Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Klasse

der

Bayerischen Akademie der Wissenschaften

zu München

1920. Heft I

Januar- bis Märzsitzung

München 1920
Verlag der Bayerischen Akademie der Wissenschaften
in Kommission des G. Franz'schen Verlags (J. Roth)

KGL. PREUSS. AKADEMIE D. WISS.

Revision des Atomgewichtes des Wismuths. Analyse des Wismuthchlorids.

Von **O. Hönigschmid** und **L. Birckenbach.**

Vorgelegt in der Sitzung am 6. März 1920.

Der heute giltige internationale Wert für das Atomgewicht des Wismuths beträgt Bi = 208,0. Er basiert auf den Resultaten der Bestimmungen dieser Konstante, die in der zweiten Hälfte des vorigen und im Anfange dieses Jahrhunderts von Schneider[1]), Marignac[2]) sowie Gutbier[3]) und seinen Schülern ausgeführt wurden und die alle in vorzüglicher Übereinstimmung zu dem angegebenen Werte führten. Nur A. T. Classen[4]) hatte eine höhere Zahl gefunden, nämlich Bi = 208,9, die aber keine weitere Beachtung fand. Das Atomgewicht des Wismuths schien so sicher gestellt, daß B. Brauner in seiner kritischen Besprechung der Bestimmungen dieses Atomgewichtes nur eine Unsicherheit von höchstens einigen Einheiten der ersten Dezimale für möglich erklärt.

Wir haben eine Revision dieses Atomgewichtes vorgenommen, um eine Methode auszuarbeiten, die es gestattet in zuverlässiger Weise und mit höchst erreichbarer Genauigkeit diese Konstante zu bestimmen, da es möglicherweise ein in wägbarer

---

[1]) Schneider, Pogg. Anal. **82**, 303 (1851); Journ. f. prakt. Ch. **50**, 461 (1894).

[2]) Marignac, Oeuvres Complètes, II, 713 (1883).

[3]) Gutbier, Journ. f. prakt. Ch. **77**, 457 (1908), **78**, 409 (1908), **78**, 421 (1908).

[4]) Classen, Ber. **23**, 938 (1890).

Menge faßbares Isotop des Wismuths gibt, das beim radioaktiven Zerfall des Thoriums entsteht und welches ein Atomgewicht von 208,1 haben müßte. Die bisher beim Wismuth angewandten Atomgewichts-Bestimmungsmethoden würden es nicht gestatten, kleine, vielleicht nur eine Einheit der ersten Dezimale betragende Unterschiede im Atomgewicht festzustellen, da die Analysenserien all der genannten Forscher Differenzen aufweisen, die mehrere Einheiten der ersten Dezimale betragen.

Wir wählten die Analyse des Chlorids und Bromids des Wismuths, da diese Methode jedenfalls eine viel größere Genauigkeit garantiert, als die anderen bisher hiezu angewandten Bestimmungsmethoden.

Über die bis heute bei der Analyse des Chlorids erzielten Ergebnisse soll im nachstehenden kurz berichtet werden.

Als Ausgangsmaterial diente metallisches Wismuth, das nach den kombinierten Methoden von Schneider und Mylius gereinigt worden war. Das Chlorid wurde durch Erhitzen des Metalls in reinem, trockenen Chlorstrom dargestellt und zwar in dem von dem einen von uns konstruierten und bereits früher beschriebenen Quarzapparate, der es ermöglicht, das für jede einzelne Analyse benötigte Chlorid in absolut trockenem Chlorstrom darzustellen, es nochmals in trockenem Stickstoff in ein gewogenes Quarzröhrchen zu sublimieren, darin zu schmelzen und es schließlich in trockenem Luftstrom, ohne es an die Außenluft zu bringen, in ein Wägeglas einzuschließen, in dem es zuverlässig gewogen werden kann.

Das Chlorid wurde in 1000 cc ca. 3 n-Salpetersäure gelöst und das Chlorion mit einer verdünnten Silbernitratlösung gefällt, wodurch das Volumen der Lösung auf ca. 2500 cc gebracht wurde, so daß sich das gefällte Silberchlorid schließlich in einer ca. 1,25 n-Salpetersäurelösung befand.

