Das System Wismutoxyd, Salpetersäure und Wasser.

Von

G. M. RUTTEN.

Mitgeteilt durch J. M. VAN BEMMELEN.

Mit 19 Figuren auf 3 Tafeln.

Inhalt: 1. Abschnitt. Historische Einleitung S. 343. — 2. Abschnitt Methoden von Bereitung und Analyse S. 349. — 3. Abschnitt. Die Salze des Bismutnitrats. § 1. Drei Hydrate des neutralen Salzes S. 353. § 2. Die basischen Salze, a) Das Salz, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, S. 357. b) Das Salz, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, S. 358. c) Das Salz, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, S. 365. § 3. Die niedrigeren basischen Salze. d) Das Salz, $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 8(9)\text{H}_2\text{O}$, S. 368. e) Das Salz, $10\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, S. 371. f) Das Salz, $2(\text{Bi}_2\text{O}_3) \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, S. 373. § 4. Die Bildung der basischen Salze aus dem Salz $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ S. 374. § 5. Die früher angenommenen basischen Salze S. 378. § 6. Das Magisterium Bismuthi S. 382. — 4. Abschnitt. Die Gleichgewichte im System $[\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}]$ S. 384. § 1. Die Isotherme bei 20° S. 385. § 2. Die Isotherme bei $9^\circ, 30^\circ, 65^\circ$ S. 389. § 3. Die Quadrupelkurven S. 392. § 4. Das Temperaturmaximum auf der Quadrupelkurve, mit $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und dem neutralen Salze als feste Phasen S. 394. § 5. Die nicht untersuchten Gebiete S. 397. § 6. Graphische Vorstellung der Gleichgewichte im Raum S. 400. — 5. Abschnitt. Schlusfolgerungen S. 402. Litteraturverzeichnis S. 404.

Nachdem Herr C. HOITSEMA (1895)¹ im hiesigen Laboratorium die Gleichgewichte im System $(\text{HgO}—\text{SO}_3—\text{H}_2\text{O})$ untersucht hatte, hat Herr G. M. RUTTEN (1900) dasselbe für das System $(\text{Bi}_2\text{O}_3—\text{N}_2\text{O}_5—\text{H}_2\text{O})$ gethan.² Die Ergebnisse dieser letzten Untersuchung wünsche ich im folgenden mitzuteilen.

¹ *Z. phys. Chem.* **17**, 651.

² Am 13. Juli 1900 publiziert in seiner Chem. Inauguraldissertation: Onderzoek omtrent de Bismutnitraten en de evenwichten in het stelsel Bismutoxyde, salpeterzuur en water. Leiden — EDUARD YDO. (120 bladzijden).

Erster Abschnitt.

Historische Einleitung.

Im Jahre 1600 hat LIBAVIUS schon erwähnt, daß eine Lösung von Wismutoxyd in Salpetersäure durch Wasser zersetzt wird, und LEMÉRY hat in seinen „Cours de Chimie (1681)“ die Bereitung des „Magistère de Bismut“ beschrieben, welches zum Schminken benutzt wurde. Er löste Bi in Salpetersäure, fällte es mit einer NaCl-Lösung, und wußte schon, daß der Niederschlag mehr Gewicht hatte als das Metall: „que cela vient de quelque partie de l'esprit de nitre, qui y est restée nonobstant la précipitation et la lotion.“ ODIER war der erste, der im Jahre 1786 das Magisterium als Medikamentum anwandte.¹ Daher ist die Bereitung und chemische Zusammensetzung schon früh ein Gegenstand chemischer Untersuchung gewesen. Daß über die Zusammensetzung noch sehr lange Streit geführt wurde, ist daran zuzuschreiben, daß 1. die Bestimmung der Salpetersäure neben Wasser viele Beschwerde hatte, 2. die Salze durch Wasser zersetzt werden, und die Mutterlauge also nicht durch Wasser zu entfernen war.

Im folgenden werden die Formeln, zur Abkürzung, geschrieben wie folgt:

Die neutralen Salze S_n (n = Mol. Hydratwasser).

Die basischen Salze $B_{1-n_1-n_2}$ (n_1 = Mol. N_2O_5 n_2 = Mol. H_2O).

Die prozentischen Analysezahlen der verschiedenen Chemiker sind allen von Herrn RUTTEN nach den neuen Atomgewichten von Bi (208⁵) und Ba (139.4) umgerechnet² ($N = 14$) und außerdem in Mol. berechnet. Die Molekülzahlen sind in den Formeln geschrieben, ohne sie abzurunden.³ Die Litteraturquellen sind in dem Verzeichnis auf S. 405 angegeben, und mit Folgenummern versehen, die im folgenden jedesmal zitiert sind.

¹ Gegen Magenleiden, Epilepsie, hysterische und hypochondrische Anfälle u. s. w.

² In den hundert Analysen von JANSSEN wird der Gehalt an N_2O_5 dadurch 0.2 bis 0.4 % höher. Die Analysen von BECHER und DUFLOS erhalten nur im zweiten Dezimal eine Änderung.

³ Dadurch ist gleich zu ersehen, wieviel das aus den prozentischen Zahlen berechnete Verhältnis der Komponenten von der angenommenen Formel abweicht. Z. B.: die berechnete Formel $S_{1-2.9-10.2}$ bedeutet, daß 0.1 Mol. N_2O_5 zu wenig und 0.2 Mol. H_2O zu viel gefunden ist für die Formel S_{1-3-10} .

BERZELIUS, der die Formel BiO für das Oxyd annahm, gab für die Zusammensetzung des neutralen Salzes $\text{BiO.N}_2\text{O}_5 - 3\text{H}_2\text{O}$, welche nach dem neuen Atomgewichte des Wismuts = $\text{Bi}_2\text{O}_3.3\text{N}_2\text{O}_5.9\text{H}_2\text{O}$ ist.¹

Im Jahre 1848 analysierten HEINTZ (13) und GLADSTONE (12), im Jahre 1865 RUGE (26) dasselbe, und fanden die Zusammensetzung 1—3—10. JANSSEN (1851) und selbst YVON (28) noch im Jahre 1877 fanden einen anderen Wassergehalt. Jedoch die Analysen der drei ersten sind viel besser als die von JANSSEN und YVON.

Über die basischen Salze ist ein langer Streit geführt, nämlich zwischen BECKER und JANSSEN, und ist die Zusammensetzung derselben bis jetzt noch nicht endgültig entschieden.

Zur richtigen Beurteilung der Ergebnisse früherer Forscher muß man die folgenden Punkte beachten:

1. Wie lange das untersuchte Salz ausgewaschen ist. BUCHNER (6) hat schon bemerkt, daß das Magisterium durch Auswaschen zersetzt wird, und HEINTZ (10), DULK (11), RUGE (26), (YVON 28) haben angezeigt, daß das Auswaschen großen Einfluß auf die Zusammensetzung hat.

2. Nach welcher Methode analysiert ist. Das Bi_2O_3 ist durch Glühung bestimmt, was gute Resultate giebt. Die Salpetersäure ist durch GLADSTONE und HEINTZ nach einer guten Methode bestimmt (Reduktion zu N). Doch fast alle anderen Forscher haben die Salpetersäure nach einer nicht fehlerfreien Methode bestimmt. Sie kochten die Substanz mit BaCO_3 und fällten das gebildete $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ als BaSO_4 . Nun bildet das getrocknete, oder selbst das feingeriebene BaCO_3 oft Klümpchen, die schwer auszuwaschen sind; außerdem ist das BaCO_3 nicht unlöslich in warmem Wasser.

BECKER² hat selbst diese Fehler erkannt und teilt mit, daß er darum das Auswaschen des BaCO_3 beendete, wenn das Waschwasser mit H_2SO_4 eine Trübung gab, die ebenso stark war als die Trübung, welche er erhielt im Wasser, womit er BaCO_3 selbst auswusch. JANSSEN benutzte bei seinen hundert Analysen immer dieselbe Menge Salz (25 Grän), dieselbe Menge BaCO_3 , und dieselbe Menge kochendes

---

¹ In BERZELIUS' Lehrbuch, deutsche Übersetzung von WÖHLER, ist irrtümlich angegeben $1\text{H}_2\text{O}$ (3. Auflage, 1835, Bd. IV, S. 540). Aus der Abhandlung von BERZELIUS im Jahre 1812 (2) ergibt es sich, daß er 3 Mol. Wasser annahm. (S. 286—287.)

² *Arch. Pharm.* [2] 55, 41.

Wasser zum Auswaschen; dadurch wurde jedoch der Fehler nicht aufgehoben.¹ Auch gesteht er, daß die gröberen Krystallchen der basischen Salze oft nicht vollständig durch das BaCO_3 angegriffen wurden.

3. Die Art des Trocknens. Das geschah entweder über Schwefelsäure oder Kali, oder durch Erhöhung der Temperatur. JANSSEN teilt mit, daß er alle Salze im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet hat, bis zum konstanten Gewicht. Nun hat es sich ergeben, daß das Salz, welches das erste Produkt der Einwirkung von Wasser auf S_{10} ist, auf diese Weise nicht unzersetzt bleibt (siehe S. 354). Auch durch Erwärmung wird ein Salz oft zersetzt, wie es HEINTZ erfuhr, als er B_{1-1-2} bereitete und bei 120° trocknete.

Alle diese Fehler machen die aufgestellten Formeln fraglich. Als dann auch die Zahlen aller bis jetzt gemachten Analysen in einer Tabelle nach dem abnehmenden Gehalt von N_2O_5 angeordnet wurden, auf 1 Mol. Bi_2O_3 berechnet, kamen in den zwei ersten Dezimalen alle Werte von N_2O_5 zwischen 1.0 und 0.50 vor.²

Die folgende kurze Darstellung der Untersuchungen über die basischen Salze wird die Unsicherheit ihrer Zusammensetzung anzeigen.

DUFLOS (4) war im Jahre 1833 der erste, der das Magisterium Bismuthi analysierte. Er behandelte 1 Teil S_{10} mit 24 Teilen Wasser, filtrierte nach zwei Stunden, wusch jedoch ab, bis das Waschwasser keine Salpetersäure mehr löste, und trocknete bei 100° . Er erhielt dann auch $\text{B}_{4-2.96-8.96}$. Er bemerkte schon, daß bei Einwirkung von weniger Wasser ein Teil des Salzes in Lösung ging und sich nachher in Schüppchen (das jetzige B_{1-1-2}) absetzte, und daß kochendes Wasser das basische Salz weiter zersetzte. Im Jahre 1836 bewies HERBERGER (5), daß die Produkte von Wasser auf S_{10} , und auf die Salpetersäurelösung von S_{10} , identisch waren (4—3.08—7.40 und 4—3.08—7.68). Er

---

¹ *Arch. Pharm.* [2] 68, 132. JANSSEN schreibt: „Wodurch der Fehler, welchen die nicht vollkommene Unlöslichkeit des BaCO_3 verursachte, kompensiert wurde“. Der Fehler wird hierdurch nicht kompensiert, sondern nur in allen Analysen von gleicher Größe.

² Z. B.: mehr als 10 Werte zwischen 1 und 0.9, mehr als 20 zwischen 0.9 und 0.8 (0.85, 0.84, 0.83, 0.82⁶, 0.81⁹, 0.81⁶, 0.80⁶, 0.80⁴), ebensoviel zwischen 0.8 und 0.7 (0.79, 0.78⁴, 0.77, 0.76⁹, 0.75⁹, 0.74, 0.71⁵—0.70²); einige zwischen 0.7 und 0.6; einzelne selbst unter 0.5 (das Salz 2—1—?) 0.42, 0.38, 0.17. Der Wassergehalt zeigt noch größere Schwankungen.

wusch wieder so lange aus wie DUFLOS, und trocknete im Schatten. BUCHNER (8) machte auch im Jahre 1836 auf die Zersetzung durch Auswaschen aufmerksam.

Die Bereitung von B_{1-1-1} durch Erhitzung von S_{10} bei 78° gelang zuerst GRAHAM im Jahre 1839 (8), und wurde im Jahre 1848 bestätigt durch GLADSTONE (12), der einige Stunden auf 150° erhitzte,¹ im Jahre 1865 durch RUGE (25), und im Jahre 1877 durch YVON (28). BECKER erhielt es im Jahre 1848 durch Erhitzung der Schüppchen auf 100° .

Die übrigen Untersuchungen über die basischen Salze betreffen fast alle die Produkte, welche durch Einwirkung von Wasser entstehen, weil man allmählich bemerkte, daß diese, obgleich krystallinisch, verschiedene Zusammensetzung bekommen konnten. Daher wurde der Einfluß nachgespürt 1. von der Menge Wasser, 2. von der Temp. des Wassers, 3. von dem Verbleiben der Krystalle unter der Mutterlauge, 4. von dem Auswaschen mit kaltem, warmem oder kochendem Wasser, kürzer oder länger.

Im Jahre 1844 bestätigte DULK (11), daß das basische Salz durch Wasser aus S_{10} erhalten, identisch war mit dem aus der Salpetersäurelösung erhaltenen; da er jedoch das Präparat (die Schüppchen) von der Mutterlauge durch Absaugen und Trocknen zwischen Filtrierpapier und über $CaCl_2$ befreite, erhielt er B_{1-1-2} .² Er bewies weiter, daß dieses basische Salz durch Behandlung mit 20 Teilen kalten Wassers übergang in 1—0.70—2.02, und daß S_{10} mit 20 Teilen kochenden Wassers übergang in 1—0.76—1.9 (=4—3.04—7.6). Das letztere basische Salz gab mit 20 Teilen Wasser aufs neue gekocht ein noch basischeres Salz: 1—0.54—2.1 (=2—1—4). GLADSTONE betrachtete dann auch im Jahre 1848 (12) das Magisterium als ein Gemisch von zwei oder mehr basischen Salzen. Auch durch die Einwirkung von Wismut auf die saure Lösung von S_{10} hat man versucht ein basisches Salz zu bereiten,

---

¹ Die Analyse von HEINTZ ist sehr genau ausgeführt. Er bestimmte das Wasser in Substanz (durch Glühen des Salzes in einem gläsernen Rohre, mit Kupfer gefüllt, und Auffangen durch $CaCl_2$), die Salpetersäure als Stickstoff. Er erhielt 1—1.00⁵—1.05⁰.

² Er behandelte 1 Teil S_{10} mit 20 Teilen Wasser. Das Trocknen über $CaCl_2$ muß er nur kurze Zeit fortgesetzt haben. Er analysierte mit $BaCO_3$, und erhielt:

aus S_{10} . . . . . 1—0.91 —2.16

aus der Salpetersäurelösung . . . . . 1—0.91⁵—2.22.

weil BERZELIUS behauptet hatte, daß ein anderes krystallinisches Salz dabei entstehe. DULK erhielt jedoch Krystalle, die augenscheinlich von S_{10} abwichen, doch krystallographisch dieselben waren. BECKER dagegen (14, 1848) erhielt auf diese Weise 1—0.95—1.8 (= 1—1—2), was viel wahrscheinlicher ist.

Im Jahre 1848/51 fanden die ausführlichen Untersuchungen von BECKER (14) und JANSSEN (16 u. 17) über das Magisterium und die basischen Salze statt. Sie beschrieben und bildeten zuerst ab die Krystalle oder amorphen Stoffe, welche sich bei verschiedenen Methoden von Bereitung absetzen (mit Wasser, viel oder wenig, warm oder kalt, in Berührung mit der Mutterlauge u. s. w.), und analysierten alle diese Produkte. Sie leiteten daraus die Existenz der folgenden basischen Salze ab:

BECKER 1—1—2, 6—5—9, 5—4—9, 4—3—9, 5—3—8.
JANSSEN 1—1—2, 5—4—9, 5—3—6.¹

Darauf folgte ein heftiger Angriff von WIGGERS (1851, 18) der behauptete, es bestehe nur ein einfaches basisches Nitrat, und das Magisterium 5—4—9 von BECKER und JANSSEN wäre ein Gemisch von $Bi_2O_3 \cdot 3N_2O_5$ mit einem Hydrat $Bi_2O_3 \cdot 3H_2O$. Diese Behauptung war jedoch durch keine experimentellen Beweise gestützt. JANSSEN (20, 21) und BECKER (22) beantworteten im Jahre 1854 diesen Angriff durch neue Bestimmungen, wobei sie größtenteils bei ihren Ansichten beharrten. BECKER meinte noch ein neues basisches Salz (nicht in Zusammensetzung, jedoch in Eigenschaften) gefunden zu haben, das er β -Subnitrat nannte; JANSSEN nahm nun auch das Salz 4—3—9 an, und betrachtete das Magisterium als eine Verbindung von $Bi_2O_3 \cdot N_2O_5$ mit $(Bi_2O_3)^2(H_2O)^3$ in verschiedenen Verhältnissen.²

Alle diese Untersuchungen haben die Zusammensetzung der basischen Salze nicht erklärt. Die Analysen waren überdies zu ungenau. Ich komme unten auf dieselben gelegentlich zurück.

Die Arbeiten der folgenden Forscher, LAURENT (1852, 19), RUGE (1865, 25) und LÜDDECKE (1866, 26) und viele Jahre später von YVON (1877, 28) haben kein neues Licht gebracht.³

¹ Dieses Salz 5—3—6 erhielt er durch Neutralisation mit Ammoniak.

² BECKER, und ebenso JANSSEN stellten in diesen Abhandlungen allerhand komplizierte chemische Formeln auf, die schon damals wertlos scheinen mußten.

³ LAURENT meinte, daß seine Analyse des erst entstehenden Salzes (die

Schließlich hat DITTE im Jahre 1874 (27), in Nachfolge von BERTHELOT eine Arbeit gemacht, die einen ersten Versuch darstellte, um Gleichgewichtszustände kennen zu lernen. Er versuchte zu bestimmen: 1. die Grenzstärke der Salpetersäure, unter welcher S_{10} zersetzt, und über welcher es unzersetzt sich löst; 2. die Löslichkeit desselben in Salpetersäure von zunehmender Stärke, — beides bei einer gewissen Temperatur. Für die Grenzstärke bei 12° fand er: 83 g N_2O_5 in 1 Liter, und für die Löslichkeit (bei graphischer Vorstellung) eine regelmässig verlaufende Kurve. Wenn die Grenzstärke erreicht wurde, und ein basisches Salz entstand, änderte die Löslichkeit auf einmal bedeutend, und bekam die Kurve also einen Knick. Daß die Grenzstärke mit der Temperatur wächst, leitete er daraus ab, daß eine klare Lösung von S_{10} bei Erwärmung ein krystallinisches basisches Salz absetzt, das bei Abkühlung sich wieder löst.

Auch für das basische Salz 1—1—1 bestimmte er die Grenzstärke der Salpetersäure, und zwar bei 100° auf 4.5 g N_2O_5 im Liter. Er wählte 100° , weil das Salz sich nur wenig bei der gewöhnlichen Temperatur zersetzt.¹

Schüppchen) auf die Zusammensetzung 1—1—2 wies, jedoch aus seiner Beschreibung ist viel eher abzuleiten, daß er 6—5—9 unter den Händen gehabt hat. RUSZ nahm nur drei basische Salze an:

- a) 1—2—1
- b) 1—1—1 oder 1—1—2
- c) 2—1—1

und hält die Salze, wobei er eine Zusammensetzung zwischen b und c erhielt, z. B. 5—4.0—7.0 (durch Erhitzung von 1 Teil b) mit 50 Teilen Wasser bei 90° während einer halben Stunde) und 6—5.1—8.8 (aus der Lösung krystallisierend) für Gemische von b und c.

LÜDDECKE erhielt als Endprodukt der Wirkung von Wasser auf S_{10} ein Salz 1—0.65—0.71, also annähernd 2—1—1.5.

Yvon bereitete 1—1—1, liefs es längere Zeit mit der Mutterlauge in Berührung und behauptet, daß es dadurch in 1—1—0.5 übergeht. Da er jedoch nicht erwähnt, wie er es getrocknet hat, so ist diese Mitteilung wertlos. Noch weniger Wert hat seine Behauptung, daß das Salz 1—0.38—0.84 = 11—5—11 sich durch Gegenwart eines Alkali's bilden sollte.

¹ Er nimmt an, daß das basische Salz durch viel Wasser zersetzt wird zu $(Bi_2O_3)^2N_2O_5$, und also nur zwei basische Salze bestehen, welche im Magisterium als Gemisch vorkommen. Seine Behauptung, daß das erste basische Salz 1, 2, 3 oder 4 Mol. H_2O enthalten sollte, je nach der Temperatur wobei es getrocknet wird, beruht auf keinen Analysenzahlen, und ist schon lange durch früherere Untersuchungen widerlegt.

Da es DITTE bei diesen Versuchen an einem theoretischen Leitdraht gänzlich fehlte, konnten dieselben keine brauchbaren Ergebnisse liefern. Eine Untersuchung über die Gleichgewichte in dem System von Wismutoxyd, Salpetersäure und Wasser ist erst nach der Einführung der Phasenlehre durch BAKHUIS ROOZEBOOM möglich geworden.

Zweiter Abschnitt.

Methode von Bereitung und Analyse.

Zur Bereitung der Lösungen wurde das reine Salz S_{10} (oder eines der anderen Salze) in Flaschen mit gut schließenden Stopfen während 5 Stunden geschüttelt in einem Wasserbade, dessen Temperatur bis auf $1/10^0$ konstant gehalten wurde. Die Proben für die Analyse wurden mit allen nötigen Vorsorgen herauspipettiert. Wenn die Lösung nicht schnell genug nach dem Schütteln sich klärte, was namentlich der Fall war, wenn S_{10} oder wenn Bi_2O_3 mit wasserfreier Salpetersäure behandelt wurde, wurde am Ende einer mit einem Hahn versehenen Pipette, ohne Spitze, der dicht am Ende eine Verengung besaß, eine Asbestproppe eingebracht, um die durch eine Wasserstrahlpumpe aufgesogene Lösung zu filtrieren. Dann wurde der Hahn geschlossen und der Teil unter der Verengung mit der Asbestproppe abgebrochen. Die feste Phase, die bei den Versuchen in den Lösungen sich bildete, wurde immer mikroskopisch untersucht, bei der Temperatur des Versuches. Dazu diente der von VAN EYK beschriebene Apparat für Temperaturen über 20^0 .¹

Aus den Lösungen wurde das Wismutoxyd mit einer titrierten Kalilösung gefällt. Der anfänglich kolloidale voluminöse Niederschlag (Hydrogel von Bi_2O_3) wurde durch Kochen mit der Kalilösung in ein schweres krystallinisches Pulver umgesetzt, das unschwer zu filtrieren und auszuwaschen ist.

