

Bei den aufeinander folgenden Einwirkungen hat sich nach jedesmaligem Zusatz von 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Chlorwasserstoffsäure nachstehender Chlordioxyd-Verbrauch ergeben:

Holzprobe I.		Holzprobe II.	
1.	5.46 ccm $\frac{1}{5}$ -ClO ₂ -Lösung	5.35 ccm $\frac{1}{5}$ -ClO ₂ -Lösung	
2.	3.00 » » » »	3.09 » » » »	
3.	2.01 » » » »	1.99 » » » »	
4.	1.37 » » » »	1.09 » » » »	
5.	0.64 » » » »	0.48 » » » »	
6.	0.44 » » » »	0.35 » » » »	
7.	0.19 » » » »	0.15 » » » »	
8.	0.20 » $\frac{1}{20}$ » »	0.26 » $\frac{1}{20}$ » »	

Mithin beträgt der Chlordioxyd-Verbrauch

für Holzprobe I: 35.51 mg, entspr. 14.02% ClO₂,
 » » II: 33.90 » » 12.97 » » .

Demnach beträgt die zum Entfernen des Lignins erforderliche Chlordioxyd-Menge, auf getrocknetes entharztes Holz berechnet, durchschnittlich 13.50%.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Berlin, I. Chem. Univ.-Labor.

214. O. Hönigschmid und L. Birckenbach: Revision des Atomgewichtes des Wismuts. Analyse des Wismutchlorids und Wismutbromids.

[Aus d. Chem. Laboratorium d. Bayer. Akad. d. Wissenschaften in München.]
 (Eingegangen am 18. Mai 1921.)

Die in den letzten Jahren ausgeführten Untersuchungen über das Atomgewicht des Thoriumbleis, des letzten anscheinend stabilen Zerfallproduktes des Thoriums, führten zu keinem vollkommen befriedigenden Ergebnis¹⁾, da sich Differenzen zwischen den experimentell ermittelten und theoretisch berechneten Werten ergaben, deren Deutung Schwierigkeiten bereitet. Soddy²⁾ glaubte eine Erklärung für diese Abweichungen in der Annahme zu finden, daß nur die eine der Komponenten des Thoriumbleis stabil sei, die andere hingegen durch β -Strahlung in ein inaktives Wismut-Isotop übergehe. Demnach müßte sich in Thormineralien

¹⁾ Hönigschmid, Z. El. Ch. 24, 161 [1917].

²⁾ Soddy, Nature 99, 244 [1917].

immer Wismut finden, dem ein Atomgewicht von 208.15 zukommt, wofern man für Thorium den neuen, jetzt auch von der interalliierten Kommission akzeptierten Wert $\text{Th} = 232.15$ annimmt.

Will man nun die Soddysche Annahme auf ihre Richtigkeit durch Bestimmung des Atomgewichtes des in Thormineralien tatsächlich festgestellten Wismuts überprüfen, so muß man sich darüber klar sein, daß es sich dabei um die Konstatierung nur ganz kleiner Differenzen in den Atomgewichten der beiden Wismutarten handeln kann, vorausgesetzt, daß der heute für gewöhnliches Wismut gültige Wert $\text{Bi} = 208.0$ richtig ist. Zur Erreichung dieses Zweckes müßte man also über eine sehr zuverlässige Bestimmungsmethode verfügen.

Bei der Durchsicht der bisher ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen des Wismuts fällt es auf, daß die moderne Atomgewichtsforschung dieses so wichtige Element in den letzten Jahrzehnten sichtlich gemieden hatte. Der Hauptgrund für diese Vernachlässigung ist wohl darin zu erblicken, daß die Handhabung der am besten studierten und wohl auch zuverlässigsten Bestimmungsmethode, nämlich der Analyse der Halogenverbindungen, gerade beim Wismut nicht unerheblichen Schwierigkeiten begegnet. So können Wismutchlorid und -bromid wasserfrei nur durch Erhitzen des Metalls in einem Strom des betreffenden Halogens erhalten werden; sie sind ferner stark hygroskopisch, deshalb schwer zur zuverlässigen Wägung zu bringen und besitzen überdies die unangenehme Eigenschaft, durch Wasser unter Abscheidung unlöslicher Oxyhalogenide hydrolysiert zu werden. Mit einer einzigen Ausnahme haben demgemäß auch jene Forscher, die sich um die Festsetzung dieses Atomgewichtes bemühten, von der Analyse der Halogenverbindungen Abstand genommen und zu anderen Methoden gegriffen, die aber keineswegs eine den modernen Ansprüchen genügende Genauigkeit gewährleisteten. Vornehmlich benutzte man die Umwandlung von Metall in Oxyd oder in Sulfat, Methoden, die nur dann akzeptiert werden könnten, wenn Schritt für Schritt unzweideutig nachgewiesen wird, daß definierte, absolut reine Verbindungen zur Wägung kommen. Diese Voraussetzung ist unbewiesen geblieben und auch in keiner der publizierten Bestimmungen zu erfüllen versucht worden, so daß die erhaltenen Atomgewichtszahlen als verdächtig angesehen werden müssen.

Der derzeit gültige internationale Wert für Wismut basiert vornehmlich auf den im Anfange dieses Jahrhunderts von Gut-

hier¹⁾ und seinen Schülern ausgeführten Bestimmungen der Verhältnisse: $2\text{Bi}:3\text{O}$, $2\text{Bi}:3\text{SO}_4$ und $\text{BiBr}_3:3\text{AgBr}$. Das Vertrauen, welches diese planmäßigen Arbeiten durch die Vielseitigkeit und Sorgsamkeit der Ausführung zu verdienen schienen, wurde noch gesteigert durch die übereinstimmenden Resultate von Schneider²⁾, der schon früher aus der Beziehung $2\text{Bi}:3\text{O}$ zu dem gleichen Werte $\text{Bi}=208.0$ gelangt war und der sich seinerseits wieder auf die Autorität Marignacs³⁾ stützen konnte, den die Verwandlung von Bi_2O_3 in Sulfat ebenfalls zu der Zahl $\text{Bi}=208.0$ geführt hatte.

Demgegenüber stand ganz isoliert ein Befund A. Classens⁴⁾ da, der aus dem gleichen Verhältnis $2\text{Bi}:3\text{O}$ den Wert $\text{Bi}=208.92$ gefunden hatte, ohne daß trotz lebhafter Auseinandersetzungen⁵⁾ zwischen ihm und Schneider ein ausreichender Grund für diese auffallend große Abweichung zulage gefördert worden wäre. Die internationale Atomgewichtskommission, die darüber zu entscheiden hatte, welche dieser beiden um eine Einheit differierenden Zahlen in die Atomgewichtstabelle aufzunehmen sei, ging der Schwierigkeit in der Weise aus dem Wege, daß sie das arithmetische Mittel der beiden Werte in die Tabelle einsetzte, nämlich $\text{Bi}=208.5$. Erst nach dem Erscheinen der Gutbierschen Bestimmungen, die überzeugend zugunsten des niedrigen Atomgewichtswertes von Schneider und Marignac sprachen, kehrte sie zu diesem zurück.

Wir haben nun eine Revision dieses Atomgewichtes in Angriff genommen, um zu gegebener Zeit an das Problem des Thorium-Wismuts herantreten zu können. In Verfolgung dieses Zieles war es zunächst notwendig, das Atomgewicht des gewöhnlichen Wismuts viel schärfer zu fassen, als es bisher gelungen war, da es nur dann möglich sein konnte, die vermutlich sehr kleinen Unterschiede in den Atomgewichten der beiden Wismut-Isotope mit Sicherheit festzustellen. Die Berechtigung zu dem damit bekundeten Zweifel an der Genauigkeit des internationalen Wertes ergibt sich aus der kritischen Betrachtung der vorliegenden Bestimmungen dieses Atomgewichtes, die auch B. Brauner⁶⁾ zu dem

¹⁾ Gutbier u. Mitarbeiter, J. pr. [2] 77, 457 [1908]; 78, 409 u. 421 [1908].

²⁾ Schneider, Pogg. Ann. 82, 303 [1851]; J. pr. [2] 50, 461 [1894].

³⁾ Marignac Oeuvres complètes, II, 713 [1883].

⁴⁾ Classen, B. 23, 938 [1890].

⁵⁾ Schneider, J. pr. [2] 42, 553 [1890]; 44, 23 [1891]; Classen, ebenda 43, 133 [1891]; 44, 411 [1891].

⁶⁾ Brauner, Z. a. Ch. 34, 220 [1903].

Schlusse geführt hatte, daß dieser Wert mit einer Unsicherheit von einigen Einheiten der ersten Dezimale behaftet ist. Jeder der bisher angewandten Methoden haften Mängel an, die nur nach eingehendem Studium aller Einzeloperationen zu beheben wären. So wollen wir nur darauf hinweisen, daß bei der Standardmethode, denn als solche wurde namentlich von Schneider die Umwandlung von Metall in Oxyd angesehen, eine große Schwierigkeit darin erblickt wird, durch Erhitzen des Nitrats ein definiertes, absolut stickstoffreies Oxyd zu erhalten und dieses zuverlässig zu wägen, was angesichts der an pulverigen Substanzen stets erfolgenden Adsorption trockener Gase nur unter ganz besonderen Versuchsbedingungen gelingen kann, die bisher bei den besprochenen Untersuchungen nicht realisiert wurden. Wird aber das Oxyd mit adsorbierter Luft gewogen, oder enthält es noch Stickstoff, d. h. ist das Nitrat nicht quantitativ zersetzt, so wird zuviel Sauerstoff und mithin ein zu niedriges Atomgewicht gefunden. Die Sulfat-Methode wieder krankt daran, daß die Temperatur, bei welcher die letzten Spuren der überschüssigen Schwefelsäure verdampft werden, sehr nahe derjenigen liegt, bei welcher das Sulfat dissoziiert, so daß hier nur sehr schwierig festzustellen sein wird, ob ein neutrales und noch nicht teilweise zersetztes Sulfat gewogen wird.

Das meiste Vertrauen hatten wir zu der gut studierten Analyse der Halogenverbindungen, zumal es uns heute keine wesentlichen Schwierigkeiten bereiten konnte, diese hygroskopischen Wismutverbindungen rein darzustellen, und sie in geschmolzenem Zustande verläßlich zu wägen.

Wir begannen mit der Analyse des Wismutchlorids und teilten im Vorjahre unsere bis dahin erzielten Resultate mit, die uns zu dem vorläufigen Werte $Bi = 209.02$ führten.

Nach dem Erscheinen unserer ersten Mitteilung publizierten A. Classen und O. Ney¹⁾ eine Untersuchung über das Atomgewicht des Wismuts, das sie aus dem Verhältnis von Wismut-triphenyl zu Oxyd ermittelten. Da die genannten Autoren in ihrer Mitteilung wiederholt erklären, daß die von ihnen angewandte Methode, »was Genauigkeit anbelangt, jeder anderen gegenüber den Vorzug verdiene, da die Ausgangsmaterialien leicht absolut rein darzustellen und die beiden Wägungsformen unbedingt beständig und zuverlässig sind«, sie damit also ihre Methode über die von uns angewandte Analyse der Halogenverbindungen stellen, sind wir genötigt, zu dieser Frage Stellung zu nehmen.

¹⁾ Classen u. Ney, Z. a. Ch. **115**, 233 [1921].

Bisher haben alle Atomgewichtschemiker die Analyse der Halogenverbindungen als die zuverlässigste Methode angesehen, da sie wie keine zweite in allen Details studiert ist, ihre Fehlerquellen bekannt und Mittel gefunden sind, dieselben auf ein Minimum herabzudrücken. Sie bietet überdies noch den nicht zu unterschätzenden Vorteil, die Atomgewichte der Elemente direkt auf die fundamentalen Atomgewichte von Silber und Chlor, resp. Brom, zu beziehen. Diese Methode hat sich in so vielen Fällen jeder anderen chemisch gravimetrischen derart überlegen gezeigt, daß wohl jeder Atomgewichtsforser nur mit Bedauern von ihr Abstand nehmen wird, wenn er es etwa mit einem Element zu tun hat, dessen Halogenverbindungen sich aus dem einen oder anderen Grunde nicht zur Analyse eignen. Allerdings wird sie nur dann gute Resultate geben, wenn man sie experimentell vollkommen beherrscht und das Halogenid in wohl definiertem Zustande zur Wägung gebracht werden kann.