Es wurde sowohl das Verhältnis $Bi\,Cl_3 : 3\,Ag\,Cl$ auf gravimetrischem Wege, wie auch das Verhältnis $Bi\,Cl_3 : 3\,Ag$ mittels gravimetrischer Titration mit Hilfe des Nephelometers bestimmt. Alle Wägungen, die mit Gegengewichten ausgeführt wurden, sind auf den luftleeren Raum reduziert.

Die benötigten Reagentien wurden nach den wiederholt beschriebenen Methoden, wie sie von T. W. Richards und seiner Schule ausgearbeitet wurden, sorgfältigst gereinigt.

Die ausgeführten Analysen ergaben die in den folgenden Tabellen wiedergegebenen Resultate. Die für Wismuth berechneten Atomgewichtswerte sind auf die Basis Ag = 107,88 und Cl = 35,457 bezogen.

Die in der I. Serie angeführten Analysen dienten dem Studium der Methode und der vorläufigen Ermittlung des angenäherten Atomgewichtes, dessen Kenntnis zur Ausführung der Titrationen notwendig war.

I. (vorläufige) Serie.

Verhältnis $BiCl_3$: 3 AgCl.

Nr. d. Anal.	Gew. d. $BiCl_3$ i. Vak.	Gew. d. AgCl i. Vak.	At. Gew. v. Bi.
1	4,85149	6,61496	209,004
2	3,48635	4,75395	208,980
3	5,49146	7,48790	208,990
4	3,81905	5,20711	209,011
5	3,77792	5,15091	209,019
		Mittel . . .	209,001

II. (End-) Serie.

Verhältnis $BiCl_3$: 3 Ag.

Nr. d. Anal.	Gew. d. $BiCl_3$ i. Vak. A.	Gew. d. Ag i. Vak.	At. Gew. v. Bi.
6	3,29899	3,38522	209,025
7	3,54337	3,63594	209,029
8	4,74133	4,86523	209,027
9	2,64024	2,70934	209,015
10	4,49482	4,61203	209,044
11	5,19919	5,33506	209,026
15	4,99478	5,12542	209,019
16	5,29291	5,43129	209,023
17	4,62990	4,75076	209,035
		Mittel . . .	209,027

Verhältnis $BiCl_3 : 3 AgCl$.

Nr. d. Anal.	Gew. d. $BiCl_3$ i. Vak.	Gew. d. AgCl i. Vak.	At. Gew. v. Bi.
6 a	3,29899	4,49789	209,022
7 a	3,54337	4,83067	209,048
8 a	4,74133	6,46455	209,014
9 a	2,64024	3,59956	209,037
10 a	4,49482	6,12841	209,016
11 a	5,19919	7,08896	209,008
12	4,36226	5,94742	209,029
13	4,42255	6,02960	209,030
14	4,82574	6,57976	209,008
		Mittel . . .	209,024

Auf Grund der Resultate dieser 18 Bestimmungen der Endserie ergibt sich somit als Mittel für das Atomgewicht des Wismuths der Wert Bi = *209,026* mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von ± 0,009. Die gute Übereinstimmung zwischen den Resultaten der gravimetrischen Bestimmungen und den Titrationen zeigt jedenfalls, daß die Bestimmungen durch die notwendigerweise angewandte hohe Säurekonzentration nicht ungünstig beeinflußt werden und andererseits auch kein basisches Wismuthsalz mit dem Silberchlorid niedergeschlagen wird. Wir betrachten heute die Zahl **209,026** als das wahrscheinlichste Atomgewicht des Wismuths. Dieser Wert ist um eine ganze Einheit, d. h. um 0,5 % höher als der international angenommene, stimmt aber nahe überein mit dem seinerzeit von Classen ermittelten und wird überdies gestützt durch einige Analysen des Wismuthbromids, die uns bisher als Mittel Bi = 209,034 ergaben.

Diese Untersuchung, die fortgesetzt wird, wurde mit Unterstützung der Bayerischen Akademie der Wissenschaften ausgeführt.