Für diese Umsetzung darf die Kalilösung nicht zu verdünnt sein; sie war halbnormal. Wenn die abgewogene Lösung vor dem Versetzen mit Kalilösung Krystalle abgesetzt hat, so kann man diese durch eine abgewogene Menge titrierter Salpetersäure wieder in Lösung bringen, doch muß diese Säure ziemlich stark sein und dabei mit der Lösung erhitzt werden. Es genügt jedoch die Krystalle in einem Agatmörser fein zu reiben, und dann mit Kali zu

¹ C. VAN EYK, Über die Bildung und Umwandlung der Mischkrystalle von KNO_3 und $TiNO_3$ (1892). *Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 446.

kochen. Werden sie nicht feingerieben, dann behalten sie beim Kochen mit Kali ihre Krystallform; sie stellen also Pseudokrystalle dar, und enthalten, wie eine Untersuchung lehrte, keine Salpetersäure mehr. Der gläserne Kolben wurde durch die kochende Kalilösung nicht merkbar angegriffen, so daß dadurch kein Fehler in der Säurebestimmung entstand. Ein Goochtiiegel wurde benutzt. Da es sich ergeben hatte, daß Bi_2O_3 nicht unlöslich in warmer Kalilösung ist, jedoch bei Abkühlung sich wieder absetzt, wurde die Lösung wenigstens 18 Stunden hingestellt vor dem Filtrieren. Der Goochtiiegel wurde erst bei 150° getrocknet und dann geglüht, indem er in einen gewöhnlichen Tiegel gestellt wurde, um die reduzierende Wirkung der Flamme auf das Bi_2O_3 zu verhindern.

Das Filtrat wurde mit titrierter Schwefelsäure zurücktitriert, um die Salpetersäure zu bestimmen. Diese Bestimmung, namentlich wenn es die Analyse einer festen Phase galt, geschah mit der größten Genauigkeit. Die Flüssigkeiten wurden nicht allein gemessen, sondern alle gewogen, denn um die Zusammensetzung der basischen Salze zu bestimmen, war eine möglichst große Genauigkeit in der Bestimmung von N_2O_5 und von Bi_2O_3 nötig.¹ Es war mir bei dem

¹ Zur Beurteilung der erreichten Genauigkeit teile ich die folgenden Zahlen mit:

Die Stärke der Schwefelsäure (womit zurücktitriert wurde) wurde maß- und gewichtsanalytisch bestimmt. (Indikator Phenolphthalein). Für jeden Versuch wurde nicht weniger abgewogen als 25 g. Alle Flüssigkeiten wurden auch bei diesen Versuchen gewogen (nicht gemessen).

I. Maßanalytisch:

Eine $\frac{1}{10}$ -norm. NaOH-Lösung wurde titriert mit $\frac{1}{10}$ -norm. Oxalsäure. Aus 4 Bestimmungen, die unter einander nicht mehr als 0.0001 abwichen, wurde erhalten daß:

	mg-Mol.
1 g Natronlösung enthielt	0.109 ⁸ NaOH
Mit dieser Lösung wurde die Schwefelsäure titriert. Es ergab sich:	
1 g Schwefelsäure enthielt:	$\left\{ \begin{array}{l} 0.250^1 \text{ H}_2\text{SO}_4 \\ 0.250 \text{ H}_2\text{SO}_4 \end{array} \right\}$ Mittel aus fünf Bestimmungen

Die Kalilösung, welche zur Fällung des Bi_2O_3 aus den später analysierten Lösungen dienen mußte, wurde mit $\frac{1}{10}$ -normaler Oxalsäure titriert, und ergab, daß 1 g Kalilösung enthielt 0.4902 mg Mol. KOH. Damit wurde die Schwefelsäure titriert; wonach:

Studium der früheren Untersuchungen genügend deutlich geworden, daß die Salpetersäurebestimmungen nicht genau genug gewesen waren. Die Kontrollebestimmungen erwiesen, daß die angewandten Methoden zuverlässige Zahlen ergaben.¹

	mg-Mol.
1 g Schwefelsäure enthält	$\left\{ \begin{array}{l} 0.250^0 \text{ H}_2\text{SO}_4 \\ 0.249^9 \text{ H}_2\text{SO}_4 \end{array} \right.$
II. Gewichtsanalytisch:	
Die Fällung mit BaCl ₂ aq ergab, daß:	
1 g Schwefelsäure enthält	$\left\{ \begin{array}{l} 0.249^4 \text{ H}_2\text{SO}_4 \\ 0.250^0 \text{ H}_2\text{SO}_4 \end{array} \right.$

Mittel aus den sechs Bestimmungen: 0.2499⁰ mg-Mol.

Für die Stärke der Schwefelsäure konnte also genommen werden die Zahl 0.250⁰ mg Mol., mit einer Unsicherheit von 0.0001 mg Mol. auf jedes Gramm der Säure. Bei den Analysen wurde nach der Fällung des Bi₂O₃ mit dieser Kalilauge, das Übermaß von Kali mit der Schwefelsäure zurücktitriert. Dabei wurde Methylorange als Indikator benutzt, weil diese sowohl das freie als das an CO₂ gebundene Kali anzeigt, und die Kalilauge immer bei dem Gebrauch CO₂ anzieht. Also mußte die Stärke der Kalilauge noch bestimmt werden mit Methylorange als Indikator. In sieben Bestimmungen mit 25 bis 100 g der Schwefelsäure wurde erhalten:

1.008—1.009 g Kalilösung neutralisierten 1 g Schwefelsäure.

Das Mittel der sieben Bestimmungen war 1.008² g.

Also enthält: 1 g der Kalilösung . . . 0.4960 mg Mol. KOH.

Das Wasser in den Salzen wurde bei den Analysen aus dem Verlust berechnet.

¹ Eine Menge Wismutkarbonat, dessen Gehalt an Bi₂O₃ durch Glühen bestimmt war, wurde gelöst in einer gewogenen Menge titrierter Salpetersäure, und daraus der Gehalt an Bi₂O₃ und an N₂O₅ berechnet (a). In dieser Lösung wurden nach den auf Seite 349—350 beschriebenen Methoden das Bi₂O₃ und das N₂O₅ bestimmt (b), und überdies noch das Bi₂O₃ durch Eindampfen der Lösung und Glühen des Residuums.

In 1 g der Lösung.

	Berechnet (a)	Erhalten (b)	Erhalten (c)	Mittel
Bi ₂ O ₃	0.0148 g	$\left\{ \begin{array}{l} 0.0149 \text{ g} \\ 0.0149 \text{ g} \\ 0.0148 \text{ g} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.0150 \text{ g} \\ 0.0149 \text{ g} \\ 0.0148 \text{ g} \end{array} \right.$	$\left. \right\} 0.0149 \text{ g}$
N ₂ O ₅	0.4108 g	$\left\{ \begin{array}{l} 0.4103 \text{ g} \\ 0.4098 \text{ g} \end{array} \right.$		$\left. \right\} 0.4100^5 \text{ g}$

Daß die kleine Differenz bei den Bestimmungen der Stärke der Schwefelsäure unbedeutend ist für die Berechnung der Formel der Verbindung, macht die folgende Berechnung anschaulich:

Die Analyse von denjenigen festen Phasen, welche sich in einer stark sauren Lösung bildeten und von ihrer Mutterlauge nicht zu trennen waren, und wobei sowohl die Krystalle wie die Mutterlauge äußerst hygroskopisch waren, gelang sehr gut nach SCHREINEMAKER's Methode,¹ welche jetzt im hiesigen Laboratorium angewandt wird. Aus der Versuchsflasche wurde eine Menge klare Flüssigkeit abpipettiert, gewogen und analysiert. Dann wurde die rückständige Flüssigkeit so weit als möglich entfernt, und ein Teil des Krystallbreis in ein Wägegläschen gebracht, gewogen und analysiert. Dieselbe Operation wurde wiederholt mit einer anderen Lösung, welche sich bei derselben Temperatur mit der nämlichen festen Phase in Gleichgewicht gestellt und eine andere Zusammensetzung erhalten hatte. Die beiden Lösungen ergaben also zwei verschiedene Punkte (*a* und *b*) auf einer Isotherme mit derselben festen Phase, welche graphisch in dem bekannten gleichzeitigen Dreieck (Fig. 16) eingetragen wurden; die beiden Analysen der feuchten Krystalle ergaben zwei andere Punkte (*c* und *d*) im Dreieck.² Weil der Punkt, welcher der Zusammensetzung der festen Phase entspricht, auf der Gerade liegt, welche durch *a* und *c*, oder durch *b* und *d* gezogen wird, so muß der Schnittpunkt der beiden Geraden dieser Punkt sein. Dieser Schnittpunkt konnte im Dreieck ausgemessen oder auch algebraisch berechnet werden. War das Verhältnis zwischen N_2O_5 und Bi_2O_3 in der festen Phase schon bekannt, und mußte nur die Molekühlzahl des Wassers bestimmt werden, so genügte es den Schnittpunkt einer einzigen Gerade mit der Linie zu bestimmen, welche von *A* aus nach der gegenüber liegenden Seite (*BC*) des Dreiecks derart gezogen wird, daß sie diesem Verhältnis entspricht. Denn auf dieser Linie liegen alle Hydrate des Salzes, welches dieses Verhältnis von Bi_2O_3 zu N_2O_5 besitzen.

Als 2.5 g eines basischen Salzes mit Hilfe der auf Seite 350 (Bemerkung 1) bereiteten Lösungen analysiert wurde, berechnete man 16.06 % N_2O_5 , wenn der niedrigste Wert der Stärke der Schwefelsäure (0.2494 mg Mol. in 1 g), 16.09 % N_2O_5 , wenn der höchste Wert der Stärke der Schwefelsäure (0.2501 mg Mol. in 1 g) in Rechnung gebracht wurde.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 11, 81.

² Im Dreieck *ABC* (Fig. 16) sind als Koordinate die Prozentzahlen der Analysen genommen (nicht die Molekühlzahlen) berechnet auf 100 zusammen. Das hohe Atomgewicht des Wismuts ist Ursache, daß die Prozentzahlen gewählt wurden.

Zum Beweise, daß diese Methode genaue Resultate giebt, wurde die Zusammensetzung der festen Phase in Versuch 24 (Tabelle X, S. 386) nach derselben bestimmt.

	Lösung	Krystallbrei
Bi_2O_3	11.66	39.95
N_2O_5	46.62	36.21
H_2O	41.72	22.84

woraus die Zusammensetzung berechnet ist:

Die feste Phase war also 1—3—10, das gewöhnliche neutrale Salz.

Die Genauigkeit der Analysen erheischte eine ziemlich große Menge der zu analysierenden Stoffe. Bei allen Versuchen wurde abgewogen für die Analyse der flüssigen Phasen 7—12 g, der festen Phasen $1\frac{1}{2}$ —3 g, des Krystallbreies 7—14 g.

Dritter Abschnitt.

Die Wismutnitrat-Salze.

§ 1. Die Hydrate des neutralen Salzes $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot (\text{N}_2\text{O}_5)^3$.

a) Das Salz mit $10\text{H}_2\text{O}$, (S_{10}).

Die Zusammensetzung ist schon seit lange bekannt, denn HEINTZ fand im Jahre 1848 ⁽¹³⁾ das Verhältnis der drei Komponente 1 : 2.8 : 9.9; GLADSTONE fand im selben Jahre ⁽¹²⁾ 1 : 2.91 : 10 und RUGE ⁽²⁵⁾ im Jahre 1865 1 : 3.01 : 10.0.¹ Bei einer Analyse (siehe oben) wurde gelegentlich dasselbe Verhältnis gefunden 1 : 3.0 : 10,1. Das Salz krystallisiert aus salpetersaurer Lösung in triklinen Krystallen, die einen Auslöschungswinkel von 26° besitzen.

Es besitzt keinen wahren Schmelzpunkt, wie früher von SCHWANERT²

¹ Die Analysen von JANSSEN im Jahre 1851 ⁽¹⁶⁾, der für die vierseitigen prismatischen Krystalle 1—3—9 fand, und für die dicken vierseitigen Säulen mit abgestumpften Endseiten 1—3—12, sind zu verwerfen. Eine spätere Analyse von YVON ⁽²⁸⁾ vom Jahre 1877 ergab irrümlich 1—3—11. HEINTZ hatte im Jahre 1844 ⁽¹⁰⁾ gefunden 1—3—9.

² Lehrbuch d. pharm. Chemie 1883, II, S. 603.
Z. anorg. Chem. XXX.

(bei 80—100°) und von SCHMIDT¹ angegeben ist (bei 73°), sondern zersetzt sich bei 75.5° in eine Flüssigkeit und das basische Salz $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Schon bei 72° tritt scheinbar eine Schmelzung auf.

Eine nähere Untersuchung lehrte, daß diese Erscheinung nur einer kleinen Menge den Krystallen anhängender Mutterlauge zuzuschreiben ist. Bei Erhitzung bis auf 72° wird ein wenig Flüssigkeit sichtbar, und bleibt eine große Menge Krystalle bestehen, wenn man die Temperatur von 72° eine längere Zeit konstant hält. Wie später mitzuteilen, nimmt die Löslichkeit des Salzes S_{10} mit der Temperatur sehr stark zu, so daß bei 72° die gesättigte Lösung in Wasser wenig verschieden ist vom Salze selbst. Eine sehr kleine Menge Wasser der anhängenden Mutterlauge genügte also, um bei 72° eine große Menge Salz zu lösen. Diese Flüssigkeit wurde von den Krystallen abgesogen, wodurch auch die anhängende Mutterlauge entfernt wurde. Die überbleibenden Krystalle erfuhren von 72—75.5° keine Änderung, und zersetzten sich danach bei 75.5° in eine Flüssigkeit und das basische Salz B_{1-1-1} .

Die Dampfspannung des Salzes bei $\pm 15^\circ$ beträgt ± 8.3 mm, denn bei 8.1 mm verliert es Krystallwasser, und bei 8.7 mm absorbiert es Wasser und zerfließt. Um zu untersuchen, ob es bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasserverluste in ein niedriges Hydrat übergehen kann, wurde die im hiesigen Laboratorium gebräuchliche Methode befolgt. Eine Menge von 10 g Salz (S_{10}) wurde hinter einander über Schwefelsäure verschiedener Stärke gestellt, von 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 mm Dampfdruck, zuletzt über konzentrierte Schwefelsäure, und zwar jedesmal so lange, bis das Gewicht während 2—3 Tagen nicht merkbar abnahm. Dazu war erst ungefähr eine Woche, später eine längere Zeit nötig. In drei Monaten betrug der Verlust 1.5 H_2O und war also der Wassergehalt nur bis auf ± 8.5 Mol. abgenommen. Über konzentrierte Schwefelsäure verlor es dann noch in einem Monat 2.3 Mol. H_2O , und in den folgenden $3\frac{1}{2}$ Monaten 4.3 Mol. H_2O . Indessen wurde auch ein Verlust an Salpetersäure beobachtet, und in der das Wasser absorbierenden Schwefelsäure zurückgefunden. Die Analyse des Salzes ergab jetzt 1—2.7—1.9, wobei zu bemerken ist, daß noch kein konstantes Gewicht erhalten war, und der (sehr langsame) Wasserverlust also noch nicht aufgehört hatte.

---

¹ Pharm. Ch. 1893. SCHMIDT giebt an, daß es schmilzt bei 73°, und sich zersetzt bei 80°.

Das Salz beträgt sich also nicht wie die Hydrate der Chlorüre, Sulfate, Karbonate u. s. w. von Salzen mit starken Basen. Ich komme darauf unten (S. 363) zurück.

Noch zwei andere Hydrate, mit 3 und 4 Mol. Krystallwasser, jedoch unter Einfluss von mehr Salpetersäure in der Lösung, wurden aufgefunden.

b) Das neue Hydrat $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3(\text{N}_2\text{O}_5) \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$. (Abgekürzt = S_3 .)

Es entstand, als S_{10} oder Bi_2O_3 mit wasserfreier Salpetersäure behandelt wurde. Das Hydrat S_{10} fiel dabei gleich aus einander zum krystallinischen Pulver. Die Krystalle sind abgebildet in Fig. 1. Ihre Größe beträgt ungefähr 80 μ . Sie sind sehr schöne Rhombendodekaëder: in einem gewissen Stand besehen machen sie den Eindruck eines Kubus. An der Luft ziehen sie schnell Wasser an und es entstehen bald wieder die Krystalle von S_{10} .

Für die Analyse war die Mutterlauge von den Krystallen nicht zu trennen, und wurde also SCHREINEMAKERS' Methode angewandt. Sie ergab nach der Analyse der Lösung (Punkt 31) und des Krystallbreies (Punkt b, Fig. 16)¹ für das Verhältnis der Komponente:

1			Punkt 31.
	In 1 g der Lösung		Auf 100 Mol. H_2O
N_2O_5	749.2 mg = 6.937 Mol.		59.377
Bi_2O_3	40.5 mg = 0.087 „		0.744
H_2O	210.0 mg = 11.638 „		100
			Punkt b.
	In 1 g des Krystallbreies		
N_2O_5	593.0 mg = 5.490 Mol.		66.546
Bi_2O_3	258.5 mg = 0.557 „		6.724
H_2O	148.5 mg = 8.250 „		100

Weil die Krystalle dieses Salzes durch Anziehung von Wasser gleich in S_{10} übergangen, war es höchst wahrscheinlich daß sie aus einem niedrigeren Hydrat von $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{N}_2\text{O}_5$ bestanden. In diesem Falle muß der Punkt, welcher dieser Zusammensetzung entspricht, dort liegen, wo die Gerade $D b$ die Gerade $A \text{S}_{10}$ (Fig. 16) schneidet; also in S_3 .

Für die Berechnung wurden die Zahlen auf 100 Mol. H_2O berechnet, damit rechteckige Koordinate gebraucht werden konnten.

Wenn man die rechteckigen Koordinate vom Punkte 31 ausdrückt durch $x_a(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ und $y_a(\text{N}_2\text{O}_5)$, vom Punkte b durch x_b und y_b , so ist die Vergleichung der Gerade, welche durch beide Punkte geht:

$$\frac{X - x_b}{x_b - x_a} = \frac{Y - y_b}{y_b - y_a}.$$

Substituiert man hierin die Werte aus den Analysen: $x_b = 6.724$, $x_a = 0.744$, $y_b = 66.546$ und $y_a = 59.377$, so kommt

1—3—3.0⁸

und ebenso für die Punkte 30 und a (Fig. 16)

1—3—3.2.

Das Hydrat ist also: $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

c) Kolloidales Salz und daraus entstehendes Hydrat.

Bei der Bereitung von Z_3 aus Bi_2O_3 durch allmähliche Zufügung von wasserfreier Salpetersäure wurde wiederholt bemerkt, daß auf einmal die Lösung gelatinierte. Diesen Salpetersäure-Gel kann man mit Sicherheit auf die folgende Weise erhalten. Man bereitet eine Salpetersäure aus wasserfreier Salpetersäure und genau soviel Wasser, daß sie das Salz S_{10} nicht mehr trübt, sondern nur löst und fügt dann ein Übermaß von S_{10} zu. Tropft man dann in diese gesättigte Lösung wiederum wasserfreie Salpetersäure, dann werden die hellen Krystalle von S_{10} trübe. Hat man diesen Punkt erreicht, so gelatiniert auf einmal die ganze Lösung zu einer durchsichtigen Masse, einen Salpetersäure-Gel.¹ Bald danach wird sie undurchsichtig und trennt sich in kleinen Krystallen und eine Flüssigkeit. Diese Krystalle hatten eine Größe von $\pm 16 \mu$; sie sind abgebildet in Fig. 2 und machen den Eindruck von Oktaëdern. Wahrscheinlich ist es S_3 oder wenigstens ein Salz mit wenig Hydratwasser.

d) Das neue Hydrat $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Mit Sicherheit läßt sich noch keine Methode der Bereitung angeben. Das Hydrat wurde zufälligerweise entdeckt² bei der Erhitzung von S_{10} auf 75.5° , Zufügung von S_3 und Behandlung während einigen Stunden bei 72° . Da ergab es sich bei mikroskopischer Beobachtung, daß weder S_{10} noch S_3 da waren, doch ausschließlich Krystalle, deren Auslöschungsecke 90° betrug, welche Formen hatten

---

$$5.980 \ Y = 7.169 \ X + 349.74.$$

Um die Koordinate des Punktes zu finden, wo diese Gerade die Gerade der Hydrate schneidet, braucht man nur $Y = 3X$ zu stellen, denn auf der letzten Geraden liegen alle Punkte, wo das Verhältnis zwischen N_2O_5 (Y) und Bi_2O_3 (X) = 1 : 3 ist.

Man bekommt dann:

$$\begin{aligned} 17.940 \ X &= 7.169 \ X + 348.74 \\ X &= 32.4 \text{ und } Y = 97.2 \end{aligned}$$

für die Koordinate dieses Schnittpunktes, der also ein Salz vorstellt: 32.4 Mol. Bi_2O_3 — 97.2 Mol. N_2O_5 — 100 Mol. H_2O = 1—3—3.08.

¹ Ein Gel also, der sehr reich ist an Salpetersäure, sowie ein Hydrogel von SiO_2 , der in zunehmend konzentrierte Schwefelsäure gebracht wird, mehr und mehr Wasser verliert und in einen Schwefelsäure-Gel allmählich übergeht.