Gegen die von Classen und Ney gewählte Methode muß man von vornherein das Bedenken geltend machen, daß hier feinkristalline resp. feinpulverige Substanzen ohne weitere Vorsichtsmaßnahmen zur Wägung kommen, was, wie schon wiederholt nachgewiesen wurde¹⁾, immer bedenklich ist, da derartige Substanzen stets trockene Gase an ihrer Oberfläche verdichten, wodurch ihr Gewicht in merklicher Weise erhöht wird. Diese Fehlerquelle ließe sich nur durch Wägung im luftleeren Raum vermeiden, was die genannten Autoren aber unterlassen haben. Dazu kommt noch, daß aus Lösungen abgeschiedene Krystalle immer, auch wenn sie noch so klein sind, Mutterlauge einschließen, weshalb es für genaue Atomgewichts-Bestimmungen keineswegs zureichend ist, derartige Substanzen bei verhältnismäßig niedriger Temperatur, sei es auch im Vakuum, zu trocknen. Wir können daher nicht mit Classen und Ney übereinstimmen, wenn diese behaupten, daß die von ihnen gewählten Wägungsformen »unbedingt beständig und zuverlässig« seien. Bezüglich des aus Alkohol krystallisierten Wismuttriphenyls besteht zumindest der begründete Verdacht, daß es durch Mutterlauge-Einschlüsse verunreinigt ist, und unzweifelhaft adsorbiert es an seiner Oberfläche Luft, die mit gewogen wird; letzteres gilt auch von dem noch feiner verteilten Oxyd, das überdies noch hygroskopisch sein muß. Aus der Mitteilung von Classen und Ney geht nicht hervor, daß sie diesem Umstande Rechnung getragen und die Porzellantiegel mit

¹⁾ z. B.: Brauner, Z. a. Ch. 34, 229 [1903]; Urbain, C. r. 142, 957 [1906]; 143, 598 [1906].

dem geglühten Oxyd wenigstens in geschlossenen Wäagegläsern gewogen hätten. Was die angewandte Wägungsart selbst betrifft, so reicht dieselbe, da sie die Anwendung von Gegengewichten vermeidet und auf die Ausbildung der Wasserhaut auf den Porzellantieglern nicht Rücksicht nimmt, für genaue Bestimmungen nicht aus, weshalb auch die Angabe der Gewichte bis auf die fünfte Dezimale ganz illusorisch ist.

Die Autoren finden, daß ihre Resultate »ausgezeichnet« übereinstimmen. Die extreme Differenz der Einzelresultate ihrer Analysenserie beträgt $\Delta = 7.5:10.000$, entspricht also 0.15 Einheiten des Atomgewichtes. Demgegenüber ist in den 22 Bestimmungen der Verhältnisse $\text{BiCl}_3:3\text{Ag}$ und $\text{BiBr}_3:3\text{Ag}$ unserer definitiven Analysenserien die maximale Differenz der Einzelwerte 15-mal kleiner, nämlich $\Delta = 0.5:10.000$, entsprechend 0.01 Einheiten des Atomgewichtes. Beim Vergleich dieser Zahlen ist wohl nicht schwer zu entscheiden, ob Classen und Ney berechtigt sind, ihre Methode als jeder anderen »bedeutend überlegen« zu bezeichnen.

Prinzipiell wäre gegen ihre Untersuchung der Einwand zu erheben, daß sie in der Wahl der Atomgewichte von Kohlenstoff und Wasserstoff, auf welche sie das Atomgewicht des Wismuts beziehen müssen, nicht glücklich waren. Da das Molekül des Wismut-triphenyls 18 C- und 15 H-Atome enthält, die zusammen 50 % des Molekulargewichtes ausmachen, wird eine kleine Unsicherheit dieser beiden Atomgewichte erheblich den Wismut-Wert beeinflussen. Die beiden Autoren benutzen für Kohlenstoff den zu hohen Wert der internationalen Tabelle, der, wie Moles¹⁾ schon vor Jahren gezeigt hat, lediglich auf einem Berechnungsfehler beruht und durch den genaueren, modernen Wert 12.001 ersetzt werden muß. Auch ist für Wasserstoff statt des abgerundeten Wertes der Atomgewichtstabelle die genauere Zahl 1.0077 in Rechnung zu stellen. Wir haben die Analysen von Classen und Ney mit diesen beiden richtigen Atomgewichten berechnet und erhalten dabei als Mittel für das Atomgewicht des Wismuts den Wert $\text{Bi} = 208.91$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von ± 0.05 . Diese Zahl ist um 0.09 Einheiten niedriger als die von Classen und Ney errechnete. Wir geben hier das Atomgewicht nur mit zwei Dezimalen an, da es natürlich ganz illusorisch ist, den Mittelwert bis auf 4 Dezimalen zu berechnen, wie es die beiden Autoren tun, wenn die Abweichungen der Einzelresultate schon 1.5 Einheiten der ersten Dezimale betragen.

¹⁾ Moles, J. chim. phys. 15, 51 [1917] u. Guye, ebenda 15, 60 [1917].

Wenn nun auch das aus den Analysen von Classen und Ney richtig berechnete Atomgewicht des Wismuts keineswegs mehr so »großartig« mit dem unserigen übereinstimmt, wie es die genannten Autoren annehmen, so spricht doch das Ergebnis ihrer Untersuchung, bei Berücksichtigung der der angewandten Methode und Arbeitsweise unzweifelhaft anhaftenden Fehlerarten zugunsten des von uns ermittelten Wertes $Bi = 209.0$.

Doch auch gegen die von uns gewählte Bestimmungsmethode, die Analyse der Wismuthalogenide, ließen sich von vornherein Bedenken erheben, die es fraglich erscheinen lassen mußten, ob sie zu dem gewünschten Ziele führen würde. Es erhob sich zunächst die Frage, ob es überhaupt möglich ist, Wismutchlorid und -bromid durch Erhitzen des Metalls in dem entsprechenden Halogen und nachheriges Schmelzen in Form wohldefinierter Verbindungen zu erhalten, oder ob unter unseren Versuchsbedingungen bereits eine partielle Dissoziation des Halogenids unter Verlust von Halogen eintreten könne. Die Tatsache jedoch, daß stets die gleichen Atomgewichtswerte erhalten wurden, ob nun das Halogenid in einem Strom des Halogens oder in reinem Stickstoff geschmolzen wurde, spricht unzweifelhaft dafür, daß wir tatsächlich Wismuttrichlorid resp. -tribromid von konstanter, definierter Zusammensetzung zur Wägung bringen konnten. Die Reinheit des verwendeten Wismutmetalls erscheint uns dadurch erwiesen, daß nach verschiedenen Methoden gereinigte Metallproben zu dem gleichen Atomgewichte führten.

Schwerer wiegen jedoch die Bedenken, die sich gegen die Analyse der Wismuthalogenide selbst erheben lassen. Unsere Arbeitsweise mußte notwendig in einem wesentlichen Punkte von der sonst hier üblichen abweichen. Wir waren genötigt, die Fällungen mit Silber in relativ stark sauren Lösungen vorzunehmen. Da das Gesamtvolumen der Lösung nach der Fällung ca. 2500 ccm betrug und darin im Falle des Chlorids 205 ccm, und im Falle des Bromids 155 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 enthalten waren, erscheint es fragwürdig, ob einerseits die Silberhalogenide gegen derartige Säurekonzentrationen (1.25-normal) noch beständig sind und ob nicht andererseits unter diesen Bedingungen von den Silberniederschlägen, wie es Stas für das Silberbromid behauptet, überschüssiges Silbernitrat okkludiert werde. Diese beiden Erscheinungen arbeiten zweifellos einander entgegen, und es müßte die erste die letztere in ihrem Effekte wesentlich übertreffen, um ein höheres Atomgewicht vorzutauschen. Obwohl gegen beide Einwände schon die Tatsache spricht, daß sich die Titration mit

aller Schärfe durchführen läßt, d. h. im Nephelometer der geringste Überschuß von Silber- resp. Halogen-Ion zuverlässig als solcher erkannt wird, hielten wir es doch für das sicherste, diese Frage experimentell zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke analysierten wir Kaliumchlorid und bromid zunächst in normaler Weise in rein wäßriger Lösung und dann analog den Wismuthalogeniden in stark salpetersaurer Lösung. Wir reinigten das reinste Kaliumchlorid des Handels durch viermalige Krystallisation aus Wasser und einmalige Fällung mit Chlorwasserstoff. Das in Platintrichtern mittels der Zentrifuge abgeschleuderte Salz schmolzen wir in Quarzschiffchen im Chlorwasserstoff-Strom und lösten es nun einmal in reinem Wasser, ein andermal in 1000 ccm 3-n. Salpetersäure. Die Reinigung des Kaliumbromids trieben wir nicht so weit, wie die des Chlorids, begnügten uns vielmehr mit einmaliger Krystallisation aus Wasser und schmolzen das Salz im Stickstoff-Strom, da uns reiner Bromwasserstoff nicht zur Verfügung stand. Es kam uns ja nicht auf eine genaue Bestimmung des Atomgewichtes des Kaliums an, sondern lediglich auf einen Vergleich der aus neutraler und saurer Lösung erhaltenen Werte. Das Bromid lösten wir wieder einmal in Wasser und ein andermal in 1000 ccm 2-n. Salpetersäure. Die Fällung wurde stets in üblicher Weise mit überschüssigem Silber bewirkt und das Halogensilber gewogen.

Verhältnis KCl: AgCl

Nr. d. Anal.	Lösung	Gew. d. KCl i. Vak.	Gew. d. AgCl i. Vak.	KCl: AgCl	At.-Gew. d. Kaliums
1	sauer	3.52723	6.78151	0.520124	39.096
2	"	4.12307	7.92696	0.520132	39.097
3	neutral	4.14578	7.97062	0.520133	39.097

Verhältnis KBr: AgBr

Nr. d. Anal.	Lösung	Gew. d. KBr i. Vak.	Gew. d. AgBr i. Vak.	KBr: AgBr	At.-Gew. d. Kaliums
1	sauer	4.04138	6.38367	0.633081	38.974
2	neutral	2.30042	3.63367	0.633084	38.975

Es wurden somit in beiden Fällen die gleichen Resultate in neutraler wie in saurer Lösung gefunden. Diese gute Übereinstimmung zeigt, daß die hohe Salpetersäure-Konzentration keinen schädlichen Einfluß auf die Ausführung der Analysen ausübt; von den oben erwähnten Einwänden fällt somit der erste als unberechtigt: In 1-n. Salpetersäure werden die Silberhalogenide auch bei mehrtägiger Berührung nicht so stark angegriffen, daß dadurch die Analysenresultate beeinflusst würden. Gegen den zweiten Einwand,

d. h. gegen eine Okklusion von Silbernitrat durch das Halogensilber spricht die Tatsache, daß das im Porzellantiegel geschmolzene Silberhalogenid stets vollkommen klar und durchsichtig war, während okkludierte Verunreinigungen leicht an einer Trübung hätten erkannt werden müssen.

Nach diesen Konstatierungen hegten wir keine Bedenken mehr gegen die Anwendbarkeit der Halogenid-Methode zur Bestimmung des Atomgewichtes des Wismuts. Die Analyse des Wismutchlorids und -bromids führte uns zu dem Werte $\text{Bi} = 209.0$, wie im Folgenden näher beschrieben werden soll.

Ausgangsmaterial.

