152 g Sbst.: 1.3853 g Bi_2O_3 . — 3.3283 g Sbst.: 1.7630 g Bi_2O_3 .
 $Bi(C_6H_5)_3$. Ber. Bi 47.358. Gef. Bi 47.591, 47.559.

Ein Präparat, das danach nochmals im Kathodenlicht-Vakuum destilliert und wie vorher umkrystallisiert und getrocknet wurde, zeigte dieselbe Zusammensetzung.

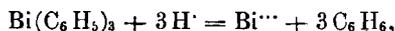
3.6461 g Sbst.: 1.9314 g Bi_2O_3 . — 3.4104 g Sbst.: 1.8063 g Bi_2O_3 .
 $Bi(C_6H_5)_3$. Ber. Bi 47.358. Gef. Bi 47.569, 47.581.

Bei der Berechnung der Analysen wurde für das Atomgewicht des Wismuts der Wert $Bi = 208$ zugrunde gelegt. Bei den 4 letzten Analysen wurden außerdem sämtliche Gewichte auf den luftleeren Raum umgerechnet.

Als einzige Möglichkeit, das Wismuttriphenyl mit genügender Genauigkeit zu analysieren, erwies sich die Überführung des Triphenylwismuts in Wismutoxyd. Oxydationsmittel wie Salpetersäure, Wasserstoffsperoxyd, Ammoniumnitrat und Quecksilberoxyd

erwiesen sich zur Durchführung dieser Reaktion als vollkommen unbrauchbar, da die Oxydation stets heftig, z. T. sogar unter mehr oder weniger heftiger Feuererscheinung explosionsartig vor sich ging. Wir mußten also nach andern Mitteln und Wegen suchen, diese Überführung des Wismuttriphenyls in Wismutoxyd quantitativ durchzuführen.

Dabei kam uns die leichte Umsetzungsmöglichkeit des Wismuttriphenyls mit Säuren nach der Gleichung:



die sich auch einigermaßen quantitativ verfolgen ließ, sehr gut zu statten. Als beste Säure zum Zersetzen des Wismuttriphenyls erwies sich die Oxalsäure. Die Ameisensäure, von der wir uns wegen ihrer bedeutend größeren Dissoziation mehr versprochen hätten, reduzierte nachher durch das bei ihrer Zersetzung in reichlichen Mengen entstehende Kohlenoxyd das entstandene Wismutoxyd stets zu Metall, das sich dann ohne erneuten Zusatz von Reagenzien nicht mehr oxydieren ließ.

Bei der Ausführung der Bestimmungen benutzten wir stets frisch destilliertes und um kristallisiertes, 10 Stdn. im Kathodenlicht-Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknetes Wismuttriphenyl. Die abgewogene Menge des ganz reinen Wismuttriphenyls wurde in einem Tiegel aus Berliner Porzellan — Platintiegel wurden sehr stark angegriffen — mit überschüssiger — etwa ein Drittel des eigenen Gewichts —, reiner, frisch sublimierter Oxalsäure gemischt und diese Mischung mit vollkommen reinem, frisch destilliertem absolutem Alkohol durchfeuchtet, um den Schmelzpunkt des Wismuttriphenyls bedeutend zu erniedrigen und möglichst alle Teilchen zur Reaktion zu bringen. Dann wurde der Tiegel in einen elektrischen Widerstandsofen mit Quarzmuffel gestellt und dieser langsam und vorsichtig im Laufe von etwa 20 Stdn. bis 250° erwärmt. Darauf wurde die Temperatur im Laufe von weiteren 5 Stdn. auf 400° gebracht und dann etwas schneller auf 750° gesteigert. Das resultierende Wismutoxyd wurde dann bei dieser Temperatur unter Zufuhr von Sauerstoff bis zur Gewichtskonstanz geglüht und nach dem Erkalten im Chlorcalcium-Exsiccator gewogen.

Die Auswertung der Wägungen geschah nach der Formel $2\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 : \text{Bi}_2\text{O}_3 = \text{Einwage} : \text{Auswage}$. Setzt man in dieser Formel für die bekannten Atomgewichte des Sauerstoffs, Wasserstoffs und Kohlenstoffs die Zahlenwerte $\text{O} = 16$, $\text{H} = 1.008$, $\text{C} = 12.005$, und für das gesuchte Atomgewicht des Wismuts $\text{Bi} = X$ ein, und bezeichnet man das Verhältnis Einwage : Auswage mit K , so erhält man:

$$2(X + 231.21) : (X + 48) = K$$

oder

$$X = \frac{231.21 - 24K}{K-1}$$

Bei der Berechnung wurden sämtliche Gewichte natürlich auf den luftleeren Raum bezogen.

Resultate.

Einwagen: Bi(C ₆ H ₅) ₃ g	Auswagen: Bi ₂ O ₃ g	Berechnet auf den luftleeren Raum:	
		Verhältnis: Einwage: Auswage	Atomgewicht des Wismuts
5.45873	2.89068	1.88954	208.941
6.80350	3.60267	1.88962	208.920
3.51096	1.85942	1.88036	208.987
4.56421	2.41757	1.88909	209.059
5.17839	2.74216	1.88960	208.925
3.41677	1.80968	1.88921	209.027
2.34627	1.24281	1.88904	209.072
4.49340	2.38032	1.88933	208.996
4.55905	2.41489	1.88905	209.069
3.64677	1.93129	1.88942	208.971

Da das arithmetische Mittel aus diesen 10 Versuchen in sehr guter Übereinstimmung Bi = 208.9967, rd. Bi = 209.00 ergibt und sich praktisch mit der von Hönigschmid¹⁾ bestimmten und der seinerzeit von dem einen²⁾ von uns ermittelten Zahl deckt, hoffen wir, daß der schon lange währende Streit um das Atomgewicht des Wismuts nun endlich zugunsten des höheren Wertes Bi = 209 entschieden ist.

Nachtrag: Während der Korrektur ist die Arbeit von Hönigschmid ausführlich erschienen. Z. El. Ch. 26, 403 [1920].

¹⁾ Hönigschmid und Birckenbach, Sitzungsber. d. Bayr. Akad. d. Wiss., 1920, H. I, 83.

²⁾ Classen, B. 23, 938 [1890].