² Siehe S. 391.

wie Fig. 3 schematisch¹ vorstellt; meistens wie *c* mit Einschließung von Mutterlauge, bisweilen wie *b*. Indem die Flüssigkeit, welche 72° Temperatur hatte, unter dem Mikroskope fest wurde, entstanden Krystallaggregate, die zwar augenscheinlich den Krystallaggregaten von S_{10} ähnlich waren, jedoch keinen Auslöschungswinkel von 26°, sondern von 90° zeigten. Durch die Mutterlauge, mit wenig Wasser versetzt, lösten sich die Krystalle gleich auf.

Da die Krystalle von der Mutterlauge nicht zu trennen waren, wurde sowohl die Lösung wie der Krystallbrei analysiert, und zwar für zwei Temperaturen, 75° und 80°. Auf Fig. 16 entsprechen die Punkte 53 und 54 den Lösungen, *d* und *e* dem Krystallbrei.² Auf die S. 355 angegebene Weise wurde daraus abgeleitet für das Verhältnis der Komponenten in der festen Phase:

Punkt 53 . 1:3.0:3.97 | Punkt 54 . 1:3.0:3.98.

Außerdem wurde der Schnittpunkt³ der Geraden, die durch 53 und *d* gezogen wird, mit der Geraden, die durch 54 und *e* gezogen wird, algebraisch berechnet, und daraus für das Verhältnis erhalten:

im Schnittpunkt . . . 1:2.96:3.85

Das Hydrat ist also: $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

§ 2. Basische Salze.

a) Mit zwei Mol. $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist noch nicht sicher. Zufälligerweise wurde es gefunden bei der Zersetzung von S_{10}

¹ Die Präparate wurden zu schnell unter dem Mikroskope fest, um sie anders als schematisch zu zeichnen.

²

	Versuch 53 75°		Versuch 54 80°	
	Lösung	Krystallbrei	Lösung	Krystallbrei
Bi_2O_3	36.74%	47.80%	39.75%	49.15%
N_2O_5	47.94%	41.36%	45.16%	40.20%

³ Wie in Fig. 16 zu sehen, machen die zwei Geraden (53—*d* und 54—*e*) eine sehr kleine Ecke mit einander, so daß ein geringer Analysefehler genügt, um den Schnittpunkt über einen großen Abstand zu verschieben. Daß der berechnete Schnittpunkt eine Zusammensetzung des Salzes angibt, welche so befriedigend mit der aus den Analysen abgeleiteten übereinstimmt, bestätigt die Genauigkeit der Analyse.

bei 75.5° (siehe S. 354), als dazu S_3 gefügt wurde. Dieses Gemisch wurde unter Schütteln bis 80° erhitzt, um die sirupartige Flüssigkeit dünnflüssiger zu machen und die Einwirkung von Z_3 zu befördern. Dann wurde es bei 68° einige Stunden geschüttelt. Die feste Phase enthielt keine Krystalle mehr von S_{10} oder von S_3 , aber bestand aus gut ausgebildeten Krystallen, deren Auslöschung nicht 26° (wie von S_{10}), oder $12-15^{\circ}$, oder 90° (wie der basischen Salze), sondern 40° betrug.

Sie sind schematisch in Fig. 4 abgebildet. Aus einer Analyse wurde das Verhältnis abgeleitet, das der Formel

entspricht.

Mehrere Analysen sind erwünscht.¹ Wird diese Zusammensetzung durch neuere Versuche bestätigt, dann ist ein basisches Salz mit $2\text{N}_2\text{O}_5$ Mol. aufgefunden, was bis jetzt noch nicht der Fall war.

b) Das basische Salz $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Dieses Salz stellt perlmutterartig glänzende, krystallinische Schüppchen dar. Wie schon früher gefunden² und ich bestätigen kann, ist es das erste Zersetzungsprodukt von S_{10} durch Wasser. Es entsteht auch 2° durch Einwirkung von kalter verdünnter Salpetersäure auf S_{10} , wenn die Säure unter 6% N_2O_5 enthält, und also auch 3° durch Einwirkung von einer genügenden Menge kalten

¹ Die großen Beschwerden, um die Flüssigkeit abzusaugen, so daß sie im Augenblick in der Pipette flüssig blieb (was nur einmal gelang), und Mangel an Zeit war Ursache, daß die Untersuchung des Salzes nicht fortgesetzt ist.

Die Analyse ergab (Versuch 55):

	Lösung:	Krystallbrei:
Bi_2O_3	55.62 %	45.03 %
N_2O_5	33.80 %	37.60 %

Die Zusammensetzung des Krystallbreies ist in Fig. 16 angegeben durch Punkt *c*. Aus dieser Lage ergibt es sich, daß hier von einem neuen Hydrat von *S* nicht die Rede ist, denn *c* liegt über der Linie, welche aus *A* nach dem Punkte, der $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{N}_2\text{O}_5$ vorstellt, gezogen wird. Auf der zwischen *c* und Punkt 55 gezogenen Linie liegt ebensowenig der Punkt, welcher einem der basischen Salze B_{1-1-1} oder B_{1-1-2} oder B_{8-5-8} entspricht. Dagegen liegt der Punkt $\text{S}(=\text{B}_{1-2-2})$ wohl auf der Linie, welche durch 55 und *C* gezogen wird, was die Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wahrscheinlich macht.

² Nach den Untersuchungen von DULK (11, 1844), BECKER (14, 1848), JANSSEN (16, 1851) und RUGE (25, 1865). HEINTZ (10) hat es nach seiner Beschreibung schon im Jahre 1844 bereitet, doch trocknete es zu stark (auf 120°) und erhielt dadurch:

Wassers auf eine nicht zu saure Lösung von S_{10} . Im letzten Fall dauert es bisweilen einige Augenblicke, bevor die Schüppchen herausfallen.

Unter dem Mikroskope zeigen sich dieselben als äusserst dünne gestreifte, krystallinische Plättchen, ohne bestimmte Krystallform. Sie sind doppelbrechend und halten Mutterlauge fest, wie aus der Analyse erfolgt, nachdem sie auf einer porösen Platte getrocknet waren.

Tabelle I.

Folgenummer der Versuche	Methode der Bereitung	%	%	%	Verhältn. d. Komp. Bi_2O_3 N_2O_5 H_2O
		Bi_2O_3	N_2O_5	H_2O	
5	S_{10} mit verd. Salpeters.	74.27	17.71	8.02	1 : 1.02 : 2.8
4	S_{10} mit 3.2 Tl. Wasser	74.87	17.66	7.51	1 : 1.01 : 2.6
61	S_{10} mit 24 Tl. Wasser	74.70	17.67	7.63	1 : 1.02 : 2.6
62	S_{10} mit 24 Tl. Wasser	74.63	17.53	7.84	1 : 1.01 : 2.7
im Mittel:					1 : 1.01 ⁵ : 2.68

Die Versuche 4—5 wurden 3 Tage lang in einem Bade von 20° geschüttelt, wobei die Schüppchen ungeändert blieben.

Aus dieser Analyse folgt das Verhältniß 1:1 für das Bi_2O_3 und N_2O_5 , doch bleibt das Wasser unsicher. Wurde es über Schwefelsäure getrocknet, bis zum konstanten Gewicht (siehe

Bi_2O_3	N_2O_5	H_2O	
79.92	17.85	2.17	= 1 : 0.96 : 0.7
79.63	18.29	2.36	= 1 : 0.99 : 0.76

DULK erhielt es durch Einwirkung von 20 Tl. Wasser auf 1 Tl. S_{10} und fand:

$$\begin{aligned} 77.15\% & Bi_2O_3 \\ 16.39\% & N_2O_5 \\ 6.46\% & H_2O \end{aligned}$$

1—0.91—2.1, was er Magisterium Bismuthi nannte. Nach BECKER entsteht es auch durch Behandlung von S_{10} -Lösung mit Wismut; seine Analyse ergab 1—0.95—1.83. BECKER trocknete bei seinen Analysen über H_2SO_4 oder $CaCl_2$, erwähnt aber nicht wie lange. Es hat sich mir ergeben, daß auf diese Weise kein konstantes Gewicht für das Salz 1—1—2 zu erhalten ist. Auch JANSSEN trocknete angeblich bis zum konstanten Gewicht in vacuo über Schwefelsäure und erhielt 77.1 Bi_2O_3 , 17.2 N_2O_5 —5.7 H_2O = 1—0.96—1.9.

die untenstehenden Tabellen II—VI), so wurde in 4 Versuchen die Zusammensetzung erhalten:¹

1—1.01 : 0.72
1—1.01—0.73
1—0.99—0.75
1—0.98—0.74

Es verliert also keine Salpetersäure, doch zu viel Wasser. Die Analyse von JANSSEN (S. 359) ergab 1—0.96—1.9 und kann also kein Salz betreffen, das bis zum konstanten Gewicht (und zwar im Vakuum) getrocknet ist. Er hat das Trocknen nicht lange genug fortgesetzt.

Es war nötig, den Gang der Entwässerung näher kennen zu lernen. Dafür wurden verschiedene Mengen Salz über Schwefelsäure verschiedener Stärke gestellt und jeden Tag gewogen. Da die Zusammensetzung des Salzes am Ende der Entwässerungsversuche durch eine Analyse bestimmt wurde und weil es sich dabei ergab, daß keine Salpetersäure entwichen war,² so konnte die Zusammensetzung jedesmal während der Entwässerung aus den Gewichtsverlusten berechnet werden.

Es ergab sich zuerst, daß die Menge Wasser, die über 2 Mol. anwesend war, schnell entwich, daß aber das Wasser von 2 bis 0.95 Mol. H₂O nur langsam verdampfte, und der Gehalt auf $\frac{3}{4}$ Mol. stehen blieb (bei $\pm 15^\circ$).

4 g wurden über konzentrierte Schwefelsäure gestellt.

Tabelle II.

		Zusammenstzg.	Verlust
Einstellung am	7. Dez. 11 ^h	1 : 1 : 2.72	
	7. „ 3 ^h	1 : 1 : 1.8	0.92 in 11 Stunden
	8. „ morgens	1 : 1 : 1.74	0.06 „ $\frac{3}{4}$ Tag
	9. „ „	1 : 1 : 1.71	0.03 „ 1 „
	9.—22. „ „	1 : 1 : 0.73	0.98 „ 13 „
	22., 23., 24. „ „	1 : 1 : 0.73	konstantes Gew.

¹ Gefunden in Prozenten:

Bi ₂ O ₃	N ₂ O ₅	H ₂ O
79.25	18.55	2.20
79.17	18.59	2.24
79.39	18.29	2.32
79.54	18.17	2.29

² Diese Analysen sind oben schon erwähnt.

Ein zweiter Versuch über konzentrierte Schwefelsäure mit 3.5 g ergab:

Tabelle III.

	Zusammensetzung	Gewichtsabnahme
30. Dez. (Anfang)	1 : 1 : 2.8	
31. Dez.	1 : 1 : 1.7	108 mg in 1 Tag
31. Dez. bis 15. Jan.	1 : 1 : 1.46	30 „ in 15 „
15. Jan. bis 21. Febr.	1 : 1 : 0.82	60 „ in 5 Wochen, abnehmend von 2 mg bis 0.4 mg täglich.
21. Febr. bis 27. April	1 : 1 : 0.74	9 „ in 2 Monaten

Es war jetzt die Frage, ob das Salz (da es krystallinisch war) eine eigene konstante Dampfspannung besaß. Es ergab sich, daß die gesättigte Lösung (Mutterlauge) bei 15° eine Dampfspannung besaß zwischen 10.6 und 10 mm, denn bei einer Dampfspannung von 10.6 mm und darüber nahm das Salz Wasser auf, bei 10 mm verlor es Wasser bis 1.93 H₂O, wie folgende Tabelle ausweist (8 g Substanz):

Tabelle IV.

	anfänglich	10 mm Dampfspannung				
		1 Tag	1 Tag	2 Tage	1 Tag	2 Tage
Mol. H ₂ O	2.97	2.00	1.94 ⁴	1.93 ⁵	1.93 ²	konst. Gew.

Darauf wurde es auffolgend über Schwefelsäure verschiedener Konzentration (deren Dampfdruck abnahm von 10 bis 0 mm) gestellt, so lange jedesmal, bis das Gewicht in einem oder zwei Tagen nicht mehr abnahm.

Tabelle V.

Dampfdr. in mm	9.5 mm	9 mm	8.7 mm	8 mm	7 mm	6 mm	6 mm
	1 Tg. 1 Tg. 2 Tg.	1 Tg. 4 Tg. 2 Tg.	1 Tg. 1 Tg. 1 Tg. 1 Tg.	1 Tg. 1 Tg. 1 Tg. 1 Tg.	1 Tg. 1 Tg. 1 Tg. 1 Tg.	1 Tg. 4 Tg. 21 T.	
Mol. H ₂ O	1.91 ⁵ kst.	1.89 kst.	1.87 kst.	1.86 kst.	1.85 kst.	1.83	0.95 0.72 ⁸

Für die Dampfdrucke von 6 bis 0.0 mm diente eine neue Portion (7 g) des Salzes:

Tabelle VI.

Dampfdruck	5.2 mm	2.9 mm	1.8 mm	0.8 mm	0.0 mm
	Anfängl.	1 Tg. 1 Tg. 2 Tg.	1 Tg. 1 Tg. 1 Tg. 1 Tg.	1 Tg. 2 Tg. 1 Tg.	31 T. 10 T.
Mol. H ₂ O	3.30	1.87 ⁵ 1.85 ⁸ 1.83 ⁸ kst.	1.78 ⁸ kst.	1.74 kst.	1.67 kst. 0.75 kst.

Einige Stunden genügen also, um die Zusammensetzung (3.3 bis 2.6 Mol. Wasser) auf 2 Mol. H_2O zurückzubringen, was der Verdampfung der eingeschlossenen Mutterlauge zuzuschreiben ist. Dies findet nicht allein in so kurzer Zeit über konzentrierter Schwefelsäure statt, sondern auch über Schwefelsäure von 5 mm (Tab. VI). Über eine Säure von 10 mm (Tab. IV) gelang es zufälligerweise schon nach ungefähr einem Tag die Zusammensetzung mit 2.0 H_2O zu erzielen. Zufälligerweise, denn nachher fängt gleich ein weiterer Wasserverlust an, jedoch mit geringer Geschwindigkeit. Der Wassergehalt betrug nämlich:

bei 10 mm Druck	1.93	nach 5 Tagen	} dann wurde der Verlust in einzeln. Tagen unmerkbar.
„ 5 „	1.83	„ 4 „	
„ 0.0 „	1.71	„ 1 Tag,	

dann ging der Verlust mit abnehmender Geschwindigkeit fort bis 0,73.

Merkwürdig ist es, daß die Druckverminderung nur eine geringe Wasserentziehung verursacht; bei 0.8 mm ist der Gehalt noch 1.67 H_2O . Noch merkwürdiger ist es, daß der Wasserverlust nach jeder Druckverminderung bald aufhört, oder wenigstens im Verlauf von 1—2 Tagen unmerkbar wird. Über Schwefelsäure geht die Entwässerung bis auf 0.7 auch noch langsam und zwar mit abnehmender Geschwindigkeit fort. Beim Versuch von Tab. VI betrug der Verlust über Schwefelsäure:

am ersten Tag	31 mg
„ zweiten „	15 „
„ dritten „	12 „

und so während eines Monats weiter abnehmend von 12—0.5 mg in einem Tage.

Die Schüppchen haben also die Zusammensetzung:

Der höhere Gehalt an Wasser, der nach den Analysen in Tab. I gefunden ist, gehört zur zwischen den Krystallen eingeschlossenen Mutterlauge. Das Salz hat eine Dampfspannung von etwas über 10 mm. Sobald aber diese Zusammensetzung unter diesem Drucke erreicht ist, fängt ein langsamer Wasserverlust an, welcher bei fortwährender Druckverminderung zunimmt, jedoch bei 0.0 mm und einem Gehalt von ungefähr 0.7 Mol. H_2O aufhört. Man kommt also durch eine Druckverminderung nicht, ebensowenig wie beim Salz

S_{10} (Seite 354) zu einem Druck, wobei ein neues Hydrat entsteht, z. B. 1—1—1 oder 2—2—1. Sonst müßte das Salz zwischen dem Druck von ± 10 mm und diesem niedrigeren Druck kein Wasser verlieren. Betrachtet man dann auch das Salz während dieser Entwässerung, so sieht man, daß die Krystalle trübe geworden sind; es scheint sich eine amorphe Substanz zu bilden, deren Wassergehalt von Dampfdruck und Temperatur kontinuierlich abhängig ist.

Damit ist jedoch die Erscheinung noch nicht genügend erklärt, nach meiner Meinung. Betrachten wir darum die Erscheinung etwas näher.

Beide Salze S_{10} und B_{1-1-2} besitzen eine bestimmte Dampfspannung (± 8.5 und ± 10.3 mm), jedoch sie betragen sich nicht als die krystallinen Hydrate der Chlorüre, Sulfate, Karbonate, Phosphate von starken Basen (wie Alkalien und alkalische Erden), oder auch von schwächeren Basen (wie ZnO , CuO u. s. w.). Diese verlieren erst Wasser, wenn der Dampfdruck, worunter sie stehen, etwas unter ihren eigenen Dampfdruck gefallen ist. In diesem Fall entsteht ein niedriges, krystallinisches Hydrat, oder ein Anhydrid. Bei isothermischer Anfuhr von Wärme und isobarischer Vergrößerung des Volums kann dieser Übergang bei dem eigenen Dampfdruck allmählich stattfinden; dieser Druck ist der Grenzdruck, wobei beide Hydrate neben einander bestehen können. Es gilt die Umsetzung auf einem Punkt einer Tripellinie in einem binären System. Ist das höhere Hydrat in das niedrigere ganz umgesetzt, so hört der Wasserverlust bei weiterer Druckverminderung auf, bis daß der eigene Dampfdruck des niedrigeren Hydrats erreicht ist u. s. w.

Bei diesem Übergang in ein niedrigeres Hydrat hat der Wasserverlust mit konstanter Geschwindigkeit statt, weil es hier eine chemische Zersetzung gilt, — kleine Abweichungen dargelassen, namentlich beim Anfang und beim Ende, welche eine Folge sind von der Größe der Krystalle, oder von anderen schwachen Faktoren.¹

Dagegen bei amorphen Stoffen, namentlich bei kolloidalen, wie die Hydrogels von SiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 u. s. w., ist der Wasserverlust kontinuierlich abhängig vom Dampfdruck (Konzentration der Gasphase), von der Temperatur und von den Modifikationen, die der Gel

¹ Dies folgt aus den Untersuchungen von BAKHUIS ROOZEBOOM, z. B. der Hydrate von $CaCl_2$. Siehe auch die Bestimmungen der Hydrate von K_2CO_3 und Na_2CO_3 von B. R. DE BRUYN in seiner Dissertation (Leiden 1899, S. 77—80) und von C. H. KETNER (desgl. Leiden 1901, S. 19 u. 20). (*Zeitschr. phys. Chem.* 32, 86 und 39, 641.)

in seinem Bau erfährt und hat mit kontinuierlich abnehmender Geschwindigkeit statt. Die Entwässerung betreffe hier nicht eine chemische Verbindung, sondern eine Absorptionsverbindung. Nun hat die Entwässerung von S_{10} und B_{1-1-1} vielmehr den letzten Charakter. Sie müssen jedoch in diesem Fall bei der Entwässerung amorph werden. Damit stimmt wohl überein, daß bei jedem Dampfdruck zwischen 10^5 mm und 0.0 mm nach kurzer Zeit ein Stillstand stattfindet, und also eine bestimmte Zusammensetzung erhalten wird. Jedoch damit stimmt nicht, daß der Wasserverlust jedesmal so gering ist (bei 9^8 mm ist der Gehalt noch $1.9H_2O$, bei 6 mm $1.8H_1O$, bei 0.8 mm $1.67H_2O$, bei 0.0 mm 0.72),¹ und daß man nicht annehmen kann, daß die ganze Menge Krystalle schon gleich nach der ersten Dampfdruckverminderung in den amorphen Zustand übergegangen ist. Und doch wäre diese Annahme nötig, wenn die Entwässerung einem amorphen Körper gelten sollte. Bei amorphen Stoffen, wie Hydrogels, die keine chemische Verbindung mit Wasser sind, muß bei einer Druckverminderung die ganze Masse in allen ihren Teilen solange Wasser verlieren, bis der Dampfdruck der äußersten Wasserschicht, die jedes Teilchen umgiebt, mit dem verminderten Dampfdruck Gleichgewicht macht. Bei jeder Druckverminderung der Dampfphase hat (oder findet) der Wasserverlust dann mit abnehmender Geschwindigkeit statt und wird ein konstant bleibender Wassergehalt erreicht.²

Dieser Widerspruch läßt die Frage aufkommen, ob hier ein anderer Fall vorliegt. Ich halte es jedoch nicht für unwahrscheinlich, daß hier eine Verzögerungserscheinung sich vorthut, die den Anschein erweckt, daß beide Salze weder den Gesetzen der krystallinischen, noch den Gesetzen der amorphen Körper genau folgen. Die Entwässerung hat einen sehr langsamen Gang, selbst über Schwefelsäure, wo die Druckdifferenz 10 mm beträgt und also sehr bedeutend ist; um so mehr, wenn die Druckdifferenz nur einzelne Millimeter beträgt. Eine Umkrustung der Krystalle durch die sich bildenden amorphen Stoffe kann auch die Verzögerung teilweise verursachen. In der letzten Zeit ist die Aufmerksamkeit mehr und mehr auf Verzögerungserscheinungen gelenkt worden und sind allerhand metastabile

---

¹ So beträgt bei 15^0 und 0.0 mm der Wassergehalt vom Hydrogel der Kieselsäure 0.3—0.1 H_2O (je nach der Modifikation, die er erfahren hat) vom roten Hydrogel des Eisenoxys 1.6 bis 0.7, der Alaunerde 2.6 bis 1.6 u. s. w.

² Sekuläre Wasserverluste, infolge sekulärer Änderungen in dem amorphen Körper, dargelassen.