Wir verwendeten Wismutmetall, das nach verschiedenen Methoden gereinigt war.

1. Käufliches Wismutnitrat wurde in der Hauptsache nach der Vorschrift von Schneider gereinigt. Aus der Lösung des Nitrats wurde mit Schwefelammonium das Sulfid gefällt, dieses mit verd. Salzsäure zur Entfernung des Eisens am Rührwerk digeriert und nach dem Abfiltrieren in verd. Salpetersäure gelöst; das aus der eingeengten Lösung auskrystallisierende Nitrat wurde mit reiner Natronlauge verrieben und im Schüttelapparat längere Zeit geschüttelt. Das so gewonnene Oxyd, durch die Lauge von Blei befreit, wurde neuerdings in Salpetersäure gelöst und durch fraktionierte Fällung mit Wasser als basisches Nitrat abgeschieden. Dann ließen wir noch eine Reinigung des Nitrats durch Krystallisation aus stark salpetersaurer Lösung nach Mylius¹⁾ folgen. Zu diesem Zweck wurde das Salz in 8-proz. Salpetersäure gelöst, die vollkommen klare Lösung mit dem gleichen Gewichte konz. Salpetersäure versetzt und unter Eiskühlung und Umrühren zur Krystallisation gebracht. Diese Krystallfällung wurde nochmals wiederholt, die Krystalle jedesmal in Platintrichtern mittels der Zentrifuge abgeschleudert, das trockene Nitrat in elektrisch geheizten Muffelofen zu Oxyd calciniert und dieses in Porzellantiegelein mit reinstem krystallisierten Kaliumcyanid zu Metall reduziert. Die Metallreguli wurden noch 1—2-mal unter Kaliumcyanid umgeschmolzen. (Präparat I.).

II. Bismutum subnitricum pur. von Kahlbaum wurde nach Mylius durch fraktionierte Fällung mit konz. Salpetersäure gereinigt. Durch viermalige Fällung gelangten wir zu einer Kopffraktion, die aber noch nicht absolut rein war, denn das daraus dargestellte Chlorid zeigte eine leicht gelbliche Färbung. Allerdings sind die färbenden Verunreinigungen nur in so geringer Menge vorhanden, daß, wie im voraus bemerkt werden soll, durch sie das Atomgewicht des Wismuts nicht in merklicher Weise beeinflußt wird. (Präparat II.)

III. A. Classen stellte uns in liebenswürdiger Weise Wismut zur Verfügung, das er von Kahlbaum als »reinstes, nach Prof. Mylius gereinigtes

¹⁾ Mylius, Z. a. Ch. 96, 237 [1916]

Wismut bezogen hatte. Mit diesem Metall wurde die Analyse Nr. 14 der I. Serie ausgeführt. Es war nicht vollkommen rein, denn auch hier zeigte das daraus erhaltene Chlorid schwach gelbliche Färbung; gleichwohl blieb die geringe Verunreinigung ohne merklichen Einfluß auf das Atomgewicht. (Präparat III.)

IV. Von K. Fajans wurde uns eine größere Menge der sog. Wismutfraktion der Uran- und Radiumfabrik in St. Joachimsthal zur Verfügung gestellt. Dieses Präparat enthält das ganze, im Uranpecherz vorhandene Wismut neben verschiedenen Erdsäuren und anderen Verunreinigungen. Zwecks Isolierung des Wismuts extrahierten wir das Material mit warmer Salpetersäure, zersetzten die filtrierte Lösung mit Wasser unter Abscheidung von basischem Nitrat, wodurch eine weitgehende Trennung von reichlich vorhandenem Kupfer gelang, lösten das gut gewaschene basische Salz in Salzsäure und fällten das Wismut als Sulfid mit Schwefelwasserstoff. Aus der Lösung desselben in Salpetersäure schiedon wir nochmals basisches Nitrat ab und krystallisierten das daraus erhaltene neutrale Nitrat 4-mal aus konz. Salpetersäure nach Mylius. Die Kopffraktion lieferte bei der Reduktion mit Kaliumcyanid ein Metall, das ein gelbliches Chlorid gab. (Präparat IV.) Einen Teil des Metalls reinigten wir noch weiter nach den Vorschriften von Classen durch Elektrolyse in salpetersaurer Lösung, wodurch offenbar eine weitergehende Reinigung erzielt wurde, da das daraus gewonnene Chlorid nunmehr farblos war. (Präparat IVa.)

V. Eine weitere Wismutmetallprobe gewannen wir in der folgenden Weise. Bei der Darstellung des Chlorids kondensierte sich ein Teil desselben, namentlich, wenn in raschem Chlorstrom gearbeitet wurde, im Vorstoß des Quarzapparates. Dieses Chlorid sammelten wir und stellten daraus nach vorausgegangener Fällung mit Ammoniak durch Schmelzen mit Kaliumcyanid Metall her, das offenbar eine weitere Reinigung durch fraktionierte Destillation des Chlorids erfahren hatte, aus dessen am leichtesten flüchtigen Anteilen es gewonnen war. Auch aus diesem Metall wurde, wie vorausszusehen war, ein farbloses Chlorid erhalten. (Präparat V.)

VI. Schließlich verdanken wir noch A. Gutbier 2 Proben Wismutmetall, die von seinen Untersuchungen über das Atomgewicht des Wismuts zurückgeblieben waren. Wir verwendeten sie für die Analysen 24 u. 25 der I. Serie. Die eine Probe gab ein farbloses Chlorid — 24 u. 24a — und wurde seiner Zeit nach Classen gereinigt, die andere, einmal nach Schneider gereinigt, ein gelblich gefärbtes — 25 — wobei gleichzeitig nach dem Abdestillieren des Chlorids ein schwer flüchtiger, brännlicher Rückstand verblieb. Es wurde also in diesem Falle durch die Umwandlung in Chlorid eine Reinigung des Metalls herbeigeführt.

Alle diese verschiedenen Metallproben führten zu dem gleichen Atomgewicht, wie die von uns bereits früher publizierte Analysenserie I zeigt. Für die Bromid-Analysen der Serie II und für die definitiven Chlorid- und Bromid-Analysen der Serien III und IV verwendeten wir ein Metall, das nach Schneider oder Mylius vorgereinigt war, dann aber noch durch zweimalige Elektrolyse aus sal-

petersaurer Lösung kathodisch abgeschieden wurde, wodurch es gelang, ein Metall zu erhalten, das ein vollkommen farbloses Chlorid gab. Zur Elektrolyse lösten wir jedesmal 50—60 g Metall in der gerade benötigten Menge frisch destillierter Salpetersäure, verflünneten, nachdem die Lösung durch Auskochen von gelösten Stickoxyden befreit und damit farblos geworden war, mit 8-proz. Salpetersäure auf ca. 300 ccm und elektrolysierten unter Verwendung eines Platintrichters als Kathode, durch dessen Rohr, isoliert, eine Platin-Scheibenanode durchgeführt war, mit einem Akkumulatorenstrom von 1—1.5 Amp. In ca. 9 Std. waren etwa 30 g Wismutmetall in zusammenhängender Schicht auf der Kathode abgeschieden, von der es sich, durch sanftes Verbiegen derselben, leicht ablösen ließ. Nach dem Auflösen des Metalls wurde die elektrolitische Abscheidung unter den gleichen Bedingungen ein zweites Mal wiederholt.

Die Farblosigkeit des Chlorids benutzten wir direkt als Indikator für die Reinheit des Metalls, da geringste Verunreinigungen durch gefärbte Chloride an gelbstichiger Färbung des Wismutchlorids auch dann noch zu erkennen waren, wenn durch sie das Atomgewicht nicht mehr beeinflusst wurde.

Reagenzien.

Wasser: Das destillierte Wasser des Laboratoriums wurde anfänglich folgeweise zunächst mit alkalischem Permanganat mittels eines Kühlers aus Jenaer Normal-Gerätoglas und dann mit etwas saurem Kaliumsulfat mittels eines Silberkühlers in ausgedämpfte Glaskolben aus Jenaglas destilliert. Die Kühler waren direkt in den verengten Hals der Destillationskolben eingesetzt. Hier ist auf eine auffallende Tatsache hinzuweisen, die Anspruch auf allgemeine Beachtung hat, die wir aber erst erkannten, nachdem die Analysenserien I und II fertig waren: der in Gebrauch genommene Silberkühler gab Silber-Ion an das destillierte Wasser ab.

Wir hatten nicht freiwillig statt des üblichen Zinnkühlers einen solchen aus Silber in Verwendung genommen; wir waren vielmehr hiezu durch die Kriegsverhältnisse gezwungen, da zur Zeit, als der eine von uns 1918 in München sein Laboratorium provisorisch für Atomgewichtsarbeiten einrichtete, in Deutschland kein Zinnrohr im freien Handel zu haben war und die Metallverwertungs-Stelle die Freigabe selbst der relativ kleinen benötigten Menge des beschlagnahmten Metalls verweigerte. Da andererseits im Laboratorium Silbergeräte zur Verfügung standen, ließen wir aus denselben ein Silberrohr herstellen, das nun längere Zeit als Kühler in Verwendung stand, was wir ohne weiteres für zulässig hielten, da allgemein von Physikochemikern zur

Herstellung von Leitfähigkeitswasser Silber- oder Zinnkühler empfohlen werden.

Wir machten nun bei der Analyse der Wismuthalogenide und namentlich bei der des Bromids die Beobachtung, daß die Titrations stets etwas höhere Werte gaben als die rein gravimetrischen Bestimmungen, d. h. wir brachten stets mehr Silberhalogenid zur Wägung, als der zur Titration verbrauchten Silbermenge entsprach. Der offenbar vorliegenden Fehlerquelle gingen wir systematisch nach. Zunächst erschien es denkbar, daß in unseren Analysenlösungen infolge zu niedriger Säure-Konzentration basisches Wismutsalz zur Abscheidung kam, das dann mit dem Silberhalogenid mitgewogen wurde. Wir lösten deshalb bei mehreren Analysen des Bromids nach Beendigung der Titration das Silberbromid in konz. Ammoniak und filtrierten durch den Platin-Neubauer-Tiegel. Obwohl stets ein geringer Rückstand von 0.2—0.5 mg zu konstatieren war, der sich größtenteils in Salpetersäure löste, konnten wir in demselben nicht mit Sicherheit Wismut nachweisen. Auch hätte seine Menge nicht ausgereicht, um die Differenz der nach beiden Methoden gefundenen Atomgewichte zu erklären. Erst nach dem negativen Ausfall dieser Versuche regte sich in uns der Verdacht gegen die Reinheit unseres Wassers, der dann auch durch die nephelometrische Untersuchung desselben voll bestätigt wurde. Eine Lösung von Chlor-Ion erzeugte eine im Nephelometer deutlich sichtbare Opaleszenz, hervorgerufen durch die Fällung von in Ammoniak löslichem Silberchlorid. Wir bestimmten nun den Silbergehalt des Wassers nephelometrisch durch Vergleich mit normierten Silberlösungen und fanden bei der Untersuchung von 21 differenten Proben, die ebensoviel Destillationen entsprachen, als Mittelwert einen Gehalt von 0.2 mg Silber pro 1000 ccm des Wassers, wobei die ermittelten Werte zwischen 0.12 bis 0.26 mg Ag pro 1000 ccm schwankten.

Es erhebt sich nun die Frage, wie diese auffallende Erscheinung der Auflösung von metallischem Silber durch reines Wasser zu erklären sei. Wir glauben, daß die Ursache hierfür in der Einwirkung der Laboratoriumsluft auf das Silber zu suchen ist. Wurde nämlich das Kühlrohr mit warmer Kaliumcyanid-Lösung durchgespült, bis es im Innern vollkommen blank erschien, und dann die Destillation in einem Raum vorgenommen, der fern von den übrigen Arbeitsräumen lag, so erhielten wir ein Wasser, das beim Versetzen mit Chlor-Ion nur eine minimale Trübung zeigte, die nephelometrisch untersucht, höchstens einem Silbergehalt von 0.04 mg pro 1000 ccm entsprach,

wobei es nichts ausmachte, ob die Heizung mit elektrischer Heizplatte oder mit Gasflamme erfolgte.

Auf Grund unserer Erfahrung müssen wir vor dem Gebrauch von Silberkühlern zur Herstellung von reinstem Wasser warnen. Die Auffindung dieser Fehlerquelle fiel bei uns zusammen mit der Übersiedlung in das neue Atomgewichts-Laboratorium des Chem. Lab. des Staates in München, in welchem die Arbeitsbedingungen für derartige Präzisionsarbeiten viel günstigere sind als in den früheren Räumen, die sich in unmittelbarer Nachbarschaft des Anfänger-Laboratoriums befanden.

Zu den definitiven Analysen verwendeten wir nur Wasser, das mittels eines Kühlers aus reinem Blockzinn, dessen Verkauf wieder freigegeben ist, destilliert worden war. Die Analysen der beiden ersten Serien, zu deren Ausführung das silberhaltige Wasser Verwendung fand, haben wir, da ein Teil derselben schon in unserer vorläufigen Mitteilung publiziert worden war, mit einer durchschnittlichen Korrektur für den Silbergehalt umgerechnet.

Salpetersäure: Die Beschaffung reiner Salpetersäure bereitete einige Schwierigkeit, da die derzeit im Laboratorium zur Verfügung stehende Handelssäure selbst nach zweimaliger fraktionierter Destillation, bei der $\frac{2}{3}$ des Destillates verworfen wurden, kein halogenfreies Produkt lieferte. Wir benutzten deshalb nur die »chemisch reine Salpetersäure pro analysi« von Merck, die wir aus Glaskolben, in deren verengten Hals direkt ein Quarzkühler eingesetzt war, destillierten; wir verwarfen den Vorlauf solange, bis eine Probe des Destillats sich im Nephelometer als vollkommen halogenfrei erwies.

Chlor: Die Reindarstellung von Chlor in größeren Mengen mit den Mitteln des Laboratoriums stößt auf ernstliche Schwierigkeiten; wir waren in der glücklichen Lage, im Stahlzylinder verflüssigtes, vollkommen reines Chlor verwenden zu können, das die Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen, für unsere Zwecke in entgegenkommendster Weise durch fraktionierte Destillation gereinigt und uns zur Verfügung gestellt hatte. Es war garantiert frei von Sauerstoff und den anderen Halogenen. Obwohl sich dieses Chlor auf das sorgfältigste getrocknet zeigte, ließen wir es doch zur Sicherung gegen Feuchtigkeit durch vier mit Glaskugeln und ausgekochter konz. Schwefelsäure beschickte Glasürne und durch ein U-Rohr treten, das mit Glaskugeln und im Sauerstoff sublimiertem Phosphorpentoxyd gefüllt war.

Brom: Reinstes Brom »Kahlbaum« wurde zunächst aus einer konzentrierten Lösung von reinstem Kaliumbromid destilliert

und durch Einwirkung auf Kaliumoxalat in Brom-Ion übergeführt. Da das reinste Kaliumoxalat des Handels bei der Prüfung seiner Lösung im Nephelometer sich als halogenhaltig erwies, wurde es so oft aus Wasser umkrystallisiert, bis die salpeteraure Lösung mit Silbernitrat nicht die geringste Spur von Opalescenz zeigte. Während des Eindampfens der erhaltenen Lösung des Kaliumbromids wurden von Zeit zu Zeit durch Zusatz angesäuertes Permanganatlösung geringe Mengen Brom freigemacht, durch welches noch etwa vorhandenes Jod-Ion verdrängt werden mußte. Das auskrystallisierte Kaliumbromid wurde im Platintiegel geschmolzen, um jegliche organische Substanz, die noch zugegen sein konnte, zu zerstören. Aus diesem wohl sicher von Chlor und Jod freiem Kaliumbromid wurde durch Bichromat und Schwefelsäure das Brom in Freiheit gesetzt. Das Bichromat war nach wiederholtem Umkrystallisieren vollkommen halogenfrei, wie die nephelometrische Untersuchung zeigte. Die angewandte Menge des Bichromats war so berechnet, daß noch $\frac{1}{4}$ des Kaliumbromids unzersetzt blieb, das Brom also nochmals aus einer Lösung von reinem Kaliumbromid abdestilliert werden konnte. Schließlich wurde es mit geschmolzenem Calciumbromid getrocknet, das aus reinstem, vollkommen halogenfreiem Kalk und dem schon gereinigten Brom hergestellt worden war. Der reine Kalk stammte von der Herstellung der zum Schmelzen des Silbers verwendeten Kalkschiffchen. Diese Methode der Bromreinigung hat sich bisher, wie viele Untersuchungen der Schule T. W. Richards zeigen, als die beste erwiesen.

Silber: Das Silber reinigten wir nach zwei Methoden.

I. Käufliches Silbernitrat wurde 5-mal in der Weise umkrystallisiert, daß die konzentrierte, wäßrige Lösung mit frisch destillierter konz. Salpetersäure ausgefällt wurde. Dabei bleibt vorhandenes Kupfer schon in der ersten Mutterlauge, die jedesmal mittels der Platin-Trichterzentrifuge von dem feinkrystallinen Salz getrennt wurde. Die verdünnte Lösung des reinen Silbernitrats wurde mit Ammoniumformiat, hergestellt aus frisch destillierter Ameisensäure und destilliertem Ammoniak, reduziert. Das feinverteilte Silberpulver wurde bis zum Verschwinden der Ammoniak-Reaktion gewaschen, getrocknet und dann in Kalkschiffchen in einem Strom von elektrolytischem Wasserstoff geschmolzen. Zur Herstellung der Kalkschiffchen wurde Calciumnitrat dreimal aus Wasser umkrystallisiert, mit destilliertem Ammoniumcarbonat gefällt, das Calciumcarbonat getrocknet und in großen, unglasierten Porzellanschiffchen in trockenem Luftstrom calciniert. Hierzu diente ein innen unglasiertes Porzellanrohr von 4 cm lichter Weite, das in einer Länge von 75 cm

mit breitem Nichromband und darüber mit einer dicken Lage von dünner Asbestpappe umwickelt war. Die Rohröffnungen waren durch Gummistopfen mit eingesetzten Kupferkühlern nach Hempel verschlossen und wurden überdies noch zwecks Kühlung mit dünnen von Wasser durchflossenen Bleiröhren umwickelt. Die Porzellanschiffchen wurden, um ein Anschmelzen derselben zu verhüten, gegen das Rohr mit einer dünnen Kalkschicht isoliert. Ein kleines Glasfenster an einer rechtwinkligen Abzweigung der an die Hempel-Stopfen angeschlossenen Gaszuleitungsröhre ermöglichte die Beobachtung der im Rohrrinnern stattfindenden Vorgänge.

Der geglühte Kalk wurde im Verhältnis 3:1 mit entwässertem Calciumnitrat gut vermischt und nun wiederum in die Porzellanschiffchen eingestampft, so daß dieselben bis zum Rande angefüllt waren. In die ebene Oberfläche der Kalkfüllung wurden 4 bis 5 Vertiefungen eingedrückt und die Schiffchen neuerdings calciniert. Nach dem Abkühlen hielt die Masse so gut zusammen, daß die Schiffchen sehr oft auch nach monatelangen Unterbrechungen benutzt werden konnten, wenn sie nur im Exsiccator über ganz wasserfreiem Ätzkali aufbewahrt wurden. In die Vertiefungen wurde das Silberpulver eingefüllt und stets vier der Schiffchen auf einmal in trockenem Wasserstoff, der durch Elektrolyse von konz. Ätzkalilösung mit Nickel-Elektroden gewonnen und mit konz. Schwefelsäure und geschmolzenem Ätzkali getrocknet war, so lange erhitzt, bis das Zusammenschmelzen aller Silberhäufchen beobachtet werden konnte. Die Abkühlung erfolgte ebenfalls in Wasserstoff. Die erhaltenen Silberreguli wurden mit Salpetersäure geätzt, mit Ammoniak und Wasser gewaschen, und schließlich bei 300° im Porzellan-Trockenofen getrocknet. Aufbewahrt wurden sie in einer Petri-Schale im Exsiccator über Ätzkali.

II. Aus der Mutterlauge von der Krystallisation des Silbernitrats wurde mit reiner Salzsäure Silberchlorid gefällt, dieses mit viel Wasser durch Dekantation gewaschen, in Ammoniak gelöst und nochmals mit Salpetersäure gefällt. Das Silberchlorid wurde mit Zucker in alkalischer Lösung reduziert. Das erhaltene Silberpulver wurde zur Extraktion von noch unverändertem Chlorid mit Ammoniak mittels der Schüttelmaschine so lange digeriert, bis sich eine Probe in Salpetersäure klar löste. Sodann wurde es auf einer Unterlage aus reinstem Kalk, in ähnlicher Weise wie die Kalkschiffchen hergestellt, mit einem Gebläse, dessen Öffnungen sorgfältig gereinigt waren, zu großen Reguli zusammengeschnolzen. Diese wurden geätzt und fanden dann Verwendung als Anoden bei

der nachfolgenden elektrolytischen Reinigung, während als Elektrolyt eine salpetersaure Lösung eines der Reguli und als Kathode ein dünner Silberdraht diente. Die Spannung dieser elektrolytischen Zelle wurde stets bei 1.35 Volt gehalten. Das krystallinisch abgeschiedene Silber wurde gewaschen, getrocknet und im Wasserstoff auf Kalk geschmolzen. Es wurden in beiden Fällen Reguli von verschiedener Größe im Gewichte von wenigen Zehntelmilligramm bis zu 5 g hergestellt, so daß wir stets die kleinst mögliche Anzahl derselben für jede berechnete Silbermenge aussuchen konnten.

Stickstoff: Wir benutzten in Stahlflaschen komprimierten Stickstoff, der noch 0.5% Sauerstoff enthielt, und befreiten ihn davon, indem wir ihn über zwei auf 400° elektrisch erhitze Kupfernetz-Spiralen von je 25 cm Länge leiteten, die von Zeit zu Zeit durch Wasserstoff wieder reduziert wurden.

Wage und Gewichte.

Wir benutzten eine sehr zuverlässige Rueprecht-Wage mit Messinggehäuse, die es gestattet, die Wägungen bis auf $\frac{1}{100}$ bis $\frac{2}{100}$ mg auszuführen. Da wir mit einem Reiter von 5 mg arbeiteten und die Empfindlichkeit der Wage so eingestellt war, daß 0.05 mg einem Teilstrich der Zeigerskala entsprachen, so ließen sich beim Ablesen der Schwingungen mittels eines Vergrößerungsglases unschwer einzelne Hundertelmilligramme schätzen. Wir verwendeten einen Gewichtssatz aus Bergkrystall, der sehr gut justiert und ebenso wie die Platin-Bruchgramme nach T. W. Richards geeicht war.

Alle Wägungen wurden mit Gegengewichten ausgeführt, und wir besaßen deshalb zu allen zu wägenden Geräten, wie Wäagegläschen, Quarzröhrchen und Platintiegel Gegengewichte aus gleichem Material, in gleicher Form und Größe, sowie im Gewicht nur um einige Zehntelmilligramme leichter als das Original.

Sämtliche Wägungen wurden auf den luftleeren Raum reduziert. Zur Berechnung der Vakuum-Korrekturen benötigten wir die spez. Gew. von geschmolzenem Wismutchlorid und -bromid. Es finden sich wohl in der Literatur ältere Bestimmungen dieser beiden Konstanten, doch zogen wir es vor, eine Neubestimmung mit unserem reinen und zuverlässigen Material auszuführen. Wir benutzten hierzu das von Baxter¹⁾ für diesen Zweck angegebene Pyknometer. Es mußte natürlich genügend groß sein, um das

¹⁾ Baxter u. Hines, Am. 31, 220 [1904].