Zustände (Pseudogleichgewichte) bemerkt und dadurch erklärt worden. Um ein einzelnes Beispiel zu nennen, weise ich auf die Verzögerungen bei der Anhydritbildung aus Gips, welche VAN'T HOFF neulich beschrieben hat.¹ Auch bei den Umsetzungen einer Menge von Salzen und Doppelsalzen hat VAN'T HOFF, (wie früher ROOZEBOOM bei den Hydraten des Thoriumsulfats) Verzögerungen beobachtet und hält es für nicht unwahrscheinlich, daß die Valenzzahl der Atomgruppen oder Atomen auf die Verlangsamung der Umsetzungen grossen Einfluß hat. Nun ist Wismut ein trivalentes Element. Mit dieser Ansicht (daß der abnormale Gang der Entwässerung durch Verzögerung zu erklären ist) als Leithypothese ist eine nähere Untersuchung über die Entwässerung sehr erwünscht. Das Salz B_{1-1-1} eignet sich dafür besser als S_{10} , da das letzte auch Salpetersäure verliert.

c) Das basische Salz B_{1-1-1} .²

Es kann entstehen 1. aus B_{1-1-2} in Berührung mit einer salpetersäurehaltigen Lösung, 2. aus S_{10} durch Erhitzung.

1. Aus B_{1-1-2} .

Wie oben mitgeteilt, entsteht es nicht aus den Schüppchen bei der Entwässerung auf 15°. Wohl entsteht es daraus, wenn diese mit der Mutterlauge, worin sie sich gebildet haben (S_{10} mit Wasser) oder mit verdünnter Salpetersäure in Berührung bleiben. Nur muß die Lösung nicht zu verdünnt sein, sonst entsteht das Salz B_{6-5-8} aus den Schüppchen. Wie der Übergang von B_{1-1-2} in B_{1-1-1} , und die Geschwindigkeit dieses Prozesses von der Konzentration der Lösung (an Salpetersäure und Wismutoxyd) und von der Temperatur abhängt, wird in § 4 besprochen werden. Man bereitet die Krystalle am schnellsten, wenn man 1 Teil S_{10} mit 1 Teil Wasser behandelt und dann so lange auf einem Wasserbade erwärmt, bis die Schüppchen in schwere Krystalle übergegangen sind.

Die feste Phase von drei Gleichgewichtsversuchen (3, 8, 10 auf der Tabelle X, S. 386) wurde analysiert. Auf einer porösen Platte getrocknet, verloren die Krystalle über Schwefelsäure nicht mehr an Gewicht. Die Krystalle von Versuch 3 waren nach langer Zeit aus den Schüppchen gebildet, durch Berührung mit einer Mutterlauge welche entstanden war aus 1 Teil S_{10} und 11 Teilen Wasser. Die Krystalle von Versuch 8 und 10 waren in kurzer Zeit in einer Lösung aus S_{10} mit verdünnter Salpetersäure entstanden.

¹ Arch. Neerlandaises (1901). Série II. 6, 471.

² In vielen Handbüchern findet man die Formel geschrieben $2(\text{BiONO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Tabelle VII.

Nummer des Versuches	% Bi_2O_3	% N_2O_5	% H_2O	Zusammensetzung		
				Bi_2O_3	N_2O_5	H_2O
3	78.5 ⁰	18.4 ⁰	3.1 ⁰	1	1.01	1.02
10	78.8 ¹	18.2 ⁹	2.9 ⁰	1	1.00	0.95
8	78.9 ⁴	18.2 ³	2.8 ³	1	0.99	0.92

Die Krystalle, abgebildet in Fig. 5 und 6, sind wahrscheinlich monoklin. Die von Fig. 5 waren (unter dem Mikroskop) gröfser und dicker, weil ihre Bildung so lange gedauert hatte.¹ Ihr Auslöschungswinkel variierte zwischen 10 und 15°, abhängig von ihrer verschiedenen Lage. Ihre Zusammensetzung ist:

Die Verbindung kann jedoch auch in hexagonaler Krystallform auftreten. Im Versuch 12 hatten die Krystalle zuerst die Form wie Fig. 6. Einen Monat später waren dabei auch, wie Fig. 7 ausweist, die hexagonalen Plättchen (*b*) gekommen, scheinbar isotrop, doch rechts auslöschbar, wenn sie auf einer Seitenfläche lagen (wie *a* in Fig. 7). Fig. 8 zeigt das Gemisch von prismatischen (*a*) und hexagonalen (*b*) Krystallen, die sich aus B_{1-1-2} gebildet haben bei 65°, in der Lösung von Versuch 39;² diese Krystalle waren von gröfserer Abmessung.³ Es gelang nicht, auf diesem Wege ein reines Präparat von hexagonalen Krystallen zu erhalten. Sie waren immer mit monoklinen Krystallen gemischt. Die hexagonalen Krystalle haben dieselbe chemische Zusammensetzung wie die anderen (siehe S. 367). Auch die Lösung, worin sie sich gebildet haben, hat nach der Analyse keine merkbare Änderung dadurch erfahren, obgleich eine sehr kleine Änderung theoretisch wahrscheinlich, wenn nicht notwendig ist.⁴ Die hexagonale Krystallform ist vermutlich noch etwas stabiler als die andere.

¹ Das Krystall *a* (Fig. 5) war lang 108 μ , breit 33 μ . In diesen wie in allen Figuren ist die Gröfse der Krystalle eine willkürliche.

² Zu diesem Versuche waren 54 g S_{10} geschüttelt worden mit 30.9 g Salpetersäure (von 4.8% N_2O_5) bei 65°.

³ Krystall *a* (Fig. 8) war 208 μ lang, 30 μ breit; Auslöschungswinkel 15°; *c* ist ein hexagonales Krystall, das auf einer Seitenfläche liegt und in diesem Stand rechts auslöscht.

⁴ So ist die Stärke der Lösung, welche mit $\text{JCl}\alpha$ und welche mit $\text{JCl}\beta$ in Gleichgewicht ist, verschieden. Ebenso die mit $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\alpha$ und mit $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\beta$. (STORTENBEKER, *Zeitschr. phys. Chem.* 3, 11; BAKHUIS ROOZBOOM, *Arch. Neerland.* 8, 9 (1888).

Obgleich die Umsetzung der Schüppchen, wenn dieselben mit der Mutterlauge in Berührung bleiben, früher von vielen beobachtet ist, so sind doch die meisten Angaben darüber unrichtig: 1. von JANSSEN, daß diese Umsetzung unabhängig ist von der Temperatur, und daß dabei das Salz B_{5-4-9} entstehe; 2. von BECKER, daß dieses letzte Salz sich bei der gewöhnlichen Temperatur in der Mutterlauge bildet; 3. von YVON (28, 1877), daß durch Behandlung von S_{10} mit 16 Teilen Wasser ein Salz erhalten wird, welches durch Berührung mit der Mutterlauge in ein Salz der Zusammensetzung 1—1—0.5 (schiefe Prismas mit einem Parallelogramm als Basis) übergeht. Keiner der früheren Untersucher hat durch Behandlung der Schüppchen B_{1-1-2} mit der Mutterlauge ein gut krystallisiertes Salz der Zusammensetzung B_{1-1-1} erhalten.

2. Aus S_{10} durch Erhitzung entstanden.

Auf diese Weise ist es schon erhalten durch GRAHAM (8, 1839), GLADSTONE (12, 1848) und RUGE (25, 1865) bei einer Temperatur von 78° oder darüber.

Eine genaue Untersuchung (S. 354) lehrte, daß die Zersetzung von S_{10} schon bei 75.5° stattfindet (nachdem es erst bei 72° eine geringe Schmelzung durch anhängende Mutterlauge erfahren hat), unter Bildung einer Flüssigkeit und eines anderen krystallinischen Salzes.

Dieses Salz bestand aus denselben kleinen hexagonalen Platten, so wie sie schon in Fig. 7 abgebildet sind (b). Wie schon mitgeteilt, sind sie scheinbar isotrop; liegen sie jedoch auf einer Seitenfläche, so löschen sie rechts aus. Es sind also hexagonale Prismas. Ein einzelnes Mal wurde auch die andere Krystallform erhalten, wie die auf Fig. 5 abgebildete (b), welche durch Einwirkung von Wasser auf S_{10} erhalten ist und dieselbe Zusammensetzung hat. Sie können mit verdünnter Salpetersäure (10% N_2O_5) abgewaschen werden, weil sie dadurch nicht geändert werden und sich nur schwer lösen (S_{10} ist darin leicht löslich). Nachdem also die Mutterlauge soviel als möglich entfernt war, wurden die Krystalle mit dieser Salpetersäure ausgespült und 1. auf einer porösen Platte getrocknet, 2. über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse ergab das Verhältnis:

1. 1 : 1.00 : 1.36,
2. 1 : 1.00 : 1.11.

Die Zusammensetzung des Salzes ist also $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, wie für die andere Krystallform gefunden ist. Das Verhältnis zwischen Bi_2O_3 und N_2O_5 ist sehr genau (1:1.00); das Zuviel an Wasser ist wohl anhängender Mutterlauge zuzuschreiben.¹

§ 3. Die basischen Salze, worin die Molekühlzahl von N_2O_5 kleiner ist als die von Bi_2O_3 .

In der Litteratur kommen zahlreiche Angaben vor über die Salze 6—5—8, 5—4—9, 4—3—9, 5—3—8, 5—3—6 und schliesslich noch 2—1—1, die alle durch weitere Einwirkung von Wasser auf 1—1—1 unter verschiedenen Umständen entstehen sollen. Herr RUTTEN hat bei seinen ausführlichen Untersuchungen nur zwei dieser Verbindungen konstatieren können, 6—5—8 (oder 6—5—9) und 2—1—1, und dabei eine neue angetroffen: 10—9—7.

d) Das Salz $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 8(9)\text{H}_2\text{O}$.²

Das Salz $\text{B}_{6-5-8(9)}$ wurde erhalten:

1. Nach längerer Zeit aus den Schüppchen (B_{1-1-2}) unter einer verdünnten Lösung bei der gewöhnlichen Temperatur (Versuch 1 und 2 Tab. X); die Schüppchen waren entstanden aus 1 Teil S_{10} mit 24 Teilen Wasser.

2. Nach ein oder mehr Tagen bei der gewöhnlichen Temperatur aus einer Lösung der Schüppchen, die entsteht, wenn man eine saure Lösung von S_{10} mit viel kaltem Wasser zersetzt, woraus nach einiger Zeit das Salz krystallisiert.

3. Aus den Schüppchen, wenn sie Wasser anziehen aus gesättigtem Wasserdampf bei der gewöhnlichen Temperatur.

4. Bei höherer Temperatur bis 80° durch Behandlung von S_{10} mit viel Wasser, so daß die Konzentration der Lösung gering sei, z. B. 1 Teil Salz mit 24 Teilen Wasser.

¹ Eine Beobachtung von BECKER (22, 1854) ist jetzt zu erklären. Er fand, daß sich durch Eindampfen einer gesättigten Lösung von S_{10} bisweilen weißse, krystallinische Ränder absetzen, welche unter dem Mikroskope aus hexagonalen Blättchen bestehen. Sie hatten die Zusammensetzung 5—4—12. In diesem Versuche muß beim Eindampfen S_{10} sich abgesetzt und bei 75.5° gespalten haben in eine Flüssigkeit und das Salz 1—1—1. Die gefundene Formel muß auf Analysefehlern beruhen, und dabei wird ein auf diese Weise bereitetes Präparat noch unzersetztes S_{10} enthalten haben.

² 6—5—8(9) bedeutet, daß der gefundene Wassergehalt zwischen 8 und 9 schwankt.

5. In größeren Krystallen durch Digestion der kleinen Krystalle während einiger Zeit mit heissem Wasser.

Das Salz $B_{6-5-8(9)}$, wenn es aus den Schüppchen nach 1. entstanden ist, also langsam bei der gewöhnlichen Temperatur, besteht aus rhombischen Krystallen, mit einem Auslöschungswinkel von 90° . Sie sind abgebildet in Fig. 9; *a* ist unter dem Mikroskop betrachtet bei auffallender, *b* bei durchfallender Beleuchtung; *c* ist schematisch gezeichnet. Sie sind zweiachsig, optisch negativ, rhombisch und zeigen einen grossen Axenwinkel. Wenn sie nach 4° , also bei höheren Temperaturen, gebildet sind, so wird ihre Bildung beschleunigt; sie zeigen sich dann als kleinere rechteckige rhombische Krystalle (Fig. 10 b).

Beide Formen gehören zum rhombischen System, doch die Bestimmung des Brechungsindex konnte hier nicht angewandt werden, denn es ist bei diesen Krystallen grösser als 1.8.¹

Sie sind also verschieden von den monoklinen Krystallen von B_{1-1-1} , die einen Auslöschungswinkel von $10-15^\circ$ haben.

Über Schwefelsäure verloren sie weder N_2O_5 , weder H_2O .

Die Analysen der festen Phase, nach den Methoden 1—5 bereitet, ergaben:

Nach 1.

Aus 1 Teil S_{10} mit 24 Teilen Wasser
nach einigen Monaten. Krystalle

Fig. 9.	Bi_2O_3	N_2O_5	H_2O	
79.94 %	—15.5 %	—4.49 %	= 6	5.0 8.4 lufttrocken.

Idem von einer zweiten Bereitung

Krystalle Fig. 9.	79.70—15.38—4.92 %	= 6	4.99	9.5	„
	79.96—15.43—4.61 %	= 6	4.99	8.9 ⁶	schwastrocken.

Nach 2.

1 Teil S_{10} mit 24 Teilen Wasser
gemischt und gelöst in 120 Teilen
Wasser. Krystalle nach einiger Zeit
abgesetzt. Krystalle Fig. 10a.

79.79—15.70—4.51 %	= 6	5.0	8.4	lufttrocken.

¹ Der Brechungsindex einer Lösung von Schwefel in Methylenjodür. Wir besitzen bis jetzt keine Flüssigkeit, die einen höheren Brechungsindex hat und diese Krystalle nicht angreift.

Nach 3.

Schüppchen in gesättigtem Wasserdampf. Die Masse hatte sich mit einer Wasserschicht überdeckt und ein Jahr über Wasser gestanden.

Dicke Krystalle Fig. 9.

	Bi_2O_3	N_2O_5	H_2O	
79.59—15.53—4.90 %	= 6	5.04	9.5	lufttrocken.

Nach 4.

Durch Erhitzung von 1 Teil S_{10} mit 24 Teilen H_2O bei $\pm 75^\circ$ bis der Niederschlag krystallinisch geworden. Die kleineren und dünneren Krystalle von Fig. 10b.

80.1—15.75—4.16 %	= 6	5.04	8.0 ⁴	„
79.9—15.70—4.40 %	= 6	5.04	8.5	„

Nach 5.

Die kleineren Krystalle einige Zeit mit siedendem Wasser digeriert, wodurch teilweise gröfsere ganz klare Krystalle entstanden. Fig. 11.

80.35—15.44—4.21 %	= 6	4.96	8.1	„
80.45—15.46—4.08 %	= 6	5.0	7.96	schwstrocken.

Alle diese Analysen genügen noch nicht, um auszumachen, wie groß der Wassergehalt ist, 8 oder 9 Mol. H_2O , selbst nicht, ob bei gewöhnlicher Temperatur der Gehalt 9 und bei höherer Temperatur der Gehalt 8 erhalten wird, obgleich das nicht unwahrscheinlich ist. Man bedenke dabei, daß das Wasser aus dem Verlust bestimmt ist und also die Fehler der Wismut- und Salpetersäurebestimmung in sich schließt.

Bei langsamer Bildung auf der gewöhnlichen Temperatur scheinen die gröfseren rhombischen, bei höherer Temperatur die kleineren rechteckigen Krystalle sich zu bilden. Doch gehen die kleineren rechteckigen durch Sieden mit Wasser in die gröfseren über. Es gelang nicht, ein Präparat zu bekommen, daß allein aus diesen gröfseren Krystallen von Fig. 11 bestand, doch ist die Zusammensetzung vom Präparat 5 nicht verschieden vom Präparat 4, welche aus lauter kleinen Rechtecken bestand, 6—5—8.

Eine ähnliche Zusammensetzung haben auch frühere Untersucher bisweilen gefunden, wie BECKER (15 und 22), JANSSEN (20),

RUGE (26) und HEINTZ (13), jedoch unter sehr verschiedenen Bedingungen, und das Produkt meistens angedeutet als das Magisterium Bismuthi DUFLOS; 1. durch BECKER, indem er die Schüppchen mit der Mutterlauge erwärmte bei 60° , oder S_{10} mit heissem Wasser behandelte,² als kleine kurze Prismas; 2. durch RUGE, als er die Schüppchen eine halbe Stunde mit 50 Teilen Wasser auf 90° erhitzte³ und aus der Mutterlauge noch Krystalle erhielt;⁴ 3. durch HEINTZ, der sehr genau analysierte, als er das Salz 1—1—1 mit Wasser digerierte.⁵ JANSSEN (20) hat das Salz nicht angenommen, obgleich einige seiner Analysen dieselben Zahlen ergaben.

e) Das Salz, $B_{10-9-7(8)}$.

Indem aus konzentrierten Lösungen (1 Teil S_{10} mit 1—3 Teilen Wasser) sich aus den Schüppchen das Salz B_{1-1-1} bildet, und aus verdünnten Lösungen bei Erhöhung der Temperatur sich $B_{6-5-8(9)}$ absetzt, so setzt sich aus mäßig verdünnten bei $\pm 80^{\circ}$ ein basisches Salz ab, wo die Krystallform und die chemische Analyse auf eine andere Zusammensetzung weisen.

Die Krystalle sind abgebildet in Figur 12. Sie haben, wie $B_{6-5-8(9)}$, einen Auslöschungswinkel von 90° ; b ist bei auffallender, c bei durchfallender Beleuchtung gezeichnet.⁶ Die Axenfläche liegt horizontal; ein Axenbild war nicht zu sehen. Obgleich sie mit den Krystallen von $B_{6-5-8(9)}$ viel Ähnlichkeit besitzen, so machen sie doch einen anderen Eindruck, und haben eine schwächere Doppelbrechung. Die Analysen ergaben:

1. Aus 1 Teil S_{10} und 3 Teilen Wasser auf einem Wasserbade bereitet: gut ausgebildete Krystalle Fig. 12.

Bi_2O_3	N_2O_5	H_2O	Bi_2O_3	N_2O_5	H_2O
80.70—17.07—2.23	$\%_o =$		10—9.1—7.1	schwefels.trocken	
80.32—16.98—2.7	$\%_o =$		10—9.1—8.6	lufttrocken	

2. Von einer zweiten Bereitung (wie 1):
(dieselben Krystalle)

80.22—17.16—2.62	$\%_o =$	10—9.2—8.4	„	„

¹ 80.29—15.24—4.47 $\%_o$ = 6—4.8—8.9.

² 80.19—15.62—4.19 $\%_o$ = 6—5.0—8.1.

³ 80.47—15.2 —4.33 $\%_o$ = 6—4.8—8.4.

⁴ 79.68—15.82—4.5 $\%_o$ = 6—5.1—8.7.

⁵ 6—5—8.2.

⁶ Die Länge von Krystall a beträgt 113 μ .

3. Aus 1 Teil S_{10} und 10 Teilen Wasser

auf dem Wasserbade bereitet:

(dieselben Krystalle)

$$\begin{array}{c} \text{Bi}_2\text{O}_3 \quad \text{N}_2\text{O}_5 \quad \text{H}_2\text{O} \\ 80.32-17.16-2.52\% = 10-9.2-8.0 \text{ lufttrocken} \end{array}$$

4. Von einer zweiten Bereitung wie (3):

$$\begin{array}{l} 80.32-17.10-2.58\% = 10-9.1-8.3 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \\ 80.62-17.15-2.23\% = 10-9.1-7.1 \text{ schwefels.trocken} \end{array}$$

Die Zusammensetzung¹ entsprach also schwefelsäuretrocken ungefähr der Formel B_{10-9-7} und lufttrocken B_{10-9-8} . Die Zusammensetzung kann nicht eine Folge davon sein, daß es ein Gemisch ist von Krystallen B_{1-1-1} und B_{6-5-8} (9), denn unter dem Mikroskop war bei dem Präparat der Analysen 1 und 2 kein einzelnes Krystall zu finden, das einen Auslöschungswinkel von $10-15^\circ$ besaß.

Der Gedanke drang sich auf, daß diese Präparate möglicherweise aus Krystallen bestanden, die sich in einem Übergangszustande befanden. Darum wurde 1 Teil S_{10} mit 10 Teilen Wasser auf dem Wasserbade erhitzt, und diese Erwärmung noch 4 Stunden fortgesetzt, nachdem der Niederschlag schon krystallinisch geworden war. Die Krystalle waren wie in Fig. 12 und ergaben:

$$80.77-16.80-2.43\% = 10-8.9-7.7 \text{ schwefels.trocken}$$

Danach wurden die Krystalle mit der Mutterlauge 24 Stunden erwärmt und erhalten:

$$80.81-16.88-2.31\% = 10-8.9-7.3 \text{ schwefels.trocken}$$

---

¹ Ein Präparat, das nach einer Vorschrift von BECKER (15) bereitet wurde, ergab dieselben Zahlen. Eine Lösung von S_{10} in 0.25 Teilen Wasser — worin also nur wenig basisches Salz abgesetzt war — wurde gegossen in 24 Wasser von 40° , und als der Niederschlag sich abgesetzt hatte, die Mutterlauge für $\frac{3}{4}$ durch Wasser von 40° ersetzt. Der Niederschlag war nach einiger Zeit vollkommen krystallinisch geworden, kleine Kryställchen, mit einem Auslöschwinkel von 90° . Fig. 14a. Sie machten den Eindruck von Skelett- oder Wachskrystallen, indem sie an beiden Enden kleine Höhlen zeigten.

Die Analyse ergab:

$$\begin{array}{l} 80.26-16.99-2.75\% = 10-9.1-8.8 \text{ lufttrocken} \\ 80.57-17.05-2.38\% = 10-9.1-7.7 \text{ schwefelsäuretrocken.} \end{array}$$

BECKER erhielt auf diese Weise ein Salz 5-4-9; er hat es jedoch mit Wasser eine Zeitlang ausgewaschen und also zersetzt.