Quarzröhrchen mit dem geschmolzenen Halogenid aufnehmen zu können. Dies hatte den Nachteil, daß seine Öffnung relativ weit war, weshalb es nicht immer leicht gelang, den mit Metaphosphorsäure geschmierten Stopfen stets an die gleiche Stelle zu bringen. Als Pyknometer-Flüssigkeit verwendeten wir über Natrium destilliertes, hochsiedendes Benzin, da die Wismuthalogenide von den meisten organischen Lösungsmitteln, wie Toluol, Xylol, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrahydro-naphthalin etc. leicht angegriffen werden. Folgende Werte wurden erhalten:

Temp.	Gew. d. BiCl ₃	Gew. d. verdrängt. Benzins	spez. Gew. d. Benzins bez. a. Wasser 4°	spez. Gew. d. BiCl ₃
25°	5.73645	0.88675	0.743	4.75
25°	4.56685	0.70040	0.743	4.76
				Mittel 4.755

Mit dem Wismutbromid wurde nur eine Bestimmung ausgeführt. 4.33228 g BiBr₃ verdrängten bei 25° 0.55556 g Benzin, so daß sich sein spez. Gew. zu 5.72 ergibt.

Folgende Vakuum-Korrekturen kamen zur Anwendung:

	spec. Gew.	Vak.-Korr. f. 1 g
Quarzegewichte	2.65	—
BiCl ₃	4.76	— 0.20 mg
BiBr ₃	5.72	— 0.24 »
AgCl	5.6	— 0.24 »
AgBr	6.47	— 0.268 »
Ag	10.49	— 0.338 »

Die Apparatur und ihre Handhabung.

Die Fehler in den Ergebnissen der älteren Forscher, die durch die Analyse der Halogenverbindungen das Atomgewicht des Wismuts bestimmt haben, hatten ihre Ursache in mangelhafter Methodik, die insbesondere eine zuverlässige Herstellung und Wägung der Wismuthalogenide unmöglich machte. Der eine von uns hat vor Jahren die Bedingungen erkannt, unter welchen eine exakte Synthese und Analyse sublimierbarer Metallhalogenide ermöglicht wird und hat einen Quarzapparat und eine Versuchsanordnung geschaffen, welche diese Bedingungen zu verwirklichen gestattet. Diese besteht im wesentlichen aus einem Trockensystem für Luft, Stickstoff und Chlor, resp. Brom, sowie dem Einfüllapparat, der eine Modifikation des »bottling apparatus« von T. W. Richards darstellt.

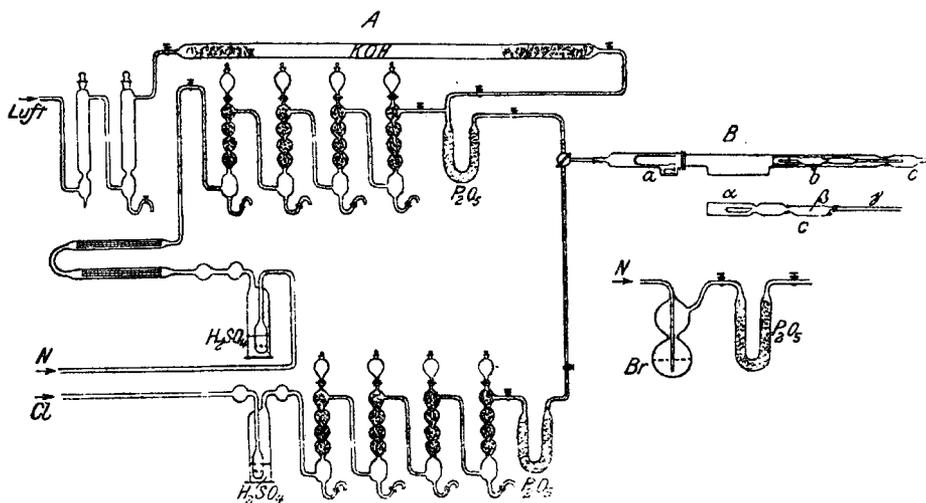
Wir geben im Nachstehenden eine Beschreibung des Apparates und seiner Handhabung und beginnen damit; an der Hand der beigegebenen Skizze die Wege zu bezeichnen, welche Luft, Stickstoff und das Halogen nehmen.

Die von einem Wasserstrahlgebläse gelieferte Luft geht in dem durch den Pfeil angedeuteten Sinne durch alkalische Permanganat-Lösung und konz. Schwefelsäure, tritt dann in ein mit gut geschmolzenem Ätzkali gefülltes Rohr von etwa 1 m Länge und schließlich in das mit im Sauerstoff sublimierten Phosphorpentoxyd beschickte U-Rohr, um dann durch den Dreiweghahn in den Einfüllapparat zu gelangen.

Der aus einer Stahlflasche entnommene Stickstoff nimmt seinen Weg durch eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure, dann durch zwei auf 400° erhitzte Röhren, die je eine Kupfernetzspirale enthalten, hierauf durch vier mit konz. Schwefelsäure beschickte Trockentürme und schließlich durch das P_2O_5 -Rohr, von wo er durch den Dreiweghahn in den Einfüllapparat gelangt.

Das Chlor passiert nacheinander eine Waschflasche und vier Türme, die mit ausgekochter Schwefelsäure beschickt sind, und ein mit resublimierten Phosphorpentoxyd gefülltes U-Rohr, das an den Dreiweghahn angeschlossen ist.

Bemerkt wird, daß alle Trockentürme mit kleinen Glaskugeln gefüllt sind, die von Zeit zu Zeit mit der konz. Schwefelsäure berieselt werden. Auch das P_2O_5 in den U-Röhren ist mit Glaskugeln vermischt, wodurch eine lockere Lagerung desselben erzielt wird.



Wie aus der Zeichnung ersichtlich, gelingt es je nach der Stellung der Hähne den Apparat mit trockener Luft, Stickstoff oder Chlor anzufüllen.

Alle Teile des beschriebenen Trockenapparates sind aneinander geschmolzen oder durch Glasschliffe verbunden; durch Einschalten von Glasfedern ist dem System die Starrheit genommen, so daß der ganze Apparat eine gewisse Beweglichkeit erhält.

Der Einfüllapparat, in der Skizze mit B bezeichnet, besteht im wesentlichen aus zwei Teilen, dem Glasteil a und dem Quarzteil b mit dem Ansatzstück c. Beide Teile passen mit breiten Flanschliffe auf einander, die, wie alle Hähne, welche mit Chlor in Berührung kommen, mit sirupöser

Metaphosphorsäure gedichtet sind. Der Glasteil dient zur Aufnahme des Wägeglasses und dessen Stopfens, wie die Figur veranschaulicht. Ähnlich dem Glasteil besitzt auch der Quarzteil eine seitliche Ausbuchtung, die 17 cm lang ist, bei einer Gesamtlänge des Quarzrohres von 50 cm und einer lichten Weite von 20 mm.

Das Quarzrohr ist bestimmt, ein dreiteiliges System von Quarzröhren aufzunehmen, die ihrerseits wie die Figur C zeigt, durch Schlitze mit einander verbunden sind. In das erste Rohr α , das in der Mitte verengt ist, wird ein Quarzschiffchen mit Wismutmetall beschickt, eingebracht; ihm schließt sich das wichtigste Quarzröhrchen β an, das vor jeder Operation im Einfüllapparat in trockenem Luftstrom ausgeglüht und in sein Wägeglas eingeschlossen wird, um sodann genauest ausgewogen zu werden. Es dient zur Aufnahme des reinen geschmolzenen Wismuthalogenids und wird mit diesem in seinem Wägeglas nach Beendigung des Versuches wieder gewogen. Die Differenz der beiden Wägungen gibt das Gewicht des Wismuthalogenids. Den Abschluß des Röhrensystems bildet das Röhrchen γ , durch welches die nicht kondensierten Halogeniddämpfe in den Vorstoß abziehen können.

Ist der ganze Apparat in der beschriebenen Weise zusammengestellt, das Gewicht des Quarzröhrchens β in seinem Wägeglas bestimmt, das Schiffchen mit ca. 4 g Wismutmetall eingeschoben, das dreiteilige Quarzröhrchensystem an die aus der Zeichnung ersichtliche Stelle gebracht und die Flanschverbindung hergestellt, so wird der Apparat zunächst mit Stickstoff gefüllt und das Quarzrohr von der Ausbauchung nach rechts ab mit drei kleinen verschieden langen elektrischen Öfen, die wir aus Quarzröhren, Nichromband und Asbestpappe gefertigt haben und die sich leicht hin und her schieben lassen, erhitzt. Bei einer Temperatur von ca. 200° wird so der ganze Apparat gut ausgetrocknet. Nun rückt man die Öfen so auseinander, daß nur der Teil des ersten inneren Quarzröhrchens frei liegt, der überdies noch von außen gekühlt wird. Dies geschieht mittels einiger Baumwollfäden, die an der betreffenden Stelle mehrere Mal um das äußere Quarzrohr gewickelt sind und ständig mit Wasser bespült werden. Das Wismuthalogenid kondensiert sich dann später an dieser Stelle in kompakter Form. Jetzt wird der erste Ofen nahe an den Baumwollfaden herangeschoben, so daß sich das Schiffchen mit dem Wismut etwa in seiner Mitte befindet, und auf Rotglut erhitzt. Gleichzeitig wird der Stickstoff-Strom etwas abgedrosselt und Chlor eingeleitet, das von Wismut zur Bildung des Chlorids verbraucht wird, welches dann vom Stickstoff-Strom in die gekühlte Vorlage getragen wird. Die Gaszufuhr muß sorgfältig reguliert sein; ist sie zu schwach, so diffundiert das Chlorid leicht nach rückwärts, ist sie zu stark, so geht viel Chlorid verloren, da es sich dann erst im Vorstoß des Apparates kondensiert. Die Quarzrohre β und γ

bleiben dabei vollkommen sauber, und nur eine kleine Menge des Chlorids sammelt sich bei normalem Verlauf des Versuches im Vorstoß. In ca. 1 Stde. ist das ganze Wismut umgesetzt, und es haben sich etwa 5—6 g Chlorid kondensiert. Nunmehr wird der letzte Ofen über C ausgeschaltet und abgestreift und das gewogene Quarzröhrchen durch Verschieben des mittleren Ofens freigelegt. Zweckmäßig wird auch diese Stelle mit dem Wollfaden gekühlt; dann wird die Stelle, wo das erste Sublimat liegt, erhitzt und dieses in das Röhrchen β destilliert. Diese zweite Destillation des Chlorids wird nun entweder in verdünntem Chlor oder reinem Stickstoff vorgenommen, und ist in einigen Minuten beendet. Alsdann wird das Chlorid dadurch zum Schmelzen gebracht, daß das ganze innere Röhrensystem mittels eines durch den Vorstoß C eingeführten Quarzstabes gegen die Ausbuchtung zu vorgeschoben wird, so daß das Röhrchen mit dem Sublimat in den heißen Ofenraum gelangt; hier schmilzt es nach wenigen Augenblicken zusammen. Sofort wird der Ofen abgestellt und abgestreift. Die Abkühlung erfolgt im Stickstoff-Strom; nach völligem Erkalten füllt man den Apparat mit trockener Luft, nimmt das Ansatzstück C weg und löst mittels eines mit Häkchen versehenen Glasstabes die Schliffverbindungen, so daß das gewogene Quarzröhrchen frei wird. Das Rohr wird in die Ausbauchung geschoben und es bleibt nur noch übrig, das Röhrchen mit dem Sublimat in sein Wägegglas zurückzuschieben und dieses zu verschließen.