Sie hatten also dieselbe Zusammensetzung behalten oder wenigstens nur eine kleine Verminderung der Salpetersäure erfahren. Überdies hätte ein Gemisch von B_{1-1-1} und $B_{6-5-8(9)}$ einen höheren Wassergehalt ergeben müssen. Doch komme ich auf diese Zusammensetzung später zurück (S. 376).

f) Das Salz, B_{2-1-1} . Fig. 15.

Dieses basische Salz¹ wurde erhalten als letztes krystallinisches Produkt der Einwirkung von heißem Wasser auf S_{10} . Um dieser Bildung genau nachzuspüren, wurde 1 Teil S_{10} mit 24 Teilen Wasser in einem Wasserbade digeriert, und die Flüssigkeit jedesmal nach 2 Stunden abgossen, und durch dieselbe Menge frischen Wassers ersetzt.

1. und 2. St. S_{10} übergegangen in $B_{6-5-8(9)}$, die Mutterlauge blieb bei Abkühlung klar.
3. und 4. St. Die Krystalle von $B_{6-5-8(9)}$ wuchsen. Die Flüssigkeit setzte bei Abkühlung kleine Krystalle ab, welche die Form von Fig. 10 hatten, also auch $B_{6-5-8(9)}$ waren.
5. und 6. St. Die Form der Krystalle blieb nach der mikroskopischen Beobachtung ungeändert. Aus der Flüssigkeit krystallisierten dagegen äußerst kleine sechseckige Plättchen (viel kleiner als die von B_{1-1-1}), wahrscheinlich schon das Salz B_{2-1-1} .
7. und 8. St. Die Krystalle waren nach 8 Stunden trübe geworden und übergegangen in ein feines krystallinisches Pulver. (Fig. 15). Die Lösung enthält fast kein Wismut mehr.

Dieses Pulver bestand aus krystallinischen Parzellen, meistens etwas sechseckig; alle zeigten unter dem Mikroskop einen stark leuchtenden Punkt in der Mitte und zwischen gekreuzten Nikols ein dunkles Kreuz. Diese Erscheinung macht es wahrscheinlich, daß sie Krystallaggregate sind.

Ihr Brechungsindex war höher als von CS_2 (1.6).

Die Analyse ergab:

$$\begin{array}{ccc} Bi_2O_3 & N_2O_5 & H_2O \\ 88.05-10.01-1.92\% & = & 2:0.98:1.1. \end{array}$$

---

¹ In den Handbüchern und in der Litteratur auch geschrieben als $(BiO)_2 \cdot NO_2 \cdot OH$ oder $BiO \cdot NO_3 \cdot BiOOH$.

Die Zusammensetzung war also:

und kommt überein mit den Ergebnissen von RUGE (25), LÜDDECKE (26) und DITTE (27).¹

§ 4. Die Bildung der Salze B_{1-1-1} , B_{6-5-8} (9) und B_{10-9-7}
aus dem Salz B_{1-1-2} .

Die Versuche haben gelehrt, daß das erste Produkt der Einwirkung von Wasser auf S_{10} das basische Salz B_{1-1-2} ist. Diese Schüppchen können mit einer Reihe von verdünnten sauren Lösungen Gleichgewicht machen. Jedoch dieses Gleichgewicht geht mit der Zeit in ein stabileres über, wobei sie in die obengenannten Salze übergehen; die Geschwindigkeit, womit dieser Übergang stattfindet, hängt von der Konzentration und der Temperatur ab. Es ist jetzt die Frage, unter welchen Umständen sich jedes dieser Salze bildet.

Bei der gewöhnlichen Temperatur hat sich das Folgende ergeben, nach den in Tabelle X erwähnten Versuchen (S. 386). Die Lösungen sind die Mutterlaugen, die sich gebildet haben, nachdem aus S_{10} durch Einwirkung von verschiedenen Mengen Wasser das Salz B_{1-1-2} sich abgesetzt hat. Wie man aus der folgenden Tabelle VIII sieht, geht die Umsetzung von B_{1-1-2} um so schneller, je nachdem diese Mutterlauge konzentrierter ist. Nur bei sehr verdünnten Mutterlaugen bleibt das Salz B_{1-1-2} längere Zeit bestehen und setzt sich dann in $\text{B}_{6-5-9(8)}$ um.² Ist die Lösung etwas stärker (1.5—8 Mol. Bi_2O_3 und 5.7—3.8 mal mehr

¹ RUGE digerierte basisches Salz so lange mit Wasser von 90°, oder wusch Magisterium Bismuthi mit kaltem Wasser tagelang aus, bis die Zusammensetzung konstant geworden war; LÜDDECKE, JANSSEN und DITTE bereiteten es durch wiederholtes Auskochen mit Wasser. DULK kochte Magisterium mit Wasser aus. RUGE und JANSSEN erwähnen, daß das Pulver krystallinisch war. Sie fanden durch Analyse:

DULK	2—1.08—4.2	} wahrscheinlich nicht getrocknet.
JANSSEN	2—1.02—3.6	
RUGE	2—0.98—1.06	} getrocknet bei 100°.
RUGE	2—1.0—1.1	
LÜDDECKE	2—1.3—1.5	} amorph?
DITTE	2—1—?	

Die Beobachtung von YVON (1877, 28), daß $\text{B}_{1-0.4-0.8}$ durch ein Alkali aus dem Salz B_{1-1-1} entstehen sollte, hat wohl keinen Wert. Ebenso wenig ist die Existenz eines von BECKER erwähnten Salzes 10—1—3.2 wahrscheinlich.

² Keiner der früheren Untersucher hat mitgeteilt, daß B_{6-5-8} auf gewöhnlicher Temperatur entsteht.

Tabelle VIII.

	In 1000 Mol. Wasser gelöst Bi_2O_3	Verhältnis d. Mol. Bi_2O_3 zu den Mol. N_2O_5 in der Lösung	Feste Phase mit der Lösung in Gleichgew.	Umsetzung der festen Phase
Vers. 1—2	0.126 0.132	1: 61 1: 66	} B_{1-1-2}	in $\text{B}_{6-5-9(8)}$ nach mehreren Wochen
Vers. 3—6	1.5—8.0	1: 5.7 bis 1: 3.8 ⁶		in B_{1-1-1} nach einigen Wochen ¹
Vers. 7—11	10.5—22	1: 3.7 bis 1: 3.3	} B_{1-1-1}	Das Salz B_{1-1-2} setzt sich um so schneller in B_{1-1-1} um, je nachdem die Lösung konzentrierter ist ²
Vers. 12—15	24—30	1: 3.3 bis 1: 3.2 ⁵	} B_{1-1-1}	Nach 5 Std. Schütteln war die feste Phase schon ganz umgesetzt in B_{1-1-1}

Mol. N_2O_5 auf 1000 Mol. H_2O), so bleibt das Salz B_{1-1-2} noch eine Zeit bestehen, jedoch es setzt sich in B_{1-1-1} um. Bei größeren Konzentrationen (10^5 —30 Mol. Bi_2O_3 und 3.7—3.2 mal mehr Mol. N_2O_5) bildete sich B_{1-1-1} schnell genug, daß nur die Lösungen analysiert wurden, die damit in Gleichgewicht gekommen waren. Bei der letzten Konzentration erschien S_{10} als feste Phase. Die Menge Salpetersäure in der Lösung im Verhältnis zum Bi_2O_3 nimmt mit der Konzentration stark ab, so daß sie von mehr als 60 Mol. abnimmt bis 3.2⁵ Mol. auf 1 Mol. Bi_2O_3 .

Wird die Temperatur erhöht, dann wird die Umsetzung beschleunigt. Dieselbe Menge S_{10} wurde mit zunehmenden Mengen Wasser erwärmt in Röhrchen, welche in ein Wasserbad gestellt waren. Die Temperatur betrug $\pm 70^\circ$. Die entstehende feste Phase wurde unter dem Mikroskope untersucht, und aus der Form der Krystalle abgeleitet, welches Salz anwesend war. Dabei wurde auch B_{10-9-7} aufgefunden.

(S. Tabelle IX, S. 376.)

Aus den konzentrierten Lösungen bildet sich bei 70° das Salz B_{1-1-1} , und je nachdem die Konzentration abnimmt B_{10-9-7} , und darauf B_{6-5-8} . Wird die Digestion der Krystalle (von Mutterlauge befreit) mit heißem Wasser fortgesetzt, oder das Kochen mit Wasser,

¹ Nach 3 Tagen Schütteln war noch keine Umsetzung merkbar.

² Die analysierten Lösungen waren dann auch mit B_{1-1-1} in Gleichgewicht.

Tabelle IX.

Folge-Nr. d. Versuche	1 Tl. S ₁₀ auf	Krystalle beobachtet	Auslösch- winkel	Zusammen- setzung
1	1 Tl. Wasser	wie Fig. 5	10—15°	1—1—1
2	3 „ „	Gemisch von Fig. 5 und Fig. 12	10—15° u. 90°	1—1—1 u. 10—9—7
3	5 „ „	Fast ausschließlich Fig. 12; wenige Fig. 5	id.	10—9—7 mit wenig 1—1—1
4	10 „ „	Ausschließlich Fig. 12	90°	10—9—7
5	20 „ „	Gemisch von Fig. 12 und Fig. 10	90°	10—9—7 u. 6—5—8
6	24 „ „	Ausschließlich Fig. 10	90°	6—5—8

dann löst sich das feste Salz teilweise und krystallisiert bei Abkühlung größtenteils wieder aus als 6—5—8. Doch werden nach erneutem Kochen mit frischem Wasser die Krystalle allmählich zersetzt; sie werden trübe und zerbröckeln; es entsteht krystallinisches B_{2—1—1}, wie auf S. 373 ausführlich beschrieben ist.

Die Krystalle von 10—9—7 und 6—5—8 waren leicht zu unterscheiden, denn bei dieser höheren Temperatur kamen die letzten stets in der Form von Rechtecken vor, wie *b* in Fig. 10, die ersten als *a* und *c* in Fig. 12. Zu beachten ist, daß unter den Krystallen von 10—9—7 oft Wachs- oder Skelettformen vorkommen (Fig. 14 a), und daß nach dem Kochen der Krystalle von 6—5—8 mit Wasser einige größere Krystalle entstanden waren.

Es ist weit davon, daß die Umsetzung schon befriedigend erläutert ist. Bei Wiederholung des Versuches 2 (Tabelle IX) wurde das eine Mal mehr 1—1—1, das andere Mal mehr 10—9—7 beobachtet; beim Versuch 1 und 2 (auf S. 371 vorkommend) wurden ausschließlich Krystalle wie in Fig. 12 erhalten, obgleich 1 Teil S₁₀ mit 3 Teilen Wasser heiß digeriert war; keine Krystalle wie Fig. 6, mit einem Auslöschungswinkel von 10—15° waren dabei zu finden.

Es kommt mir nicht unwahrscheinlich vor, daß die Dauer der Erwärmung mit der Mutterlauge bei diesen Versuchen verschieden, und auf die Umsetzung von 1—1—1 in 10—9—7 von Einfluß gewesen ist. Jedoch auf die Umsetzung von 10—9—7 in 6—5—8 hat die Dauer der Erwärmung mit der Mutterlauge keinen oder nur geringen Einfluß (wie die Versuche auf S. 372 bewiesen haben). Aus der mikroskopischen Betrachtung der Krystalle liefs sich dieser

Einfluß wenigstens nicht ableiten; wohl hatte der Gehalt an N_2O_5 etwas abgenommen: von 9.2 auf 8.9. Fraglich bleibt es, nach meiner Ansicht, ob die Zusammensetzung der Krystalle 10—9—7 nicht eine wechselnde ist, worin kein einfaches Verhältnis der Molekülzahl zwischen Bi_2O_3 , N_2O_5 und H_2O vorkommt, weil mehr oder weniger N_2O_5 durch H_2O ersetzt werden kann, ohne daß die Krystallform vernichtet wird, und wobei höchstens kleinere morphotropische Änderungen auftreten können,¹ wie eine Ausbildung gewisser Krystallflächen, Änderungen in den Axenwinkeln u. s. w. Jedoch wie weit solche chemische Ersetzungen oder Substitutionen gehen können, ohne daß der krystallinische Bau zerbrochen wird, und welchen Einfluß sie auf die Krystallform haben, davon wissen wir noch sehr wenig.

Und was das Krystallwasser anbetrifft, hat in der letzten Zeit TAMMANN beobachtet, daß es chemische Verbindungen giebt, die unter Dampfdruckverminderung Wasser verlieren, innerhalb gewisser Grenzen, ohne daß die Krystallform zerbrochen wird, und dieses Wasser bei Dampfdruckvermehrung wieder aufnehmen können. Innerhalb dieser Grenzen sind sie dann vom Dampfdruck kontinuierlich abhängig.²

Dieses neue Untersuchungsfeld ist kaum geöffnet. So können wir hier nur darauf weisen, daß möglicherweise darin eine Erklärung der Bildung derjenigen basischen Salze, welche auf 1 Mol. Bi_2O_3 weniger als 1 Mol. N_2O_5 und keine ganze Zahl von Mol. H_2O enthalten, zu suchen ist.

---

¹ So fand ich, daß die hexagonale Krystallform von $Fe_2O_3 \cdot Na_2O$ sich nicht ändert, wenn ein großer Teil von Na_2O durch Wasser ersetzt wird. Die Verbindung behielt ihre krystallinische Eigenschaften und ihre Eigenschaften als chemische Verbindung (v. B. und KLOBBE, *Zeitschr. prakt. Chem.* **46** (1892), S. 523—528). Es gelang jedoch nicht, alles Na_2O durch H_2O zu ersetzen. Eine Substitution von FeO durch Fe_2O_3 im Vivianit, wodurch der Vivianit sich bläut, beobachtete und erhielt ich durch Einwirkung der Luft. Die Substitution fand innerhalb gewisser Grenzen, wohl bis zu der Hälfte des FeO -Gehaltes, statt (*Z. anorg. Chem.* **22** (1899.) S. 333). Neben diesem Vivianit wurde ganz oxydiertes Ferriphosphat gefunden, welches gewiß daraus entstanden und ganz amorph war.

² TAMMANN, Über die Dampfspannung von krystallisierten Hydraten, deren Dampfspannung sich kontinuierlich mit der Zusammensetzung ändert (*Zeitschr. phys. Chem.* **27**, 323—336). Die theoretische Deutung ist noch nicht abgeschlossen. Müssen hier Mischkrystalle von isomorphen Hydraten angenommen werden?

Eine fortgesetzte Untersuchung über die Bildung und Zusammensetzung derselben ist also erwünscht.

Die angeblichen basischen Salze,

5—4—9, 4—3—9, 5—3—8, 5—3—6.

Es war nun die Frage, 1. ob diese Salze wirklich bereitet sind, oder überhaupt bestehen können; 2. ob sie Gemische sind von verschiedenen basischen Salzen, z. B. B_{6-5-8} mit B_{2-1-1} , oder 3. auf ungenauen Analysen beruhen.

§ 5. Das Salz 5—4—9.

Das Salz 5—4—9 spielt eine große Rolle in der Litteratur, namentlich in den Untersuchungen von BECKER (14, 15, 22) und JANSSEN (16, 17, 21) im Jahre 1848, 1851, 1854. BECKER erhielt es aus S_{10} , oder dessen saurer Lösung, oder aus den Schüppchen B_{1-1-2} , als lange Nadel, oder kurze dicke Prismas, und fand für beide dieselbe Zusammensetzung.¹ Auch JANSSEN fand die beiden Krystallformen, doch erhielt diese auch, wenn er warmes Wasser (45—80°) anwandte, und mit kaltem oder warmem Wasser auswusch.²

Aus seinen Analysen leitet er auch die Formel 5—4—9 ab.

So sollte dann die Bildung unabhängig von Temperatur und Verdünnung der Lösung sein. Diese Annahme ist jedoch nicht berechtigt.

¹ Dicke Prismas: 79.85—14.52—5.63 = 5—3.9—9

Nadeln: 80.16—14.58—5.62 = 5—3.9—8.4⁵.

² JANSSEN bereitete das Salz in 60 Versuchen:

a Behandlung von 1 Teil S_{10} mit 24 Teilen kalten Wassers, bis das zuerst entstehende Salz krystallinisch geworden war.

b Idem, wobei die Mutterlauge für $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$ und für $\frac{4}{4}$ abgegossen und durch ebensoviel Wasser von 15—20° ersetzt wurde, bevor die Schüppchen krystallinische Stäbchen geworden waren.

c Idem, nachdem die Schüppchen krystallinisch geworden waren.

d Wiederholung der Versuche nach *b* und *c* bei der Temperatur von 45—50° und bei 70—80°.

e Behandlung der Schüppchen mit viel kaltem Wasser.

f Behandlung der Schüppchen mit siedendem Wasser und entweder mit kaltem oder mit warmem Wasser abwaschen, bis das Waschwasser neutral geworden.

Wenn man das mittlere Resultat der 40 Analysen (alle nach verbesserten Atomgewichten umgerechnet) von JANSSEN berechnet, nämlich von den Versuchen 12—42 (nach den Methoden *a*, *b*, *c*, *d*) und den Versuchen 45, 46, 49, 52—56 (Methoden *e* und *f*), bekommt man: 5—4.04—9.

dieselbe Zusammensetzung besitzen.¹ JANSSEN findet wohl dieselbe Zusammensetzung,² doch nimmt keine Modifikation an, weil es durch wenig kaltes Wasser nicht geändert wird.

Die Analysen von BECKER und JANSSEN weisen also auf die Formel 6—5—8; ihre Bestimmungsmethode der Salpetersäure war fehlerhaft (siehe S. 344) und in gewissen Fällen haben sie das basische Salz durch Auswaschen schon weiter zersetzt.

Um diese Aussprache zu bestätigen, wurden, genau nach Vorschriften von JANSSEN, einige der schon mitgeteilten Versuche gemacht. Indem JANSSEN³ nach der Methode 2 (Lösen der Schüppchen in viel Wasser, woraus sich die Krystalle absetzen S. 369), erhielt:

$$79.57-14.76-5.67 = 5-4-9,$$

so wurde von Herrn RUTTEN erhalten:

$$79.70-15.70-4.51 = 6-5.0-8.4.$$

Ebenso nach der Methode 4 (Behandlung der Schüppchen mit der Mutterlauge bei 75—80° S. 370). Nach JANSSEN

$$(4.)79.78-14.83-5.39 = 5-4-8.5,$$

nach RUTTEN:

$$80.10-15.74-4.16 = 6-5.0^4-8.0^4$$

$$79.90-15.70-4.40 = 6-5.0^4-8.5$$

Es ist also bewiesen, daß BECKER und JANSSEN nicht B_{5-4-9} , sondern $B_{6-5-8(9)}$ bereitet haben und daß die Existenz des Salzes B_{5-4-9} noch ganz fraglich ist.

Das Salz 4—3—9.

DUFLOS (4) und HERBERGER (5) sollten dieses Salz (was sie Magesterium nannten) nach ihren Analysen schon erhalten haben. DUFLOS bereitete es durch Zersetzung von S_{10} mit 20 Teilen heißen Wassers, langes Auswaschen und Trocknen bei 100°. HERBERGER ebenso, doch wusch mit heißem Wasser aus, bis das Filtrat ge-

¹ BECKER fand: $77.95-16.00-6.0 = 5-4.4^5-10$

$79.8 - 14.99 - 5.21 = 5 - 4.0^5 - 8.4.$

² JANSSEN: $79.8 - 14.88 - 5.32 = 5 - 4.0^2 - 8.6.$

³ Versuch 14. *Arch der Pharm.* 68, 136.

⁴ Er fand: $4-2.96-8.36$ und gab die Formel: $4(Bi_2O_3)3(N_2O_5).9H_2O.$

schmacklos war.¹ BECKER (14) beschreibt es als ein Produkt des Auswaschens von 6—5—9 bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagierte und erhielt es in prismatischen Krystallen, gröfser als von 6—5—9, und dabei noch grofse Krystalle, welche augenscheinlich eine andere Form hatten. JANSSEN meinte (im Jahre 1851) es wäre ein Gemisch. Diejenigen seiner Analysen, welche 4—3—9 ergaben, betrafen Fälle, wo gröfsere Krystalle entstanden waren und wohl 6—5—9 anwesend war, doch die Krystalle durch das BaCO_3 nicht ganz zersetzt waren. Im Jahre 1854 kommt er jedoch von dieser Meinung zurück und betrachtet es als ein Zersetzungsprodukt des β -Subnitrats von BECKER, oder von 5—4—9 durch viel kaltes Wasser, ja selbst von 6—5—9 durch wenig Wasser. Das letzte sollte nur durch einen labileren Gleichgewichtszustand von 6—5—9 zu erklären sein.

DUFLOS und HERBERGER haben das Salz 6—5—9 durch das lange Auswaschen weiter zersetzt und ohne Zweifel ein Gemisch desselben mit 2—1—1 analysiert.

Um die Zusammensetzung von BECKER's gröfseren Krystallen zu kontrollieren, bereitete Herr RUTTEN diese durch Behandlung von 6—5—9 mit siedendheifsem Wasser (5. Methode S. 390). Sie waren jedoch noch gemischt mit den kleineren rechteckigen Krystallen; es gelang nicht, ein Präparat zu erhalten nur aus den grofsen Krystallen bestehend (Fig. 11 und S. 370).

Indem nun BECKER erhielt:

$$79.77-13.86-6.37 = 4-3-8.1$$

und JANSSEN

$$80.55-13.88-5.58 = 4-2.9-7.2,$$

so wurde jetzt erhalten für die Zusammensetzung der grofsen Krystalle mit einigen kleineren vermischt: RUTTEN

$$80.35-15.44-4.21 = 6-4.96-8.1 \text{ lufttrocken}$$

$$80.45-15.46-4.08 = 6-5.0-7.96 \text{ schwefelsäuretrocken.}$$

BECKER und JANSSEN haben gewifs das Salz durch langes Auswaschen teilweise zersetzt und ausserdem Analysefehler gemacht. Obgleich nach derselben Methode bereitet, kam jetzt wieder das Salz

---

¹ Er fand für das Salz aus der sauren Lösung bereitet:

$$80-14.27-5.72 = 5-3.85-9.25$$

aus S_{10} bereitet: $79.7-14.39-5.9 = 5-3.85-9.60.$

Er bestimmte die Salpetersäure mit BaCO_3 .

6—5—8 zum Vorschein. Das Salz 4—3—9 ist also ganz fraglich geblieben.¹

Das Salz 5—3—8(6) = 1 : 0.6 : 1.6 (1.2).

Bei der fortgesetzten Wirkung von Wasser auf das Salz 1—1—1 (oder 6—5—8) haben BECKER und JANSSEN noch Produkte erhalten, die sich dem Salz 1—0.5—1 nähern, und für welche sie Formeln aufgestellt haben, ohne einen Beweis zu liefern, daß hier eine einheitliche krystallinische Verbindung gebildet war. BECKER² (1848) beschreibt es dann auch als amorph. Es ist wohl ein Gemisch von 2—1—1 mit noch nicht ganz zersetztem Salz gewesen.

§ 6. Die Zusammensetzung des Magisterium Bismuthi der Pharmacopoeae.

Die Vorschrift der Pharmacopoeae und die Meinungen über die chemische Zusammensetzungen laufen sehr aus einander.³ Die Lösungen oder die Krystalle von S_{10} müssen nach der einen mit warmem, nach der anderen mit heißem, nach der dritten mit siedendem Wasser zersetzt und der Niederschlag ausgewaschen werden.

Mit wenig Wasser (Ph. Austr., Dan., Hung., Norv., Rom.)

„ nicht zu viel Wasser (Ph. Helv.)

„ wenig Wasser (Ph. Neerl.)

„ ein Vol. Wasser (Ph. Germ.)

„ 40 T. Wasser (Ph. Britt.)

Wiederholt mit Wasser (Ph. Belg.)

¹ JANSSEN beschreibt noch ein anderes Hydrat 5—4—7 aus S_{10} , bereitet durch Übergießen mit siedendem Wasser, BECKER ein Hydrat 5—4—12 durch Eindampfen einer Wismutnitratlösung.

² BECKER erhielt es als Absatz aus einer Lösung von 1—1—2 in einer sehr großen Menge Wasser.

$83.76 - 11.6 - 4.64 = 5 - 2.95 - 7.15.$

JANSSEN (1851) aus S_{10} mit 24 Teilen Wasser und so viel verdünnter Natronlauge, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagierte.

$84.61 - 11.51 - 3.88 = 5 - 2.90 - 5.9.$

Im Jahre 1851 betrachtete JANSSEN es als das Endprodukt von Wasser auf S_{10} , und erhielt es

aus 1—1—2 mit viel kaltem Wasser

aus 6—5—9 mit kaltem und mit kochendem Wasser

aus 5—4—9 mit kochendem Wasser.

³ HIRSCH, Universal Pharmacopoea.

Für das Trocknen wechseln die Vorschriften ab zwischen 20° und 65.6°. Der Niederschlag muß schwer sein nach der Pharm. Britt. und U.S.; dagegen leicht nach der Pharm. Suec. Er muß enthalten:

76—78%	Bi ₂ O ₃	(Ph. Gall.)
79—81%	„	(Ph. Russ.)
79—82%	„	(Ph. Germ.)
79—82%	„	(Ph. Neerl.)

THOMS¹ hat bemerkt (1898), daß diese Grenzen zu weit genommen sind. Er meint, daß das Präparat aus wechselnder Menge von Bi(OH)(ONO₂)² (d. h. 1—2—1) mit BiO(ONO₂ = 1—1 und BiO.(OH) bestehen. Diese Vermutung ist nicht auf Beobachtungen gegründet, und nur ein Formelspiel. In einzelnen Handbüchern findet man auch solche Formeln angegeben.²

HAGER³ hält es für H₂BiNO₅ (1—1—2), welches durch Berührung mit kaltem Wasser in großen Krystallen von H₃Bi₅N₃O₁₉ (5—3—8) übergeht. SCHWANERT⁴ meint, es sei ein Gemisch von 1—1—1 mit 4—3—9 oder mit 2—1—1 und auch mit 2—2—1; BINZ⁵ ein Gemisch von 1—1—2 mit 1—1 und BiO.OH; GMELIN-KRAUT⁶ ein Gemisch von 1—1—2 und 2—1—1. PINNER⁷ nimmt nur ein basisches Salz an, nämlich BiNO₃(OH)² (1—1—2)⁸ und hält das Magisterium für ein Gemisch von 4 Mol. dieses Salzes mit 1 Mol. des Hydrats BiO.OH. Diese Formel ist die alte Formel von JANSSEN (5—4—9), jedoch in einem modernen Gewand. Nach der Pharm. Britt., Gall., Hung., U.S., ist die Zusammensetzung BiONO₃H₂O = 1—1—2. Die meisten der übrigen nennen es ein Gemisch von 1—1—2 mit 2—1—1. Die Pharm. Norv. giebt die Formel 5—4—9 und die Belg. die Formel 4—3.

Alle Angaben, als sollte das Magisterium ganz oder zum Teil aus 1—1—2 bestehen (HAGER, BINZ, GMELIN-KRAUT, PINNER, die

¹ *Der. Pharm. Ges.* 8, 119.

² K. VERLAAN, *De geneesmiddelen der Nederl Ph.* 1898. SCHMIDT, *Pharmac. Chem.* 1893. Kommentar zum Arzneibuch für das deutsche Reich (1891).

³ HAGER, *Kommentar zur Pharm. Germ.* 2. Verlag. I. 455.

⁴ SCHWANERT, *Lehrbuch der Pharm. Chem.* 1883. II. 603.

⁵ BINZ, *Grundzüge der Arzneimittellehre.* 1886.

⁶ GMELIN-KRAUT, *Handb. d. anorg. Chem.* 1897. II, 2, 1038.

⁷ PINNER, *Repetitorium der anorg. Chem.* 1898.

⁸ = Bi $\begin{matrix} \nearrow \text{O(NO}_2\text{)} \\ \nearrow \text{OH} \\ \nearrow \text{OH} \end{matrix}$

Pharm. Britt., Gall., Hung., U.S.) sind zu verwerfen. Denn diese Zusammensetzung gehört den Schüppchen, welche nur in der Kälte entstehen, und alle Pharmakopöen schreiben vor S_{10} mit ± 20 Teilen warmen oder siedenden Wassers zu zersetzen. Auch kann es nicht 1—1—1 enthalten (SCHWANERT, BINZ), weil ± 20 Teile heißes Wasser angewandt werden. Ein Verhältnis 5—3—8 (HAGER), oder (5—4—9) PINNER, 2—1—1 (SCHWANERT) ist nicht möglich, oder würde auf eine zweite eingreifende Zersetzung durch zu langes Auswaschen weisen.

Nach der Bereitungsart muß das Magisterium Bismuthi bestehen aus 10—9—7 oder 6—5—8 oder ein Gemisch von beiden; langwieriges Auswaschen wird eine teilweise Umsetzung zu 2—1—1 bewirken. Dies wurde durch den folgenden Versuch bestätigt. Nach der Pharm. Germanica wurde 1 Teil S_{10} mit 4 Teilen Wasser fein gerieben, in 21 Teile siedenden Wassers gegossen, gleich abfiltriert und mit 1 Vol. kalten Wassers (auf 1 Vol. des Niederschlages) abgewaschen. Der Niederschlag, vor und nach dem Auswaschen mikroskopisch betrachtet (Fig. 13), war augenscheinlich ungeändert. Er zeigte Krystalle (a) von 10—9—7 gemischt mit rechteckigen Krystallen (b) von 6—5—8(9). Die Analyse ergab damit in Übereinstimmung:

$$80.43 - 16.73 - 2.84 = 10 - 8.9 - 9.1 \text{ oder } = 6 - 5.34 - 5.46.$$

Für die Formel 10—9—7 hat es zu wenig Salpetersäure und zuviel Wasser, für 6—5—8 das Umgekehrte.

Vierter Abschnitt.

Gleichgewichte im System $[Bi_2O_3, N_2O_5, H_2O]$, Isothermen und Quadrupelkurven.

Bei der Untersuchung der Gleichgewichte im System $[Bi_2O_3, N_2O_5, H_2O]$ können nach dem Vorherigen als feste Phasen in Betracht genommen werden:

$Bi_2O_3.3N_2O_5.10H_2O$,	S_{10}
$Bi_2O_3.3N_2O_5.4H_2O$,	S_4
$Bi_2O_3.3N_2O_5.3H_2O$,	S_3
$Bi_2O_3.1N_2O_5.2H_2O$,	B_{1-1-2}
$Bi_2O_3.1N_2O_5.1H_2O$,	B_{1-1-1}
$6Bi_2O_3.5N_2O_5.8(9)H_2O$,	$B_{6-5-8(9)}$
$2Bi_2O_3.1N_2O_5.1H_2O$,	B_{2-1-1}

und wahrscheinlich auch die basischen Salze

Die drei letzten Salze sind außer Betrachtung gelassen. Ebenso die Dampfphase; alle Versuche wurden bei Atmosphärendruck angestellt. Die Resultate sind auf die bekannte Weise graphisch vorgestellt im gleichseitigen Dreieck Fig. 16. Wegen des hohen Atomgewichtes des Wismuts sind nicht die Zahlen der Moleküle, sondern die Prozentzahlen als Koordinate (deren Summe = 100 ist) eingetragen. Die Punkte im Dreieck sind mit denselben Nummern versehen als die Folgenummern der betreffenden Versuche und Analysen, welche in den untenstehenden Tabellen mitgeteilt sind.¹ Die Punkte der Quadrupelkurven sind mit einem Kreuz angedeutet. Die Isothermen werden bestimmt bei 20°, 30° und 65°; bei 9° bestimmte ich nur einzelne Punkte.

§ 1. Die Isotherme bei 20°.

Diese Isotherme besteht für die festen Phasen B_{1-1-2} , B_{1-1-1} , S_{10} und S_3 aus 4 Zweigen, I, II, III, IV (Fig. 16). Die bestimmten Punkte, mit den Analysen der Lösungen, sind angegeben in der Tabelle X. Für die feste Phase B_{6-5-8} ist nur ein Punkt bestimmt.

Zweig I.

Die feste Phase besteht aus den Schüppchen von B_{1-1-2} . Der Zweig ist konstruiert mit Hilfe der bestimmten Punkte 1, 2, 3, 4, 5, 6. Er endet irgendwo in einem Punkte zwischen 6 und 7, wo ein Quadrupelpunkt (x) liegen muß und wo die Lösung mit zwei festen Phasen (B_{1-1-2} und B_{1-1-1}) im Gleichgewicht ist, denn Punkt 7 gehört zu dem Zweig II. Ob der Zweig I sich für labilere Gleichgewichte noch weiter als Punkt x fortsetzen kann, ist nicht untersucht. Die Löslichkeit des Salzes nimmt mit dem Gehalt an Salpetersäure stark zu, von < 0.12 Mol. Bi_2O_3 und < 1.61 Mol. N_2O_5 bis ± 9 und ± 33 . Das Verhältnis der Mol. Salpetersäure zu den Mol. Bi_2O_3 dagegen nimmt stark ab, denn es fällt von > 13 Mol. : 1 Mol. auf $\pm 3.7 : 1$.

¹ Die Versuche und Analysen sind ausgeführt wie im zweiten Abschnitt (S. 349) mitgeteilt ist.

Tabelle X.

Folgenummer des Versuches	In die Schüttelflasche gebracht	In 100 g der flüssigen Phase gefunden		In 1000 Mol. Wasser gelöst			Feste Phase
	Auf 1 Teil S ₁₀	g Bi ₂ O ₃	g N ₂ O ₅	Mol. Bi ₂ O ₃	Mol. N ₂ O ₅	Verh. der Mol. Bi ₂ O ₃ : N ₂ O ₅	
1	24.4 Tl. Wasser	0.321	0.963	0.126	1.61	1 : 12.8	B ₁₋₁₋₂ } " } Zweig I
2	24.3 " "	0.337	0.982	0.132	1.66	1 : 12.6	
3	± 11 " "	3.54	4.68	1.490	8.50	1 : 5.7 ⁰	
4	3.2 " "	6.37	7.17	2.844	13.82	1 : 4.8 ⁶	
5	verd. Salpeters.	13.67	12.50	7.165	28.10	1 : 3.9 ²	
6	"	14.85	13.31	8.00	30.90	1 : 3.8 ⁶	B ₁₋₁₋₁ } " } Zweig II
7	"	18.74	15.90	10.50	38.65	1 : 3.6 ⁸	
8	"	23.50	19.21	15.88	55.98	1 : 3.5 ²	
9	"	23.50	19.29	15.94	56.20	1 : 3.5 ³	
10	"	27.15	20.96	20.74	67.32	1 : 3.4 ⁸	
11	"	28.11	21.64	21.66	71.82	1 : 3.3 ¹	B ₁₋₁₋₁ } u. S ₁₀ } Quad.- Punkt
12	"	29.50	22.53	23.80	78.34	1 : 3.2 ⁹	
13	"	30.19	22.90	24.91	80.00	1 : 3.2 ¹	
14	"	31.48	23.70	27.20	83.84	1 : 3.0 ³	
15	S. v. 6.13 ⁰ / ₀ N ₂ O ₅	32.93	24.83	30.15	97.97	1 : 3.2 ⁵	
15 bis ¹	S. v. 6.13 ⁰ / ₀ N ₂ O ₅	32.80	24.86	30.00	97.86	1 : 3.2 ⁶	S ₁₀ } " } Zweig III
16 ²	S. v. 6.816 ⁰ / ₀ N ₂ O ₅	32.67	24.70	29.70	96.57	1 : 3.2 ⁵	
17	S. v. 7.0 ⁰ / ₀ N ₂ O ₅	32.59	24.60	29.58	95.79	1 : 3.2 ⁴	
18	S. v. 8.4 ⁰ / ₀ N ₂ O ₅	32.24	24.68	28.84	95.51	1 : 3.3 ⁰	
19	S. v. 11.5 ⁰ / ₀ N ₂ O ₅	30.74	25.13	26.97	94.84	1 : 3.5 ²	
20	S. v. 13 ⁰ / ₀ N ₂ O ₅	29.82	25.30	25.74	93.98	1 : 3.6 ⁹	S ₁₀ u. S ₃ } Quad.- Punkt
20 bis	S. v. 13 ⁰ / ₀ N ₂ O ₅	29.84	25.30				
21	S. v. 24 ⁰ / ₀ N ₂ O ₅	24.16	28.25	19.65	98.76	1 : 5.0 ³	
22	S. v. 36 ⁰ / ₀ N ₂ O ₅	16.62	35.40	13.39	122.93	1 : 8.7 ⁸	
23	S. v. 47 ⁰ / ₀ N ₂ O ₅	12.17	43.37	10.51	162.58	1 : 15.4 ⁶	
24	S. v. 51 ⁰ / ₀ N ₂ O ₅	11.66	46.62	10.81	186.23	1 : 17.2 ⁰	S ₁₀ u. S ₃ } Zweig IV
25	S. v. 54 ⁰ / ₀ N ₂ O ₅	11.19	49.38	10.99	208.8	1 : 19.0 ⁰	
26	S. v. 56 ⁰ / ₀ N ₂ O ₅	11.19	50.20	11.22	217.2	1 : 19.3 ⁶	
27	S. v. 65 ⁰ / ₀ N ₂ O ₅	15.20	54.66	19.37	302.28	1 : 15.6 ⁰	
28	S. v. 70 ⁰ / ₀ N ₂ O ₅	20.76	53.75	33.51	355.87	1 : 10.6 ²	
29		27.85	51.02	51.00	403.00	1 : 7.9 ¹	S ₁₀ u. S ₃ } Quad.- Punkt
30	wasserfr. Salpeters.	8.58	68.28	14.35	492.0	1 : 34.3	
31	Bi ₂ O ₃ u. wasser- freie Salpetersäure	4.05	74.90	7.45	592.9	1 : 79.5	" }

¹ Um zu kontrollieren, ob das Gleichgewicht wirklich erhalten war, wurde bei mehreren Versuchen das Schütteln noch einmal während 5 Stunden wiederholt, und darauf die Lösung aufs neue analysiert, z. B. Analyse 15 bis und 20 bis.

² Die Punkte 15, 16 und 17 fallen in Fig. 16 fast zusammen.

Zweig II.

Dieser läuft von x bis B ; darauf sind die Punkte 7—14 bestimmt. Im Punkte B tritt die feste Phase S_{10} auf. B ist also ein Punkt einer Quadrupelkurve, wo B_{1-1-1} und S_{10} mit derselben Lösung im Gleichgewicht sind. Dieser Zweig ist am unteren Ende, bei x , noch weiter verfolgt (also in der Richtung nach verdünnteren Lösungen). Denn die Schüppchen gehen in der Lösung allmählich über in B_{1-1-1} , wie S. 375 mitgeteilt. Die Änderung, welche die Flüssigkeit dabei erfährt, wobei das System in etwas stabileren Zustand übergehen muß, ist höchst gering:

Versuch		Lösung		Feste Phase
		Bi_2O_3	M_2O_5	
3	im Juni	3.54 %	4.68 %	B_{1-1-2}
	im September	3.52 %	4.69 %	B_{1-1-1}

Die Änderung ist durch die Analyse kaum nachweisbar.

Wenn B_{1-1-2} in B_{6-5-8} übergeht (S. 375), ist die Änderung der Lösung auch noch gering:

Versuch		0.33 %	0.98 %	B_{1-1-2}
		Bi_2O_3	M_2O_5	
2	im Juni	0.33 %	0.98 %	B_{1-1-2}
	im September	0.22 %	1.06 %	B_{6-5-8}

Die Lösungen wurden vor dem Analysieren (im Sept.) wieder einige Stunden mit den festen Phasen bei 20° geschüttelt.

Der Gehalt an Bi_2O_3 in der Lösung ist etwas vermindert, an N_2O_5 entsprechend vermehrt. In Fig. 16 konnten diese kleinen Differenzen nicht angegeben werden. Man darf also annehmen, daß der erstere Teil von Zweig II (wo B_{1-1-1} die feste Phase) und der Zweig I' (wo $B_{6-5-8(9)}$ die feste Phase) fast zusammenfallen mit Zweig I (wo B_{1-1-2} die feste Phase), obgleich sie etwas darunter gelegen sind und einen stabileren Zustand darstellen. Die Zweige I und II und I' und II bilden ungefähr eine Gerade.

Die Löslichkeit von B_{1-1-1} in salpetersäurehaltigem Wasser nimmt mit dem Gehalt an Salpetersäure stark zu; das Verhältnis von der Salpetersäure zu dem Wismutoxyd dagegen nimmt wieder ab, wie im ersten Zweig, denn:

Versuche	In 1000 Mol. Wasser gelöst	Verhältnis in Molek.
	$\text{Bi}_2\text{O}_3 \pm 9-30 \text{ Mol.}$	
7-15	$\text{N}_2\text{O}_5 \pm 33-97 \text{ „}$	$1 : \pm 3.7 \text{ bis } 1 : 3.2^5$

Im Quadrupelpunkt enthält die Lösung nur wenig Salpetersäure mehr als im neutralen festen Salze; denn wo S_{10} auftritt, ist eine Menge von 0.25 Mol. N_2O_5 genügend, um 1 Mol. neutrales Salz bei 20° in 33 Mol. Wasser ohne Zersetzung zu lösen.

Zweig III. Feste Phase S_{10} .

Dieser Zweig, bei B anfangend, endet im Quadrupelpunkte C , wo eine neue feste Phase, das neu entdeckte S_3 auftritt. Aus der Form der Isotherme in diesem Zweig ergibt es sich, daß die Löslichkeit des Salzes S_{10} erst stark vermindert, ein Minimum erreicht und dann wieder stark wächst, indem die Salpetersäure fortwährend zunimmt. Die Analysen (Versuche 16—29, Tabelle X) ergaben:¹

	In 1000 Mol. Wasser sind gelöst:		
	Im zweiten Quadrupelpunkt (B)	Im Minimumpunkt	Im dritten Quadrupelpunkt (C)
Bi_2O_3	30.0 ⁷ Mol.	11 Mol.	51 Mol.
N_2O_5	97.7 Mol.	208 ⁸ Mol.	403 ⁴ Mol.

Verhältnis von Bi_2O_3 zu N_2O_5 in der flüssigen Phase:

1 : 3.25 ⁵	1 : 19.0	1 : 7.9 ¹

Zweig IV mit der festen Phase S_3 .

Dieser Zweig, welcher bei C anfängt, ist bis D verfolgt durch Bestimmung der Punkte 30 und 31 (D).² Die Löslichkeit nimmt stark ab, ebenso wie das bei dem Hydrargyrisulfat ($HgO.SO_3$) der Fall ist (HOITSEMA), indem zu gleicher Zeit der Säuregehalt der Lösung stark zunimmt. Zur Verfolgung dieses Zweiges an D vorbei wird es nötig sein, um das Anhydrid (N_2O_5) in HNO_3 zu lösen.

¹ Um die letzten Punkte 27, 28 und C zu erreichen, mußte Salpetersäure von mehr als 56% N_2O_5 benutzt werden. Deswegen wurde reine wasserfreie Säure (HNO_3) bereitet und in verschiedenen Verhältnissen mit Salpetersäure von 1.4 spez. Gew. gemischt.

² Für die Bestimmung des Punktes D ist Bi_2O_3 in wasserfreie Salpetersäure gelöst, denn D liegt ungefähr auf der Linie SQ . S (Fig. 16) ist der Punkt auf der Linie AR , welcher der Zusammensetzung von $N_2O_5.H_2O$ entspricht. Auf der Linie QS liegen alle Lösungen von Bi_2O_3 in wasserfreier Salpetersäure.

Vielleicht wird dann ein vierter Quadrupelpunkt auftreten und ein Zweig V mit dem anhydrischen Salz S_0 als feste Phase. Ob vorher ein Minimumpunkt auftreten wird, wie im dritten Zweig, ist ungewiss.