Zur Herstellung des Bromids wird der Chlorapparat entfernt und an seiner Stelle mittels Schliffen eine Einrichtung zur Entwicklung von Bromdampf eingesetzt. Diese besteht im wesentlichen aus einem mit reinem Brom beschickten Rundkölbchen, das mit Gaszu- und -ableitungsrohr versehen ist. Durch Stellen der Hähne wird der Stickstoff gezwungen, den Bromkolben zu passieren und gelangt von da mit Brom beladen durch ein U-Rohr mit resublimiertem Phosphorpentoxyd zum Dreiweghahn und durch diesen in den Einfüllapparat. Im übrigen bleibt die Arbeitsweise die gleiche wie bei der Herstellung des Chlorids.

Nach Beendigung des Versuches wird das Wägegglas mittels eines geeignet gebogenen starken Platindrahtes aus dem Glasteil des Einfüllapparates herausgezogen und in den Exsiccator neben sein Gegengewicht gebracht, in welchem es neben der Wage mindestens 2 Stdn. stehen bleibt, bevor es gewogen wird. Zu erwähnen wäre noch, daß die präzis eingeschliffenen Stopfen mit einem feinen Einschnitt auf der Schlifffläche versehen waren, wodurch ein Druckausgleich zwischen dem Innenraum des Wägeglasses und

der Außenatmosphäre ermöglicht wurde. Andererseits waren die Einschnitte fein genug, um nicht eine Diffusion von Feuchtigkeit zu dem Halogenid zuzulassen, denn die Wäggläschen zeigten, nachdem einmal durch Ausbildung der Wasserhaut an ihrer Oberfläche Gleichgewicht erreicht war, keinerlei Gewichtszunahme, wenn sie noch so lange auf der Wagschale liegen blieben.

Auflösung des Wismutchlorids und -bromids.

Die Auflösung der gewogenen Wismuthalogenide konnte nur in verdünnter Salpetersäure bewirkt werden. Durch Vorversuche wurde festgestellt, daß sich zur Lösung des Chlorids am besten eine 3-n. Säure eignet, während für das Bromid schon eine 2-n. Säure genügt. Um die Gefahr einer Oxydation der Halogenwasserstoffsäuren auf ein Minimum herabzudrücken, kühlten wir die Säure mit Eis bis gegen 0° ab und nahmen die Auflösung in der Dunkelkammer bei gelbem Lichte vor. Wesentlich war auch, daß die Säure farblos und somit frei von Stickoxyden war, weshalb sie nach der Destillation stets im Dunkeln aufbewahrt wurde. Es hatte sich gezeigt, daß destillierte konz. Salpetersäure, die tagelang im Lichte gestanden und eine braungelbe Färbung angenommen hatte, nach entsprechender Verdünnung bei der ohne Kühlung im Tageslicht erfolgenden Auflösung des Wismutbromids eine partielle Zersetzung desselben unter Entwicklung von freiem Brom herbeiführte, das durch die Jod-Stärke-Reaktion nachgewiesen werden konnte, während ein Blindversuch mit der verd. Säure allein ein negatives Resultat gab.

Wir verdünnten 180 resp. 130 ccm destillierte Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) auf 1000 ccm, kühlten mit Eis und füllten davon 900 ccm in einen 3 Liter fassenden Erlenmeyer-Kolben mit präzise eingeschliffenem Stopfen und ließen jetzt das Quarzröhrchen mit dem Halogenid längs der Kolbenwand aus dem Wägglas in die Säure gleiten. Dabei trat niemals auch nur die leiseste Spur einer Nebelbildung auf. Der Kolben wurde sofort mit einem Becherglas zugedeckt und unter gleichmäßigem Schwenken der Flüssigkeit das Halogenid in Lösung gebracht, was nach etwa 1/2 Stde. der Fall war. Nach vollendeter Auflösung wurde der Gasraum im Kolben mittels Jod-Stärke-Papier auf freies Halogen untersucht. Bei Einhaltung der beschriebenen Arbeitsweise blieb diese Reaktion stets negativ. Wir konnten also wohl annehmen, daß die Wismuthalogenide gegen die gewählte Säurekonzentration beständig sind.

Das leere Quarzröhrchen wurde mittels eines gebogenen Platindrahtes herausgezogen und mit den restlichen 100 ccm 3- resp.

2-n. Säure, die auf 300 ccm verdünnt wurden, ausgewaschen. Dabei sei bemerkt, daß das Quarzröhrchen während der Sublimation niemals angegriffen wurde und sein Gewicht von einer Bestimmung zur anderen höchstens um einige $\frac{1}{100}$ mg veränderte. Natürlich wurde auch das Wägglas genügend ausgespült. Die Lösung wurde dadurch auf etwa 1200—1300 ccm verdünnt, wobei sie vollkommen klar blieb. Die Untersuchung derselben im Ultramikroskop zeigte, daß keine kolloidale Suspension vorlag. Diese Konstatierung erschien uns deshalb wichtig, weil das zur gravimetrischen Bestimmung mit überschüssigem Silber gefällte Silberhalogenid als Kolloid positiv geladen sein muß und deshalb ein etwa in kolloidaler Lösung befindliches negativ geladenes basisches Wismutsalz ausfällen müßte.

Fällung und Filtration.

Zur gravimetrischen Bestimmung des Verhältnisses $\text{BiCl}_3 : 3\text{AgCl}$ wurde das benötigte Silber unter Zurechnung eines Überschusses von 0.1 g pro 1000 ccm der Lösung ausgewogen und in 50 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1.2 in einem 11 fassenden Erlenmeyer-Kolben mit eingeschlifffem 4-Kugel-Rohr unter gelindem Erwärmen auf elektrischer Heizplatte gelöst. Nach der Vertreibung der gelösten Stickoxyde wurde auf 750 ccm verdünnt. Die Fällung mittels dieser Silberlösung erfolgte im Dunkelzimmer. Das Gesamtvolumen der Fällungslösung wurde auf etwa 2500 ccm gebracht. Der verschlossene Kolben wurde nun 15 Min. intensiv geschüttelt und blieb dann über Nacht stehen. Am nächsten Morgen erschien die Lösung über dem Niederschlag zumeist schon ganz klar; trotzdem wurde aber im Laufe des Tages zu wiederholten Malen gut durchgeschüttelt, worauf dann 48 Stdn. nach der Fällung die Lösung vollkommen klar und zur Filtration bereit war. Wir verwendeten hierzu Platin-Neubauer-Tiegel mit breitem Rand. Der Niederschlag wurde im Kolben durch 10-malige Dekantation mit sehr verdünnter eisgekühlter Salpetersäure (5:1000 ccm Wasser) gewaschen und dann erst in den Tiegel gespült. Der filtrierte Silberniederschlag wurde mindestens 14 Stdn. im Porzellantrockenofen bei 300° getrocknet. In einzelnen Fällen wurde er nach der Wägung zum Zwecke der Kontrolle im Porzellantiegel geschmolzen, wobei sich, wenn überhaupt, nur ein minimaler Gewichtsverlust von wenigen $\frac{1}{100}$ mg ergab. Das geschmolzene Silberchlorid war vollkommen klar und durchsichtig, ein Beweis für seine Reinheit.

Die Menge des im Waschwasser gelösten Chlorsilbers wurde mit Hilfe des Nephelometers durch Vergleich mit Standardlösungen ermittelt. Hiezu wurde der entleerte Fällungskolben zunächst mit 15 ccm destillierter konz. Ammoniaklösung gut ausgespült, um zurückgebliebene Spuren von Chlorsilber zu lösen, dann wurde das Waschwasser abgemessen, mit 10 ccm einer Silberlösung 10 : 1000 ccm versetzt und zu dem Ammoniak in den Fällungskolben gegossen. Die durch überschüssiges Silber erzeugte Fällung von Chlorsilber verschwand dabei sofort, während sich anderseits allmählich etwas Wismuthydroxyd abschied. Zur Bereitung der Vergleichslösung versetzten wir 1000 ccm reinsten Wassers mit 1 ccm einer Silberlösung 0.1 : 1000 ccm, entsprechend 0.1 mg Ag, und 1 ccm einer äquivalenten Kaliumchloridlösung, fügten 1—2 ccm Silberlösung 10 : 1000 hinzu und lösten die erzeugte Chlorsilberfällung mit 15 ccm konz. Ammoniak. Gleiche Mengen der Vergleichslösung und des Waschwassers wurden, nachdem sie mit reiner Salpetersäure angesäuert worden waren, im Nephelometer verglichen. Die Lösungen mußten ca. 2 Stunden stehen, bevor Gleichgewicht erreicht worden war. Je nach dem Ausfall des nephelometrischen Vergleiches wurden neue Vergleichslösungen von höherer und geringerer Konzentration hergestellt, bis Übereinstimmung mit dem Waschwasser erzielt war. Aus der bekannten Konzentration der Vergleichslösung und dem Volumen des Waschwassers ließ sich die Menge des in demselben gelösten Chlorsilbers berechnen, die dann zu dem Gewicht des im Platintiegel gewogenen Niederschlages hinzuaddiert wurde.

Zur Fällung der Bromidlösung wurde ein geringerer Überschuß von Silber verwendet, nämlich nur 0.03 g pro 1000 ccm. Auch gestaltete sich die Filtration des Silberbromids etwas einfacher, da wegen seiner geringeren Löslichkeit das Waschwasser nicht gekühlt zu werden brauchte und es überflüssig erschien, jedesmal die Menge des im Waschwasser gelösten Bromsilbers nephelometrisch zu bestimmen. Wir begnügten uns auf Grund der Ergebnisse früherer Untersuchungen mit einer Durchschnitts-Korrektur von 0.13 mg AgBr, die für jede Analyse in Anrechnung gebracht wurde.

Titration.

Nachdem durch die im vorgehenden Abschnitt beschriebene, rein gravimetrische Methode das gesuchte Atomgewicht innerhalb enger Grenzen festgelegt war, wurde es noch schärfer erfaßt durch die genaue Ermittlung der Verhältnisse $\text{BiCl}_3 : 3\text{Ag}$ und $\text{BiBr}_3 : 3\text{Ag}$ mittels gravimetrischer Titration unter Zuhilfenahme des Nephelometers. Zu diesem Zwecke wurde die Menge Silber berechnet, die notwendig war, um in der Lösung des gewogenen Wismuthalogenids das Halogen-Ion zu fällen, wobei das nach der ersten Methode ermittelte Atomgewicht des Wismuts in Rechnung ge-

stellt wurde. Die so berechnete Silbermenge wurde genauest mit Quarzgewichten durch Substitution ausgewogen, wobei besonders darauf geachtet wurde, daß möglichst wenig Reguli zur Verwendung kamen, was durch richtige Auswahl zu erzielen war. Es gelang uns, von ganz wenigen Fällen abgesehen, stets das gewollte Gewicht bis auf wenige $\frac{1}{100}$ mg auf die Wage zu bringen, da wir einen genügend großen Vorrat ganz kleiner Silberkügelchen zur Verfügung hatten. Niemals wich die gewogene Silbermenge von der berechneten um mehr als 0.1—0.15 mg ab.

Die Silberreguli wurden, wie oben beschrieben, im Erlenmeyer-Kolben mit eingeschliffenem Kugelrohr gelöst und die Fällung quantitativ durchgeführt. Im Laufe der Untersuchung überzeugten wir uns davon, daß die von uns befolgte Arbeitsweise es tatsächlich gestattete, die Silberlösung quantitativ in den Fällungskolben zu bringen, indem wir nephelometrisch feststellten, daß in dem Silberkolben nach dem Auswaschen keine Spur Silber zurückgeblieben war.

Nach vollendeter Fällung wurde der verschlossene Kolben 15 Min. geschüttelt und dann über Nacht stehen gelassen. Handelte es sich um Fällungen von Chlorsilber, so wurden die Fällungskolben am nächsten Tage in Eis gepackt und darin zunächst 24 Stdn. stehen gelassen. Dann wurden sie wieder intensiv geschüttelt und neuerdings eingekühlt. Nach weiteren 24 Stdn. wurden die ersten Proben für die nephelometrische Untersuchung entnommen. Es gelingt so, die Konzentration des Silberchlorids auf ein Minimum herabzudrücken, was für die Genauigkeit der Bestimmung sehr wertvoll ist, da die Erkennung kleiner Trübungsunterschiede um so leichter fällt, je geringer die Trübung an und für sich ist.

Von der klaren Lösung wurden, so lange sie noch im Eis stand, je 25 ccm in 2 Reagensgläser gebracht, deren Boden mit Asphaltlack überzogen war. Zu der einen Probe wurde 1 ccm einer Silberlösung 1:1000 ccm und zu der anderen 1 ccm einer äquivalenten Kaliumchlorid-Lösung gefügt und mit Glasrührern die Lösungen gut durchgerührt. Die Erfahrung zeigt, daß die Fällung des gelösten Chlorsilbers rascher durch Ag-Ion als durch das Cl-Ion erfolgt, weshalb erst nach Erreichung des Gleichgewichtes, d. h. nach etwa 2-stündigem Stehen, der nephelometrische Vergleich vorgenommen werden konnte. Zeigte es sich dabei, daß das eine Ion in der Fällungslösung im Überschusse vorhanden war, so wurde eine gemessene Menge des entgegengesetzten Ions aus einer Standardlösung 0.1:1000 zugefügt, der Fällungskolben gut durchgeschüttelt

telt und neuerdings eingekühlt, bevor eine zweite Probe entnommen wurde. Bei den Analysen unserer Endserien, für welche als Grundlage zur Berechnung des benötigten Silbers schon ein sehr genaues Atomgewicht des Wismuts zur Verfügung stand, setzten wir kaum jemals mehr als 0.1—0.2 mg Ag- resp. die äquivalente Menge Chlor-Ion hinzu. Daher fielen diese Analysen auch besonders genau aus. Wenn nun auch schon die erste Nephelometerprobe das Ende der Reaktion anzeigte, also ergab, daß die Fällung vollständig erfolgt und keines der Ionen im Überschuß vorhanden war, so ließen wir den Kolben doch noch für zwei weitere Tage im Eis, entnahmen täglich frische Proben und überzeugten uns schließlich, daß ein Zusatz von 0.1 mg Ag tatsächlich als Überschuß deutlich zu erkennen war. Wenn hingegen die Nephelometer-Probe den Überschuß des einen Ions anzeigte, so titrierten wir mit dem entgegengesetzten Ion so lange zurück, bis der Endpunkt auch von der anderen Seite scharf bestimmt werden konnte. Bei der von uns erlangten Übung gelang es ohne Schwierigkeit, den Endpunkt bis auf einige $\frac{1}{100}$ mg Ag sicher zu erfassen. Sechs von den Chlorid-Titrationen der Endserie blieben nach Beendigung der Titration sechs Wochen in der Dunkelkammer stehen, wurden dann neuerdings eingekühlt und wieder im Nephelometer untersucht. Der Endpunkt hatte sich in keinem Falle verändert.

Die Titration der Bromidlösung erfolgte in gleicher Weise, nur unterblieb diesmal die Eiskühlung.

Wir betrachten die Resultate der Titrationen als ausschlaggebend und messen dieser Methode höheres Gewicht bei, als der rein gravimetrischen, da sie weniger Fehlerquellen aufweist als diese.

Nach Beendigung der Titration wurde in den meisten Fällen zu der klaren Lösung ein Überschuß von Silber zugefügt und zwar 0.1 g für Chlorid und 0.05 g für Bromid pro 1000 ccm der Lösung. Hierdurch wurde das in Lösung befindliche Chlor- resp. Bromsilber ausgefällt und nunmehr nach vollständiger Klärung durch Filtration und Wägung des Silberhalogenids die Analyse auf rein gravimetrischem Wege zu Ende geführt. Es wurden so für ein und dieselbe Analysenprobe zwei unabhängige Resultate erhalten, die sich gegenseitig kontrollieren.

Resultate.

In den folgenden Tabellen haben wir alle ausgeführten Analysen zusammengestellt:

Zu den Analysen der vorläufigen Serien I. und II. wurde mittels Silberkühlers destilliertes Wasser verwendet, das, wie wir erst nach dem Erscheinen unserer ersten Mitteilung fanden, stets etwas Silber gelöst enthielt. Da die nephelometrische Untersuchung dieses Wassers einen durchschnittlichen Gehalt von 0.2 mg Ag pro 1000 ccm ergab, und andererseits das von uns für die einzelnen Analysen verwendete Wasservolumen stets ca. 2500 ccm betrug, haben wir nachträglich dem Silbergehalt des Wassers in der Weise Rechnung getragen, daß wir an dem Gewicht des für jede Titration abgewogenen Silbers eine konstante Korrektur von $\frac{1}{2}$ 0.5 mg anbrachten. Wir geben deshalb in den Tabellen der vorläufigen Analysen der Serien I und II sowohl das tatsächlich abgewogene, wie auch das korrigierte Gewicht des Silbers. Wir sind uns bewußt, daß diese Analysen nicht auf die höchste Genauigkeit Anspruch erheben können, da ja die konstante Korrektur von 0.5 mg Ag pro 2500 ccm Wasser nur einen Durchschnittswert darstellt, während der Silbergehalt tatsächlich Schwankungen aufwies. Gegen die gravimetrischen Bestimmungen dieser Serien ist nichts einzuwenden.

Für die definitiven Analysen der Serien III und IV kam nur Wasser zur Verwendung, das mittels Zinnkühlers destilliert worden war.

Vorversuche.

Verhältnis $\text{BiCl}_3 : 3 \text{AgCl}$ Ag = 107.88; Cl = 35.457.

Nr. d. Anal.	Präparat	Gew. d. BiCl_3 i. Vak.	Gew. d. AgCl i. Vak.	$\text{BiCl}_3 : 3 \text{AgCl}$	At.-Gew. v. Bi
1	I	4.85142	6.61496	0.733401	209.00
2	I	3.48631	4.75395	0.733350	208.98
3	I	5.49138	7.48790	0.733367	208.99
4	I	3.81900	5.20711	0.733420	209.01
5	I	3.77786	5.15091	0.733435	209.01
		21.42597	29.21483	0.733395	209.00

Die Analysen dieser Versuchsreihe stellten Vorversuche dar, die zum Studium der Methode und zu einer approximativen Bestimmung des gesuchten Atomgewichtes dienten, das dann bei der Berechnung der für die Titrationsen auszuwägenden Silbermenge als Basis benutzt wurde. Als Mittel dieser fünf Bestimmungen ergab sich das Atomgewicht des Wismuts $\text{Bi} = 209.00$.

I. Serie.

Verhältnis $\text{BiCl}_3 : 3 \text{Ag}$

Nr. d. Anal.	Präp.	BiCl_3 i. Vak.	Agunkorr. i. Vak.	Agkorr. i. Vak.	$\text{BiCl}_3 : 3\text{Ag}$	At.-Gew. v. Bi
6	I	3.29894	3.38522	3.38572	0.974369	208.97
7	I	3.54331	3.63591	3.63644	0.974390	208.98
8	I	4.74125	4.86523	4.86573	0.974117	208.99
9	I	2.64020	2.70934	2.70981	0.974301	208.95
10	I	4.49476	4.61203	4.61253	0.974167	209.01
11	I	5.19912	5.33506	5.33556	0.974428	208.99
15	II	4.99471	5.12542	5.12592	0.974402	208.99
16	II	5.29284	5.43129	5.43179	0.974449	208.99
17	II	4.62983	4.75076	4.75126	0.974442	209.00
18	II	5.67213	5.82053	5.82103	0.974420	208.99
19	V	5.69160	5.84367	5.84417	0.974407	208.99
20	V	5.96312	6.11923	6.11973	0.974409	208.99
22	IVa	6.24051	6.40379	6.40429	0.974431	208.99
23	II	6.30709	6.47219	6.47269	0.974416	208.99
25	VI	4.46068	4.57759	4.57809	0.974354	208.97
		73.17312	75.08729	75.09479	0.974406	208.99

Verhältnis $\text{BiCl}_3 : \text{AgCl}$

Nr. d. Anal.	Präp.	BiCl_3 i. Vak.	AgCl i. Vak.	$\text{BiCl}_3 : 3 \text{AgCl}$	At.-Gew. v. Bi
6a	I	3.29894	4.49789	0.733412	209.02
7a	I	3.54331	4.83067	0.733503	209.01
8a	I	4.74125	6.46455	0.733423	209.01
9a	I	2.64020	3.59956	0.733479	209.03
10a	I	4.49476	6.12811	0.733430	209.01
11a	I	5.19912	7.08896	0.733411	209.00
12	I	4.36220	5.94742	0.733461	209.03
13	I	4.42249	6.02960	0.733463	209.03
11	III	4.82566	6.57976	0.733408	209.00
15a	II	4.99471	6.80969	0.733471	209.03
16a	II	5.29284	7.21652	0.733434	209.01
17a	II	4.62983	6.31252	0.733436	209.02
18a	II	5.67213	7.73383	0.733418	209.01
19a	V	5.69160	7.76479	0.733388	208.99
20a	V	5.96312	8.13087	0.733393	209.00
21	IV	5.57877	7.60652	0.733419	209.01
22a	IVa	6.24051	8.50911	0.733395	209.00
23a	II	6.30709	8.60003	0.733380	208.99
24	VI	5.88272	8.02168	0.733352	208.98
25a	VI	4.46068	6.08213	0.733407	209.00
		98.24496	133.95441	0.733426	209.01

I. Serie: 15 Bestimmungen des Verhältnisses Wismutchlorid zu Silber gaben als Mittelwert das Atomgewicht $\text{Bi} = 208.99$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von 0.008. Insgesamt verbrauchten 73.17312 g BiCl_3 zur Fällung des Chlor-Ions 75.09479 g Ag (korr.), woraus sich das Verhältnis $\text{BiCl}_3 : 3 \text{Ag} = 0.97441$ und das Atomgewicht $\text{Bi} = 208.99$ berechnet.

Als Mittel von 20 Bestimmungen des Verhältnisses Wismutchlorid zu Silberchlorid ergibt sich der Atomgewichtswert $\text{Bi} = 209.01$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von ± 0.012 .

Es gaben 98.24496 g BiCl_3 bei der Fällung mit Silber-Ion 133.95411 g AgCl. Aus diesen Zahlen berechnet sich das Verhältnis $\text{BiCl}_3 : 3 \text{AgCl} = 0.733421$ und das Atomgewicht $\text{Bi} = 209.01$.

$$P_1 : P_2^1) = 1 : 2.4. \quad \Delta = 4 : 10.000; \quad \Delta_2 = 1 : 10.000; \quad \Delta_3 = 0.3 : 10.000.$$

II. Serie

Verhältnis $\text{BiBr}_3 : 3 \text{Ag}$

Nr. d. Anal.	BiBr_3 i. Vak.	Ag unkor. i. Vak.	Ag korr. i. Vak.	$\text{BiBr}_3 : 3 \text{Ag}$	At.-Gew. v. Bi
5	5.60993	4.04558	4.04608	1.386512	208.98
6	4.31679	3.11295	3.11345	1.386497	208.98
7	6.08198	4.38595	4.38645	1.386538	208.99
8	5.79839	4.18139	4.18189	1.386547	208.99
10	5.57802	4.02243	4.02293	1.386556	209.00
11	6.12608	4.41769	4.41819	1.386558	209.00
12	5.94212	4.28492	4.28542	1.386589	209.01
13	5.36148	3.86613	3.86663	1.386603	209.01
14	5.44985	3.92999	3.93049	1.386557	209.00
15	5.02784	3.62556	3.62606	1.386584	209.01
16	5.05097	3.64221	3.64271	1.386596	209.01
17	3.91823	2.82555	2.82605	1.386469	208.97
19	6.40360	4.61779	4.61829	1.386574	209.00
	70.66428	50.95814	50.96464	1.386552	209.00

¹⁾ Wir bezeichnen hier und in der Folge mit $P_1 : P_2$ das extreme Verhältnis der angewandten Substanzmengen, mit Δ die maximale Abweichung der Einzelresultate, mit Δ_2 den mittleren Fehler der Einzelbestimmungen und mit Δ_3 den mittleren Fehler des gefundenen Mittelwertes.