	In 1000 Mol. Wasser gelöst bei 20°	
	Im dritten Quadrupelpunkt (C)	Im Punkt 31
Bi_2O_3	51 Mol.	7.4 ⁵ Mol.
N_2O_5	403 Mol.	592.9 Mol.

Verhältnis von Bi_2O_3 zu N_2O_5 in der flüssigen Phase:

1 : 7.9	1 : 79.5

Die Zusammensetzung der Lösung im Punkt 31 wird wahrscheinlich nicht viel entfernt sein von der Lösung, die einem vierten Quadrupelpunkt entsprechen wird.

§ 2. Isothermen bei 9°, 30° und 65°.

Isotherme bei 9°.

Von dieser Isotherme wurden nur zwei Punkte auf Zweig II bestimmt, und der Quadrupelpunkt zwischen den Zweigen II u. III.

Tabelle XI.

	°/o Bi_2O_3	°/o N_2O_5	Feste Phase	Bei 9°	Gelöst in 1000 Mol. H_2O		Verhältnis von Bi_2O_3 : N_2O_5 in Mol.
					Mol. Bi_2O_3	Mol. N_2O_5	
Versuch 32	20.8	17.1	B_{1-1-1}	Zweig II	13.0	46	1 : 3.5 ⁸
„ 33	24.02	19.1 ³	„		16.3	59.6	1 : 3.6 ⁴
„ 34	31.09	23.8	B_{1-1-1}	Quadrupelpunkt	26.7	88.2	1 : 3.3°
„ 34 bis	31.2	23.9	u. S_{10}				

Isotherme bei 30°.

Nur einzelne Punkte wurden bestimmt, und zwar auf Zweig III, und der Quadrupelpunkt von B_{1-1-1} mit S_{10} (E).

Tabelle XII.

	°/o Bi ₂ O ₃	°/o N ₂ O ₅	Feste Phase	Bei 30°	Gelöst in 1000 Mol. H ₂ O		Verhältnis von Bi ₂ O ₃ :N ₂ O ₅ in Mol.
					Mol. Bi ₂ O ₃	Mol. N ₂ O ₅	
Vers. 35	34.2	26.5	{ B ₁₋₁₋₁ u. S ₁₀	Quadrupelpunkt E	33.6	112.3	1 : 3.3 ⁴
„ 36	28.2	29.6	S ₁₀	Zweig III	25.8	116.8	1 : 4.5 ¹
„ 37	16.1	47.7	S ₁₀		17.2	219.7	1 : 12.7 ⁶

Isotherme bei 65°.

Bei dieser Isotherme wurden auf den Zweigen II—IV einzelne Punkte bestimmt.

Tabelle XIII.

	°/o Bi ₂ O ₃	°/o N ₂ O ₅	Feste Phase	Bei 65°	Gelöst in 1000 Mol. H ₂ O		Verhältnis von Bi ₂ O ₃ :N ₂ O ₅ in Mol.
					Mol. Bi ₂ O ₃	Mol. N ₂ O ₅	
Vers. 38	5.55	7.44	B ₁₋₁₋₁	Zweig II	2.4 ⁷	14.2	1 : 5.7 ⁵
„ 39	27.62	22.46	„		21.4 ²	76.5	1 : 3.5 ⁷
„ 40	40.80	31.60	{ B ₁₋₁₋₁ S ₁₀	Quadrupelp. J	57.21	190.8	1 : 3.3 ³
„ 41	37.82	35.80	S ₁₀	Zweig III	55.5	226.1	1 : 4.0 ⁷
„ 42	35.73	47.02	S ₁₀ u. S ₈	Quadrupelpunkt L	80.0	454.4	1 : 5.6 ⁸
„ 43	4.59	77.90	S ₈	Zweig IV	10.1 ⁵	736.7	1 : 72.6

Mit Hilfe dieser Punkte ist die ganze Isotherme bei 65° in Fig. 16 gezeichnet.

Ob bei der Temperatur von ± 70° noch Quadrupelpunkte zu verwirklichen sind, wo B₁₋₁₋₁ mit B₆₋₅₋₈ oder B₁₋₁₋₁ mit B₁₀₋₉₋₇ als feste Phasen zusammen sind (in der Nachbarschaft des Punktes 38), läßt sich schwer vorhersagen, weil das Salz B₁₋₁₋₁ in B₁₀₋₉₋₇ und B₆₋₅₋₈ übergehen kann.

Die Isothermen bei 9° und bei 65° lehren, daß die Löslichkeit von B₁₋₁₋₁ (und ebenso von B₆₋₅₋₈₍₉₎) sich mit der Temperatur nur wenig ändert. Die Isotherme vom 9° liegt in der Fig. 16 ein wenig über, die von 65° ein wenig unter der Isotherme von 20°. Die Löslichkeit von B₁₋₁₋₁ nimmt also mit der Temperatur ab innerhalb dieser Grenzen.

Jedoch muß bemerkt werden, daß in der Nähe des Quadrupelpunktes B die Löslichkeit bei 9° wieder kleiner wird als bei 20° , denn in der flüssigen Phase ist gefunden:

	bei 9°	bei 20°
Bi_2O_3	26.7	30.1
N_2O_5	88.2	98.6
Verhältnis in Mol.	1 : 3.3 ⁰	1 : 3.2 ⁵ .

Der Zweig III behält bei den verschiedenen Isothermen seine Form, insofern er stets durch ein Minimum hingeht. Mit der Zunahme der Temperatur schränkt der Zweig sich ein. Die Löslichkeit von S_{10} nimmt mit der Temperatur zu.

Eine Folge davon ist, daß die gesättigten Lösungen von B_{1-1-1} bei Erwärmung trübe werden und Salz absetzen, bei Abkühlung dieses Salz wieder auflösen. Die gesättigten Lösungen dagegen von S_{10} bleiben bei Erwärmung klar und werden ungesättigte.

Daher irrt DITTE, wenn er allgemein behauptet: Wenn man eine klare Lösung von Wismutnitrat erwärmt, setzt sich kristallinisches Subnitrat ab.

Isothermen mit S_4 als feste Phase.

Bei dem Versuch, einen Punkt der Quadrupelkurve, mit S_{10} und S_3 als feste Phase, bei 72° zu bestimmen, ergab es sich, daß weder S_3 noch S_{10} als feste Phase anwesend waren, sondern ausschließlich Krystalle mit einem Auslöschungswinkel von 90° und von der Zusammensetzung S_4 (schon oben beschrieben auf S. 356). Es war also ein neues Hydrat aufgetreten: $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Nur 3 Punkte von drei verschiedenen Isothermen, mit S_4 als feste Phase, wurden bestimmt:

Tabelle XIV.

				Gelöst in 1000 Mol. H_2O		Verhältnis in Molek.
Versuch	Temp.	% Bi_2O_3	% N_2O_5	Bi_2O_3	N_2O_5	$\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{N}_2\text{O}_5$
51	72°	37.23	47.76	96.07	530.7	1 : 5.5'
53	75°	36.74	47.91	92.64	520.2	1 : 5.6'
54	80°	39.75	45.16	101.9	498.9	1 : 4.9 ⁶

Auf diese Isothermen wird in § 5 (S. 397) zurückgekommen werden.

§ 3. Quadrupelkurven.

Quadrupelkurve mit S_{10} und B_{1-1-1} als feste Phasen.

Die Quadrupelpunkte auf den Isothermen von 9° , 20° , 30° und 65° sind schon auf den vorigen Tabellen mitgeteilt. Es wurden noch einige bestimmt, bei 50° , 64° , dem Temperaturmaximum 75.5° und bei 72° :

Tabelle XV.

Versuch	Temp.	Punkt	Gel. in 1000 Mol. H_2O					Verhältnis
			$\% Bi_2O_3$	$\% N_2O_5$	Bi_2O_3	N_2O_5	$Bi_2O_3 : N_2O_5$	
34	9°		31.2	23.9	26.7	88.2	1 : 3.3 ^o	
15	20°	<i>B</i>	32.8	24.8	30.1	98.6	1 : 3.2 ^s	
35	30°	<i>E</i>	34.2	26.4	33.6	112.3	1 : 3.3 ⁴	
44	50°	<i>H</i>	36.9	28.9	41.8	148.4	1 : 3.5 ⁵	
45	64°		40.6	31.1	55.5	183.1	1 : 3.3 ^o	
40	65°	<i>J</i>	40.8	31.6	57.2	190.8	1 : 3.3 ⁴	
46	75.5°	<i>K</i>	45.4	34.6	87.9	288.4	1 : 3.2 ^s	
52	72°		45.9	35.6	96.0	327.0	1 : 3.4 ⁵	

Mit diesen Punkten ist die Quadrupelkurve auf Fig. 16 konstruiert.

Da S_{10} sich bei 75.5° durch Anfuhr von Wärme zersetzt in B_{1-1-1} und eine Flüssigkeit (S. 354), so ist *K* ein Temperaturmaximumpunkt.¹ Um diesen Punkt zu verwirklichen, wurde S_{10} in einer geschlossenen Flasche bei 75.5° erwärmt, bis ein Teil des Salzes zersetzt und also eine Lösung neben B_{1-1-1} und S_{10} entstanden war. Danach wurde die Flasche einige Zeit unter Schütteln auf einer Temperatur von 75.5° gehalten, um Gleichgewicht zu erhalten. An diesem Maximumpunkte muß die Quadrupelkurve eine mit der Temperatur rückgängige Richtung haben. Es wurde versucht, auch auf diesem zweiten Zweig der Quadrupelkurve² einen Punkt zu bestimmen. Die Lösung muß noch stärker werden an Bi_2O_3 und N_2O_5 . Dafür wurde bei dem Komplex B_{1-1-1} und S_{10} mit dessen Gleichgewichtslösung etwas S_3 gebracht, weil dieses Salz

¹ SCHREINEMAKERS hat diese Notwendigkeit bewiesen in *Zeitschr. phys. Chem.* 11, 75.

² In binären Systemen wird die Tripelkurve diesseits und jenseits des wahren Schmelzpunktes (auch ein Maximumpunkt der Temperatur) als erster und zweiter Zweig unterschieden. Vorbei dem Druckmaximumpunkt fängt dann der dritte Zweig der Tripelkurve an.

hier wasserentziehend wirken kann, und darauf die Flasche geschüttelt, langsam abgekühlt bis 72° und bei dieser Temperatur einige Stunden geschüttelt. Die Analyse der Lösung ergab wirklich eine Zunahme der Konzentration und entsprach also einem Punkte vorbei K bei einer drei Grade niedrigeren Temperatur. Man darf also wohl annehmen, daß noch B_{1-1-1} und S_{10} als feste Phasen anwesend waren, obgleich es nicht gelang, dieselbe unter dem Mikroskope zu unterscheiden. Denn obgleich der Objektisch auf 72° erwärmt war, bildete das Salz mit der Mutterlauge fast gleich eine feste Masse.

Auf dieselbe Weise wurde versucht, einen zweiten Punkt auf diesem rückgängigen Zweige bei 68° zu verwirklichen. Dafür wurde operiert, wie auf S. 357 unter a beschrieben ist. Jedoch es wurde jetzt eine neue feste Phase gefunden, welche aus anderen gut gebildeten Krystallen bestand, mit einem Auslöschungswinkel von 40° (und also verschieden von S_{10} , B_{1-1-1} , $B_{6-5-8(9)}$ und B_{10-9-7}). Sie hatten die Zusammensetzung B_{1-2-2} und sind S. 358 schon beschrieben.

Die Tabelle XV zeigt, daß der Gehalt an Bi_2O_3 in der Lösung mit der Temperatur stark zunimmt, was noch deutlicher wird, wenn die Zunahme für die Temperaturintervalle der Versuche berechnet wird:

Temperaturintervall:	Bi_2O_3 mehr gelöst für 1° Temperaturerhöhung:
9—20°	0.3 Mol.
20—30°	0.35 „
30—50°	0.41 „
50—64°	1.0 „
64—65°	1.7 „
65—75.5°	3.0 „

Auf dem rückgängigen Zweig der Quadrupelkurve nimmt die gelöste Menge, als die Temperatur fällt, ab:

75.5°—72°	2.3 Mol.

Dagegen ändert sich das Verhältnis der Salpetersäure zum Wismutoxyd in der Lösung mit der Temperaturzunahme so wenig, daß die Differenzen durch die Versuchs- und Analysefehler verdeckt werden. (Siehe die letzte Spalte in Tab. XII.) Es scheint, als ob die Salpetersäure im Verhältnis zum Bi_2O_3 erst zunimmt von $1 : 3.3^0$ bei 9° bis $1 : 3.5^5$ bei $\pm 50^{\circ}$, dann wieder abnimmt bis $1 : 3.2^8$ im Temperaturmaximum und darauf wieder steigt ($1 : 3.4^5$ bei 72°).

Quadrupelkurve mit den festen Phasen S_{10} und S_3 .

Außer den schon bestimmten Punkten C und L wurden noch zwei Punkte, bei 11.5° und 50° bestimmt.

Tabelle XVI.

					Gel. in 1000 Mol. H_2O		Verhältnis
Versuch	Temp.	Punkt	% Bi_2O_3	% N_2O_5	Bi_2O_3	N_2O_5	$Bi_2O_3 : N_2O_5$
47	11.5°		25.36	52.57	44.5	39.6	1 : 8.9 ¹
29	20°	C	27.85	51.02	51.0	405.4	1 : 7.9 ¹
48	50°		32.22	49.29	66.5 ⁶	444.2	1 : 6.6 ⁴
42	65°	L	35.73	47.02	80.0	454.4	1 : 5.6 ³

Diese Quadrupelkurve findet über 65° bald ihr Ende durch das Auftreten einer neuen Phase, S_4 (S. 391), wie sich aus den folgenden Betrachtungen ergeben wird.

Die Löslichkeit des Wismutoxyds nimmt mit der Temperatur zu, indem der Gehalt an Salpetersäure zu gleicher Zeit zunimmt, jedoch nimmt die Salpetersäure im Verhältnis ab, denn von 11° bis 65° fällt das Verhältnis 1 : 8.9 (Punkt 47 bei 11.5°) auf 1 : 5.7 (Punkt 42 bei 65°).

§ 4. Das Temperaturmaximum auf der Quadrupelkurve mit den festen Phasen B_{1-1-1} und S_{10} .

SCHREINEMAKERS¹ hat früher angezeigt, daß die Lösung in einem ternären System, die mit zwei festen Phasen im Gleichgewicht ist, und wo ein Temperaturmaximum auftritt, auf der Linie liegen muß, welche die beiden Punkte verbindet, welche die Zusammensetzung der festen Phasen graphisch vorstellen.

In unserem Falle ist K ein solcher Punkt, und müssen K , S_{10} und Punkt β (der dem Salze B_{1-1-1} entspricht) in einer geraden Linie liegen, was auch wirklich stattfindet. (Siehe Fig. 16.)

Im allgemeinen kann K zwei verschiedene Lagen haben, woraus ein verschiedenes Verhalten der beiden Salze erfolgt.

1. Der Punkt K kann auf der Linie $S_{10}\beta$ zwischen S_{10} und B_{1-1-1} (β) liegen. Stellen wir hier diesen Fall, dann könnte die Lösung in K (L_k) entstehen aus S_{10} und B_{1-1-1} . Die Reaktion in diesem Punkte würde dann bei Wärmezufuhr sein:

¹ Zeitschr. phys. Chem. 11, 75.

Bei Anfuhr von Wärme schmelzen also beide Salze zu einer Flüssigkeit. K ist dann der gemeinschaftliche Schmelzpunkt der beiden Salze und die Quadrupelkurve, welche durch K geht, nennt man Schmelzkurve.

Ein Beispiel davon fanden BAKHUIS ROOZEBOOM und SCHREINEMAKERS¹ im System $[\text{FeCl}_3, \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}]$ und fand SCHREINEMAKERS² in verschiedenen Systemen von Eis und Doppelsalzen.

2. Der Punkt K kann auf der Verlängerung der Linie liegen, wie in dem untersuchten Fall. Da hier S_{10} zwischen B_{1-1-1} und K liegt, kann S_{10} sich spalten in B_{1-1-1} und der Lösung (L_k), die durch den Punkt K graphisch vorgestellt wird. Daher wird die Reaktion:

Bei Zufuhr von Wärme muß S_{10} in die Lösung L_k übergehen, unter Absetzung von B_{1-1-1} , wie es auch beobachtet ist. In diesem Fall ist Punkt K ein Umsetzungspunkt, und die Quadrupelkurve eine Umsetzungskurve.

Betrachtet man im allgemeinen die Umsetzung einer festen Phase (F) in eine andere feste Phase neben Flüssigkeit (L), so kann man drei Fälle unterscheiden:

- a) Ternäre $F \longrightarrow$ Ein Komponent + L
- b) Ternäre $F \longrightarrow$ Binäre Phase + L
- c) Ternäre $F \longrightarrow$ Ternäre Phase + L

Ein Beispiel von a liefert die Zersetzung von Karnallit³ bei 167.5°

Ein Beispiel von b liefert die Zersetzung von BAKHUIS ROOZEBOOM und SCHREINEMAKERS⁴

Vom dritten Fall war bis jetzt noch kein Beispiel bekannt. Herr RUTTEN fand es im untersuchten System:

¹ Zeitschr. phys. Chem. 15, 588.

² Zeitschr. phys. Chem. 12, 73.

³ VAN'T HOFF und MEYERHOFER, Math. Nat. Mitt. Berlin 1897.

⁴ Zeitschr. phys. Chem. 15, 588.

Betrachten wir jetzt etwas näher die Isothermen mit B_{1-1-1} und mit S_{10} als feste Phase, welche in der Nachbarschaft des Temperaturmaximums liegen.

Jede Isotherme mit S_{10} als feste Phase besteht theoretisch aus einer geschlossenen Kurve, welche den Punkt S_{10} einschließt. Dasselbe gilt für die feste Phase B_{1-1-1} , wie durch die schematische Figur 17 vorgestellt wird. Experimentell sind diese ganz geschlossenen Isothermen bis jetzt nur in einem einzigen System (Ternäre Verbindung von $\text{FeCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Lösung und Dampf) durch ROOZEBOOM und SCHREINEMAKERS verwirklicht. Gewöhnlich ist ein Teil dieser Isothermen labil, wie auch in dem untersuchten System. (In Fig. 17 durch punktierte Linien angegeben).

Zweig II von der Isotherme bei 20° (Fig. 16 und 17) ist also ein Teil einer geschlossenen Kurve, welche den Punkt, der B_{1-1-1} vorstellt (Fig. 17), umgiebt, und Zweig III ein Teil einer geschlossenen Kurve, welche den Punkt S_{10} umgiebt. Diese zwei Kurven schneiden einander in zwei Punkte, B und einen anderen (in Fig. 17 angegebenen) Punkt B_1 , der labiler und wahrscheinlich experimentell nicht zu verwirklichen ist. Dasselbe gilt fast¹ für alle Isothermen bei verschiedenen Temperaturen unter der Maximumtemperatur der Quadrupelkurve. In der schematischen Fig. 17 sind vier Isothermen gezeichnet. Die geometrische Lage der Schnittpunkte bildet die Quadrupelkurve (wo $S_{10} + B_{1-1-1} + \text{Liq} + \text{Dampf}$ Gleichgewicht machen). Ist jedoch die Maximumtemperatur 75.5° erreicht, dann berühren sich die beiden Kurven; die zwei Schnittpunkte der zwei Isothermen fallen in einem Punkt zusammen (in unserem Falle Punkt K). Wie Fig. 17 zeigt, liegt die Isotherme von S_{10} bei 75.5° ganz innerhalb der Isotherme von B_{1-1-1} , und berührt die letztgenannte auf der konkaven Seite.

Bei Temperaturen über die Maximumtemperatur berühren oder schneiden sich die beiden Isothermen nicht mehr; die von S_{10} liegen ganz innerhalb denjenigen von B_{1-1-1} . Über 75.5° kann also keine Lösung mit der festen Phase S_{10} im Gleichgewicht sein, sei es dann

---

¹ Es gilt nicht für alle Temperaturen, denn wenn die Temperatur dem Maximum naht, sind die beiden Schnittpunkte wohl zu verwirklichen, indem ein Teil der rückgängigen Quadrupelkurve zu verwirklichen ist. So wurde z. B. jenseits von Punkt K ein Punkt der Quadrupelkurve bei 72° bestimmt, indem doch zwischen J (65°) und K (75.5°) ebenso ein Punkt diesseits von K bei 72° bestehen muß. Die beiden Endpunkte von Zweig III bei 72° sind also Punkte einer und derselben Quadrupelkurve.

im labileren Zustande. Wird dieser gestört, dann geht diese Phase in B_{1-1-1} über, indem zu gleicher Zeit die Flüssigkeit ihre Zusammensetzung ändert.

Es ist jetzt auch klar, daß S_{10} keinen Schmelzpunkt besitzt, sei es dann im labileren Zustande, da S_{10} bei dieser Schmelzung innerhalb der Isotherme von B_{1-1-1} liegen würde. Statt eines Schmelzpunktes tritt hier also ein Zersetzungspunkt auf.

§ 5. Die nicht näher untersuchten Gebiete.

Außer den Zweigen I—IV der Isothermen und den zwei Quadrupelkurven können noch andere Zweige und andere Quadrupelkurven untersucht werden, z. B. mit den neu entdeckten Salzen S_4 und B_{1-2-2} . Auch sind noch nicht entdeckte Salze möglich, Hydrate und Anhydride.

Diese Isothermen müssen allerdings ein kleines Temperaturgebiet einnehmen. Darüber läßt sich jetzt nichts Sicheres vorher-sagen, doch ist es wohl möglich, in Anschließung an das Bekannte, ein Bild wie in Fig. 18 zu entwerfen, das bei fortgesetzter Unter-suchung als Leithypothese nützlich sein kann.