Verhältnis $\text{BiBr}_3:3 \text{AgBr}$

Nr. d. Anal.	BiBr_3 i. Vak.	AgBr i. Vak.	$\text{BiBr}_3:3 \text{AgBr}$	At.-Gew. v. Bi
1	7.29339	9.15727	0.796458	208.97
2	5.39630	6.77528	0.796468	208.97
3	3.70766	4.65512	0.796469	208.97
5a	5.60993	7.04331	0.796490	208.99
6a	4.31679	5.41993	0.796466	208.97
7a	6.08198	7.63592	0.796496	208.99
8a	5.79839	7.27982	0.796501	208.99
9	5.49745	6.90203	0.796498	208.99
12a	5.94212	7.46066	0.796460	208.97
13a	5.36148	6.73168	0.796454	208.97
15a	5.02784	6.31276	0.796457	208.97
17a	3.91823	4.91968	0.796440	208.96
18	4.90320	6.15616	0.796470	208.97
19a	6.40360	8.03956	0.796511	209.00
	75.25836	94.48918	0.796474	208.98

II. Serie: 13 Bestimmungen des Verhältnisses Wismutbromid zu Silber ergaben als Mittel das Atomgewicht des Wismuts zu $\text{Bi} = 209.00$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von ± 0.01 .

Es verbrauchten 70.66428 g BiBr_3 zur Fällung des Brom-Ions 50.96464 g Ag. Aus diesen Zahlen berechnet sich das Verhältnis $\text{BiBr}_3:3 \text{Ag} = 1.386535$ und das Atomgewicht $\text{Bi} = 209.00$.

Ferner gaben 14 Bestimmungen des Verhältnisses Wismutbromid zu Silberbromid als Mittelwert für das Atomgewicht des Wismuts $\text{Bi} = 208.98$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von ± 0.011 .

Insgesamt gaben 75.25836 g BiBr_3 , mit Silber-Ion gefällt, 94.48918 g AgBr , woraus sich das Verhältnis $\text{BiBr}_3:3 \text{AgBr} = 0.796476$ und das Atomgewicht zu $\text{Bi} = 208.98$ berechnet.

Die Bestimmungen der Verhältnisse Wismutchlorid resp. -bromid zu Silber dieser und der vorgehenden Serie sind leider mit einer kleinen Unsicherheit behaftet wegen der konstanten Korrektur für das im verwendeten Wasser enthaltene Silber. Bei Vernachlässigung dieser notwendigen Korrektur geben 15 Bestimmungen der I. Serie aus dem Verhältnis $\text{BiCl}_3:3 \text{Ag}$ das Atomgewicht $\text{Bi} = 209.02$ und 13 Bestimmungen der II. Serie aus dem Verhältnis $\text{BiBr}_3:3 \text{Ag}$ den Wert $\text{Bi} = 209.05$. Die Abweichung von den korrigierten Werten beträgt demnach im ersten Fall 0.02 und im zweiten 0.05 Einheiten des Atomgewichtes. Da die angewandte konstante Korrektur von 0.5 mg Ag für jede Bestimmung als Mittel-

wert natürlich etwas ungenau ist, andererseits aber zwischen den extremen Werten 0.3 und 0.65 mg Ag liegen muß, kann die Unsicherheit der korrigierten Werte nicht mehr als höchstens 2 Einheiten der zweiten Dezimale des Atomgewichtes betragen.

$$P_1 : P_2 = 1 : 1.85. \quad \Delta = 2.5 : 10.000; \quad \Delta_1 = 0.8 : 10.000; \quad \Delta_2 = 0.3 : 10.000$$

III. Serie.

Verhältnis $\text{BiCl}_3 : 3 \text{ Ag}$

Nr. d. Anal.	BiCl_3 i. Vak.	Ag i. Vak.	$\text{BiCl}_3 : 3 \text{ Ag}$	At.-Gew. v. Bi
1	5.92659	6.08198	0.974451	209.00
2	5.67415	5.82301	0.974436	209.00
3	5.67569	5.82448	0.974454	209.00
4	6.01087	6.16839	0.974467	209.00
5	3.99300	4.09773	0.974441	209.00
6	6.69026	6.86567	0.974451	209.00
7	6.06332	6.22248	0.974421	208.99
8	6.26505	6.42952	0.974419	208.99
9	4.82012	4.94648	0.974454	209.00
10	6.44339	6.61235	0.974448	209.00
11	6.04882	6.20743	0.974418	209.00
12	1.77359	1.82015	0.974419	208.99
<hr/>				
	65.38485	67.09967	0.974442	209.00

Nr. d. Anal.	BiCl_3 i. Vak.	AgCl i. Vak.	$\text{BiCl}_3 : 3 \text{ AgCl}$	At.-Gew. v. Bi
1a	5.92659	8.08075	0.733429	209.01
2a	5.67415	7.73633	0.733442	209.02
3a	5.67569	7.73886	0.733401	209.00
4a	6.01087	8.19606	0.733385	208.99
5a	3.99300	5.44469	0.733375	208.99
6a	6.69026	9.12219	0.733405	209.00
7a	6.06332	8.26735	0.733405	209.00
8a	6.26505	8.54321	0.733337	208.97
9a	4.82012	6.57250	0.733376	208.99
11a	6.04882	8.24779	0.733387	208.99
12a	1.77359	2.41846	0.733355	208.98
13	6.42838	8.76453	0.733454	209.02
14	3.58931	4.89385	0.733432	209.01
15	4.91588	6.70282	0.733404	209.00
16	5.70608	7.78038	0.733393	209.00
<hr/>				
	79.58111	108.50977	0.733399	209.00

III. Serie: 12 Bestimmungen des Verhältnisses Wismutchlorid zu Silber ergaben als Mittelwert für das Atomgewicht des Wismuts $\text{Bi} = 209.00$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von ± 0.003 .

In Summa verbrauchten 65.38485 g BiCl_3 zur Fällung 67.09967 g Silber, woraus sich das Verhältnis $\text{BiCl}_3:3\text{Ag} = 0.974444$ und das Atomgewicht zu $\text{Bi} = 209.00$ berechnet.

15 Einzelbestimmungen des Verhältnisses Wismutchlorid zu Silberchlorid ergaben als Mittelwert für das Atomgewicht $\text{Bi} = 209.00$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von ± 0.01 .

Es gaben insgesamt 79.58111 g BiCl_3 bei der Fällung mit Silber 108.50977 g AgCl . Aus diesen Zahlen berechnet sich das Verhältnis $\text{BiCl}_3:3\text{AgCl} = 0.733400$ und das Atomgewicht zu $\text{Bi} = 209.00$.

$$P_1:P_2 = 1:3.7; \quad \lambda = 2.5:10.000; \quad \lambda_2 = 0.5:10.000; \quad \lambda_3 = 0.2:10.000$$

IV. Serie.

Verhältnis $\text{BiBr}_3:3\text{Ag}$

Nr. d. Anal.	BiBr_3 i. Vak.	Ag i. Vak.	$\text{BiBr}_3:3\text{Ag}$	At.-Gew. v. Bi
1	7.64984	5.51723	1.386536	208.99
2	5.73427	4.13564	1.386549	209.00
3	6.74400	4.86378	1.386575	209.00
4	5.69756	4.10915	1.386554	209.00
5	3.11177	2.24420	1.386546	208.99
6	5.91488	4.26588	1.386555	209.00
7	7.07209	5.10050	1.386521	208.99
8	3.91069	2.82047	1.386538	208.99
9	4.59461	3.31368	1.386558	209.00
10	7.07280	5.10087	1.386587	209.00
	57.50251	41.47140	1.386552	209.00

Verhältnis $\text{BiBr}_3:3\text{AgBr}$

Nr. d. Anal.	BiBr_3 i. Vak.	AgBr i. Vak.	$\text{BiBr}_3:3\text{AgBr}$	At.-Gew. v. Bi
3a	6.74400	8.46713	0.796491	208.99
4a	5.69756	7.15302	0.796525	209.01
5a	3.11177	3.90698	0.796464	208.97
11	5.35474	6.72284	0.796500	208.99
	20.90807	26.24997	0.796495	208.99

IV. Serie: 10 Bestimmungen des Verhältnisses Wismutbromid zu Silber gaben als Mittel für das Atomgewicht $\text{Bi} = 209.00$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von ± 0.005 .

Dabei verbrauchten 57.50251 g BiBr_3 zur Fällung 41.47140 g Ag , woraus sich das Verhältnis $\text{BiBr}_3:3\text{Ag} = 1.386558$ und das Atomgewicht $\text{Bi} = 209.00$ berechnet.

4 Bestimmungen des Verhältnisses Wismutbromid zu Silberbromid gaben als Mittel das Atomgewicht $\text{Bi} = 208.99$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von ± 0.01 .

Es gaben 20.90807 g BiBr_3 bei der Fällung mit Silber-Ion
26.24997 g AgBr , woraus sich das Verhältnis $\text{BiBr}_3:3\text{AgBr} =$
0.796499 und das Atomgewicht $\text{Bi} = 208.99$ berechnet.

$P_1:P_2 = 1:2.45$; $J = 2:10.000$; $J_2 = 0.5:10.000$; $J_3 = 0.27:10.000$

Diskussion der Resultate.

Wir haben insgesamt je zwei Serien von Analysen des Wismutchlorids und des Wismutbromids ausgeführt. In jeder Serie wurde das Atomgewicht nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt, so daß sich im ganzen acht unabhängige Mittelwerte für dasselbe ergeben, die wir in der folgenden Übersicht zusammengestellt haben.

I. Serie	$\text{BiCl}_3:3\text{Ag}$	208.99
	$\text{BiCl}_3:3\text{AgCl}$	209.00
II. Serie	$\text{BiBr}_3:3\text{Ag}$	209.00
	$\text{BiBr}_3:3\text{AgBr}$	208.98
III. Serie	$\text{BiCl}_3:3\text{Ag}$	209.00
	$\text{BiCl}_3:3\text{AgCl}$	209.00
IV. Serie	$\text{BiBr}_3:3\text{Ag}$	209.00
	$\text{BiBr}_3:3\text{AgBr}$	208.99
	Mittel	208.996

Als Gesamtmittel dieser acht Werte finden wir für das Atomgewicht des Wismuts $\text{Bi} = 208.996$. Die Bestimmungen der Verhältnisse Wismutchlorid resp. Wismutbromid zu Silber der Serien I und II leiden, wie schon erwähnt, unter der kleinen Unsicherheit infolge der notwendigen Korrektur für die verbrauchte Silbermenge. Lassen wir diese beiden Werte beiseite, so finden wir als Mittel aus den Resultaten der übrigen 6 Analysenreihen $\text{Bi} = 208.997$ oder abgerundet 209.00.

Als die besten und zuverlässigsten aller unserer Analysen betrachten wir die Titrations der Serien III und IV. Es liegen da 22 Bestimmungen vor, in welchen die maximale Differenz der Einzelwerte 0.5:10000 beträgt.

Zusammenfassung.

Es wurde eine Methode zur Darstellung und exakten Analyse von Wismutchlorid und Wismutbromid ausgearbeitet.

Die Analyse dieser Wismuthalogenide wurde nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt und gab als Mittel für das Atomgewicht den Wert

$\text{Bi} = 209.00$,

wenn als Basis das Atomgewicht des Silbers zu 107.88 angenommen wird. Diesen Wert betrachten wir als das derzeit wahrscheinlichste Atomgewicht des Wismuts. Er ist um eine Einheit höher als der bisher international angenommene.