Fig. 18 stellt einen Teil von Fig. 16 vor.¹ Es sind darin an-genommen drei Quintupelpunkte N , M und Q . In N sind drei feste Phasen S_{10} , S_4 , S_3 mit Flüssigkeit (L) zusammen; die fünfte Phase (Dampf) ist fortgelassen, wie überall. Die Reaktion in diesem Punkte wird derart sein, daß S_4 entstehen kann aus S_{10} und S_3 . Da das Gleichgewicht mit S_{10} und S_3 als feste Phasen bei niedrigeren Tem-peraturen gefunden ist, darf man stellen:

Es bestehen also:

Bei niedrigerer Temperatur	$S_{10} + S_3 + L$	Kurve NC
„ höherer	„ $S_{10} + S_4 + L$	Kurve NM
„ „	„ $S_4 + S_3 + L$	Kurve NW

Die Kurve, welche von N aus nach niedrigeren, und also von C aus nach höheren Temperaturen laufen muß, ist schon bestimmt worden. (Quadrupelkurve mit S_{10} und S_3 , S. 394). Die Kurve NW

---

¹ Die nämlichen Buchstaben und Folgennummern sind benutzt. Die Pfeil-chen neben den Linien geben die Richtung an, worin die Temperatur wächst.

geht von N nach höheren Temperaturen, und endet irgendwo in einem neuen Quintupelpunkt. Bezüglich der Richtung der Kurve NW kann bemerkt werden, daß dieselbe unter dem Punkt 53 laufen muß, weil S_4 dort die feste Phase ist und dieser Punkt also im Gebiete von S_4 liegen muß. Die Kurve NM , die ebenso von N aus nach höheren Temperaturen geht, muß irgendwo in einen Quintupelpunkt M enden. Im Zusammenhang mit der beim Versuch 55 aufgetretenen neuen festen Phase B_{1-2-2} können dann mit einander in Gleichgewicht sein:

Es ist jetzt die Frage, welche Reaktion in diesem Quintupelpunkt stattfinden kann. Wenn der Punkt M , der irgendwo in der Nachbarschaft von Punkt 55 (jedoch an dessen linker Seite) liegen muß, mit dem Punkte, der die Zusammensetzung B_{1-2-2} angiebt, verbunden wird, so schneidet diese Linie die Linie, welche die Punkte S_{10} und S_4 verbindet. Nach SCHREINEMAKERS' Methode ist hieraus abzuleiten, daß die Flüssigkeit in M mit dem Salze B_{1-2-2} aus den zwei Salzen S_{10} und S_4 entstehen kann. Da auch angenommen ist, daß das System mit S_{10} und S_4 als feste Phasen bei Temperaturen auftritt, die niedriger sind als die Temperatur des Quintupelpunktes, so darf man für die Reaktion annehmen:

Von diesem Punkte M aus gehen also die Quadrupelkurven:

Nach niedrigerer Temperatur	$S_{10} + S_4 + L$	Kurve MN
„ höherer	„ $S_{10} + B_{1-2-2} + L$	Kurve MQ
„ „	„ $S_4 + B_{1-2-2} + L$	Kurve MR

Die Quadrupelkurve MN ist schon bekannt.

MR endet irgendwo in einem neuen Quintupelpunkt und liegt unter Punkt 55, weil dieser Punkt im Gebiete von B_{1-2-2} liegen muß. MQ muß im Quintupelpunkt Q enden, mit den festen Phasen

Ganz nach derselben graphischen Methode, wie oben beschrieben ist, leitet man für die Reaktion in Q ab:

Von Q aus gehen also die Quadrupelkurven:

Nach niedrigerer Temperatur	$S_{10} + B_{1-1-2} + L$	Kurve QM
„ höherer	„ $S_{10} + B_{1-1-1} + L$	Kurve QK
„ „	„ $B_{1-1-1} + B_{1-2-2} + L$	Kurve QP

Wir sehen also, daß die Temperatur auf der Kurve QB , von Q aus, erst steigt bis zum Punkte K (dem Temperaturmaximum), und danach fällt.

Es ist beachtenswert, daß die Quintupelpunkte N , M und Q , falls sie bestehen, bei Temperaturen liegen, die sehr wenig von einander verschieden sind. Nennt man dieselben T_N , T_M , T_Q , und beachtet man, daß die Quadrupelkurve CN bis 65° bestimmt ist, und der Punkt N noch nicht erreicht war, so liegt N bei einer Temperatur (T_N) etwas höher als 65° . Diese Temperatur muß jedoch niedriger sein als T_M , weil die Temperatur entlang der Kurve NM in der Richtung nach M wächst.

Über T_M gibt Punkt 55 (bei 68° bestimmt) einige Anweisung. Er gehört im Gebiete B_{1-2-2} einer Isotherme an, welche auf der Kurve MR enden muß. Auf dieser Quadrupelkurve wächst die Temperatur in der Richtung von R , so daß T_M unter 68° gelegen sein muß. So muß dann daraus folgen:

$$65^\circ < T_N < T_M < 68^\circ$$

Zwischen 65° und 68° müssen die Temperaturen auf der Kurve NM beschränkt sein.

Die Temperatur des Quintupelpunktes Q muß unter 72° (weil die Temperatur auf der Kurve QK in der Richtung von Q fällt), und über die Temperatur des Quintupelpunktes M liegen. Also ist:

$$65^\circ < T_N < T_M < T_Q < 72^\circ$$

Die Isothermen, die B_{1-1-1} , S_{10} und S_3 als feste Phasen haben, sind in Fig. 18 fortgelassen. Im Gebiete von S_4 sind dagegen zwei Isothermen (punktiert) gezeichnet, von 75° und von 80° , weil auf diesen die Punkte 53 und 54 bestimmt sind. Sie können nicht auf der Kurve MN enden, denn auf dieser ist die Temperatur zwischen 65° und 68° . Sie müssen die Quadrupelkurven MR und NW schneiden, und ungefähr die Richtung haben, welche die Figur anweist. Damit ist also die Lage der zwei bestimmten Punkte 53 und 54 erklärt. Die Lage von 51 bleibt jedoch unerklärt.

§ 6. Graphische Vorstellung der Gleichgewichte im Raume.

In Fig. 16 sind Isothermen für verschiedene Temperaturen gezeichnet. Wenn man für die Temperatur etwa die Richtung senkrecht auf die Fläche des Dreiecks wählt, so bekommt man eine graphische Vorstellung im Raume innerhalb eines dreieckigen Prismas (Fig. 19).¹ In dieser Figur sind drei Gebiete A , B , C (Tripelflächen) konstruiert, durch die Zweige II, III und IV der Isothermen gebildet, zwischen den Temperaturen von 9° und 75.5° . Die Figur stellt also nur die Gebiete vor, wo B_{1-1-1} , S_{10} , und S_3 als feste Phasen erscheinen. Die Isotherme von 9° liegt in der Vorderfläche des Prismas. Die punktierte Linie ($a' a d d'$) stellt die Isotherme bei 20° vor. Die Isotherme von 75.5° liegt in der Hinterfläche des Prismas; der Punkt b ist das Temperaturmaximum (75.5°), wo das Gebiet B endet. Die Kurven $p a b c$ und $q d e$ sind die Quadrupelkurven. Die erste (B_{1-1-1} und S_{10} als feste Phasen) geht von p bei 9° nach dem Temperaturmaximum Punkt b und dann wieder zurück; sie ist nicht weiter verfolgt als bis c (72°). Die zweite (S_{10} und S_3 als feste Phasen) $q d e$ geht von q bei 9° und ist nicht weiter verfolgt als bis e . Wie S. 399 aus einander gesetzt ist, muß die erste Quadrupelkurve wahrscheinlich in der Nähe von c in einem Quintupelpunkt enden, wo vielleicht B_{1-2-2} auftritt; ebenso muß die zweite Quadrupelkurve wahrscheinlich in der Nähe von e in einem anderen Quintupelpunkt enden, wo vielleicht S_4 auftritt. Weil diese Gebiete noch nicht bekannt sind, ist die Figur abgebrochen zwischen c und e , es fehlt also da noch ein kleiner Teil des Gebietes B , wo S_{10} die feste Phase ist.

Das Gebiet A , wo B_{1-1-1} die feste Phase ist, ist bis 75.5° größtenteils bekannt geworden, jedoch seine Begrenzung an der linken Seite der Fig. 18 durch die Gebiete von B_{1-1-2} , $B_{6-5-8(9)}$ (und von diesen durch B_{2-1-1}) ist noch zu unvollständig oder noch nicht bekannt. Diese Gebiete sind in der Figur nicht abgebildet, sie liegen bei den niedrigen Konzentrationen und bedecken für einen Teil, oder fallen fast zusammen mit dem Gebiete A oder mit einander; denn B_{1-1-2} , die labilere feste Phase, kann sich unter der Lösung in die stabileren Phasen B_{1-1-1} oder B_{6-5-9} umsetzen, wobei die Lösung sich nur wenig verändert.

¹ Fig. 19 ist eine Abbildung eines in Gips ausgeführten Modells. Es ruht auf einem Fußgestell.

Vom Gebiete C , wo S_3 die feste Phase ist, ist nur ein Teil bekannt, 1. weil die Grenzen der Isothermen an der rechten Seite der Figur noch nicht bekannt sind, 2. weil die Quadrupelkurve mit S_3 und S_4 noch nicht bestimmt ist. Die Isothermen sind nicht weiter fortgesetzt als bis zum Punkte d' (Fig. 19 = Punkt D auf Fig 16), wo die Lösung die Stärke von 1 Mol. N_2O_5 auf nur 1 Mol. H_2O erreicht. Es ist also nicht unwahrscheinlich, dafs, aus noch stärkeren Salpetersäurelösungen, ein festes Salz S_2 oder S_1 oder das Anhydrid S_0 in Gleichgewicht sein kann. Jedenfalls mufs das Gebiet von S_3 enden und in ein anderes Gebiet übergehen, bevor das System erreicht wird, das auf der rechten Prismaseitenfläche liegen mufs, und nur Bi_2O_3 und N_2O_5 enthält.

Die Fig. 18 macht übersichtlich:

1. dafs die Löslichkeit von B_{1-1-1} ziemlich regelmäfsig zwischen 9° und 75.5° mit der Stärke der Lösung an Salpersäure steigt, jedoch nach dem Temperaturmaximum wieder etwas fällt;

2. dafs die Löslichkeit von S_{10} zwischen denselben Temperaturen mit der Zunahme an Salpetersäure erst stark fällt, durch ein Minimum hingeht und dann wieder stark steigt, bis S_3 die feste Phase wird;

3. dafs die Löslichkeit von S_3 mit der Zunahme der Lösung an Salpetersäure erst stark fällt. Ob sie bei d' vorbei durch ein Minimum geht, ist noch unbekannt.

Die graphische Vorstellung der aus den Beobachtungen abgeleiteten Tripelflächen und Quadrupelkurven in einem gleichseitigen dreieckigen Prisma erlaubt die Vorhersagung einer ganzen Reihe von Gleichgewichtsfällen. Nach den durch ROOZEBOOM und SCHREINEMAKERS zuerst angegebenen graphischen Ableitungen kann man z. B. finden,¹ welche feste Phase auftreten und welche Zusammensetzung die Lösung bekommen wird, wenn man eine gewisse Menge des neutralen Salzes S_{10} mit zunehmenden Mengen Wasser behandelt, bei jeder Temperatur zwischen 9° und 75.5° ; so auch, wenn man eine gewisse Menge des basischen Salzes (mit oder ohne Mutterlauge) mit zunehmenden Mengen Salpetersäure einer gewissen Stärke behandelt. Ebenso kann man aus Fig. 16 ableiten, welche Gemische (Komplexe) von Bi_2O_3 , N_2O_5 und H_2O bei einer gewissen Temperatur zu der Absetzung von einer oder von zwei der oben be-

¹ Man kann dafür Fig. 16 benutzen.

schriebenen festen Phasen¹ führen kann und welche Änderungen dieser Komplex bei steigenden und bei fallenden Temperaturen erfahren wird. Und so noch viele andere Ableitungen. Nachdem, während dieser Untersuchung, die Kenntnis von Isothermenpunkten Fortschritte machte, sind solche Ableitungen von Herrn RUTTEN oft gemacht, um neue Punkte zu verwirklichen.

Die Isothermenzweige über 75.5° sind noch nicht bestimmt. Diese Bestimmung wird in der Ausführung noch grössere Beschwerde mit sich bringen, was die Trennung der Phasen und die Erkennung der festen Phasen anbetrifft.

Schliesslich mache ich auf die grosse Übereinstimmung aufmerksam, welche dieses System mit dem von HOLTSEMA untersuchten hat, worin $\text{HgO} \cdot 3\text{SO}_3$, $(\text{HgO})^3(\text{SO}_3)^2$, $\text{HgO} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, und $\text{HgO} \cdot \text{SO}_3$ die festen Phasen waren. Zwischen den Temperaturen 25° und 50° haben die Isothermenzweige eine ähnliche Form.²

Fünfter Abschnitt.

Schlussfolgerungen.

I. Neutrale Salze des Wismutnitrats.

Das längst bekannte Salz mit 10 Mol. H_2O (S_{10}) hat keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich bei 75.5 in ein basisches Salz, worin das Verhältnis der 3 Komponenten Bi_2O_3 , N_2O_5 und $\text{H}_2\text{O} = 1:1:1$ ist, und in eine Lösung.

Neu gefunden sind die Salze mit $4\text{H}_2\text{O}$ (Krystalle, Fig. 3) und mit $3\text{H}_2\text{O}$ (Krystalle Fig. 1). Das letzte ist das einzige der bis jetzt bekannten salpetersauren Wismutsalze, welche regular krystallisiert. Bereitet aus S_{10} oder Bi_2O_3 mit wasserfreier Salpetersäure.

II. Basische Salze.

- a) Ein neues Salz ist aufgefunden, worin das Verhältnis der Komponenten sehr wahrscheinlich ist $= 1:2:2$. (Krystalle Fig. 4 schematisch.)
- b) Salz 1—1—2. Es ist bestätigt, dass dieses Salz das erste Zersetzungsprodukt ist von 1—3—10 durch verhältnismässig viel Wasser bei der gewöhnlichen Temperatur. Krystallinische perlmutterartige Schüppchen. Löslich in viel Wasser zu

¹ Also ein Punkt einer Tripelkurve oder einer Quadrupelkurve.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 17, 651.

einer labilen Lösung. Geht unter Wasser oder unter genügend verdünnter Salpetersäure über in eines der folgenden basischen Salze, abhängig von Temperatur und Konzentration (siehe S. 374—377 und Tab. IX.)

- c) Salz 1—1—1. Wenn aus den Schüppchen 1—1—2 entstanden, so krystallisiert es in (wahrscheinlich) monoklinen Krystallen mit einem Auslöschungswinkel von $10-15^{\circ}$ (Fig. 5 und 6). Diese gehen in Berührung mit der Mutterlauge mit der Zeit teilweise in hexagonale Prismen über, Fig. 7 u. 8. Wenn aus dem neutralen Salze 1—3—10 durch Erhitzung bei 75.5° entstanden, so krystallisiert es nur in diesen hexagonalen Prismen (Fig. 8).
- d) Salz 6—5—8(9). Setzt sich ab aus der wässerigen Lösung der Schüppchen (b) nach 1—2 Tagen, bei der gewöhnlichen Temperatur. Die Krystalle sind höchst wahrscheinlich rhombisch, mit einem Auslöschungswinkel von 90° . (Fig. 10 a und b.)

Es entsteht auch, wenn die Schüppchen bei der gewöhnlichen Temperatur mit der Mutterlauge von einer bestimmten Verdünnung in Berührung bleiben und sich umsetzen (Fig. 9). Aus dem neutralen Salze (1—3—10) entsteht es bei Erwärmung mit viel Wasser (z. B. 24 Teile), bis der Niederschlag krystallinisch geworden ist. (Fig. 10 b.)

- e) Salz 10—9—7. Ist erhalten aus dem neutralen Salze 1—3—10 durch Einwirkung von gewissen Mengen Wasser bei höheren Temperaturen ($\pm 70^{\circ}$, Tab. IX, S. 376). Rhombische Krystalle mit einem Auslöschungswinkel von 90° (Fig. 12). Die Zusammensetzung jedoch kann auch anders gedeutet werden (S. 377).
- f) Salz 2—1—1. Erhalten als krystallinisches Endprodukt der Einwirkung von kochendem Wasser auf die neutralen oder basischen Salze. (Fig. 15.)
- g) Die basischen Salze 5—4—9, 4—3—9, 5—3—8, 5—3—6 u. s. w., früher durch BECKER, JANSSEN u. a. angenommen, sind nicht wieder gefunden. Ihre Formeln müssen Analysefehlern und zu langem Auswaschen oder zu starkem Trocknen zugeschrieben werden.

- h) Die Salze 1—3—10 und 1—1—2 verhalten sich bei der Entwässerung auf $\pm 15^\circ$ nicht wie die krystallinen Hydrate, z. B. von Na_2CO_3 , CaCl_2 u. s. w. Sie verlieren Wasser in kontinuierlicher Abhängigkeit vom Wasserdampfdruck. Eine Betrachtung darüber kommt vor S. 363—365.

III. Gleichgewichtszustände.

Eine Anzahl Lösungen wurden bestimmt, die sich bei den Temperaturen von 9° , 20° , 30° , 65° , 75.5° mit den Salzen 1—3—10, 1—3—3, 1—1—2 und 1—1—1 (als feste Phase) oder mit zwei derselben in Gleichgewicht gestellt hatten.

Damit wurden in graphischer Vorstellung konstruiert:

1. vier Isothermen (Tripelkurven) mit vier Zweigen, indem jeder Zweig die Lösungen angiebt, die mit einer der festen Phasen, 1—1—2, 1—1—1, 1—3—10 und 1—3—3 in Gleichgewicht sind;
2. zwei Quadrupelkurven, zwischen den Temperaturgrenzen 9° und 75.5° , welche die Lösungen angiebt, die mit zwei festen Phasen 1—1—1 und 1—3—10 und mit 1—3—10 und 1—3—3 in Gleichgewicht sind.

Mit Hilfe dieser Isothermen und Quadrupelkurven wurden in graphischer Vorstellung (in einem gleichseitigen dreieckigen Prisma) konstruiert:

3. drei Tripelflächen für die Gebiete der Lösungen, welche zwischen den Temperaturgrenzen 9° und 75.5° mit den festen Phasen 1—1—1, 1—3—10 und 1—3—3 in Gleichgewicht sind. Diese Gebiete werden durch die Quadrupelkurven begrenzt und also getrennt.¹

Von der Tripelfläche mit dem neutralen Salze 1—3—4 wurden nur einzelne Punkte bestimmt. Quintupelpunkte wurden nicht bestimmt.

Die Frage ist erörtert, welche neue Tripelflächen, Quadrupelkurven und Quintupelpunkte möglicherweise noch auftreten können.

Aus dieser graphischen Vorstellung wurde abgeleitet, wie die Löslichkeit und wie die Bildung der neutralen und basischen Salze von der Temperatur und der Konzentration (an N_2O_5) der Lösungen abhängt.

---

¹ Die Tripelfläche mit 1—1—2 als feste Phase und die Quadrupelkurve mit 1—1—2 und 1—1—1 als feste Phasen wurden nicht konstruiert, weil dazu zu wenig oder keine Beobachtungen vorlagen.

Litteraturverzeichnis.

- Nr. Jahr
1. 1681. LEMERY, *Cours de Chymie*.
  2. 1812. BERZELIUS, *Ann. Phys.* von Gilbert **40**, 286.
  3. 1821. GROUVELLE, *Ann. Chim. Phys.* [2] **19**, 141.
  4. 1833. DUFLOS, *Schweigger's Journ.* **68**, 191.
  5. 1836. HERBERGER, *Repert. Pharm.* **55**, 289.
  6. 1836. BUCHNER, ebendas. **55**, 306.
  7. 1837. JACQUELAIN, *Ann. Chim. Phys.* **66**, 113.
  8. 1839. GRAHAM, *Ann. Pharm.* **29**, 16.
  9. 1843. FRÉMY, *Journ. Ch. et Pharm.* **1843**, 30.
  10. 1844. HEINTZ, *Pogg. Ann.* **63**, 83.
  11. 1844. DULK, *Repert. Pharm.* [2] **33**, 1.
  12. 1848. GLADSTONE, *Journ. prakt. Chem.* **44**, 179.
  13. 1848. HEINTZ, ebendas. **45**, 105.
  14. 1848. BECKER, *Arch. Pharm.* [2] **55**, 31.
  15. 1848. BECKER, ebendas. [2] **55**, 129.
  16. 1851. JANSSEN, ebendas. [2] **68**, 1.
  17. 1851. JANSSEN, ebendas. [2] **68**, 129.
  18. 1851. WIGGERS, *Canstatt's Jahresber.* **1851**, 105.
  19. 1852. LAURENT, *Ann. Chim. Phys.* [3] **36**, 353.
  20. 1854. JANSSEN, *Arch. Pharm.* [2] **77**, 241.
  21. 1854. JANSSEN, ebendas. [2] **78**, 1.
  22. 1854. BECKER, ebendas. [2] **79**, 1.
  23. 1857. BÉCHAMP u. ST. PIERRE, *Journ. Pharm. Chim.* [3] **32**, 330.
  24. 1858. LÖWE, *Journ. prakt. Chem.* **74**, 341.
  25. 1865. RUGE, ebendas. **96**, 115.
  26. 1866. LÜDDECKE, *Ann. Pharm.* **140**, 277.
  27. 1874. DITTE, *Compt. rend.* **79**, 956.
  28. 1877. YVON, *Bull. Soc. Chim.* **1877**, I, 491.
  29. 1892. ROUSSEAU u. TITTE, *Compt. rend.* **115**, 174.
  30. 1894. FISCHER u. GRÜTZNER, *Arch. Pharm.* **232**, 464-
  31. 1898. THOMS, *Ber. Pharm. Ges.* **8**, 119.

NB. Die Arbeiten 3, 7, 9, 23, 24, 29 und 30 sind nur der Vollständigkeit wegen aufgenommen. Der Inhalt ist von wenig Bedeutung.

Leiden, Anorganisches Universitäts-Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Januar 1902.

Die Grösse der Kristalle ist nicht auf Maass,
sondern willkürlich gezeichnet.

Fig. 17.