

einzelnen Gitterpunkte von ganzen Molekülen eingenommen werden. Für alle diejenigen Kristalle dieser Art, die normale Schmelzpunkts- und Löslichkeitsverhältnisse aufweisen, die sich also leicht in ihre Einzelmoleküle zerlegen lassen, möchte ich annehmen, daß die zwischen den einzelnen Molekülen tätigen Kristallstrukturkräfte mit den Affinitätskräften identisch sind, die bei den (labilen) rein organischen Molekülverbindungen die gegenseitige Bindung der Komponenten bedingen. Bei den kristallisierten Gebilden aber, die keinen Schmelzpunkt besitzen und sich in keinem Medium auflösen wollen, müssen wir starke Affinitätskräfte zwischen den einzelnen Molekülen annehmen, Affinitätskräfte, die denen der Verbindungen erster Ordnung entsprechen. Solche Kristalle läuschen starke Polymerisationen vor, die ja vorhanden sein können (Gitterpunkte von polymeren Molekülen besetzt), aber durchaus nicht vorhanden zu sein brauchen. Vielleicht, daß zu dieser Klasse kristallisierter Substanzen die Cellulose und die Stärke gehören²²⁾.

So sehen wir denn, wie die Chemie der Verbindungen höherer Ordnung ein gemeinschaftliches Band um die verschiedensten Gebiete der Chemie schlingt, so daß ihre nähre Untersuchung auch weiterhin lohnend erscheint und reiche Ernte verspricht.

[A. 136.]

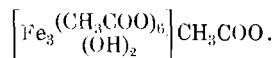
Über Bleiazetatkomplexe.

Von Prof. R. WEINLAND, Würzburg.

(Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Stuttgart am 21. Mai 1921 in der Fachgruppe für anorganische Chemie.)

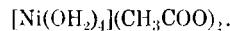
(Eingeg. 20./6. 1921.)

Wie bekannt, bildet das dreiwertige Eisen mit den organischen Säuren eigentlich gebaute, mehrkernige Kationen, wie z. B. bei den gewöhnlichen Ferriazetaten:



Das analoge Kation wurde beim Chrom und dreiwertigen Mangan gefunden.

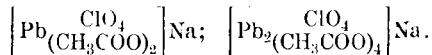
Bei zweiwertigen Metallen hatte man bisher solche mehrkernige Kationen nicht beobachtet. Ihre Salze mit organischen Säuren enthalten häufig, wie z. B. das Nickelazetat, ein Tetraquokation:



Da das Bleiazetat im Gegensatz zu den meisten anderen Bleisalzen wasserhaltig ist, und da es außerdem eine auffallend niedrige Leitfähigkeit besitzt, war es möglich, daß ihm eine besondere Konstitution zukommt. Bei dieser Untersuchung, welche Herr cand. chem. Rudolf Stroh ausgeführt hat, hat sich in der Tat gezeigt, daß das Blei mit Essigsäure komplexe Kationen bildet, sowie daß das Blei überhaupt ein sehr vielseitiger Komplexbinder ist¹⁾.

Wenn man präparativ feststellen will, ob Essigsäurereste in einem solchen Salze ionogen gebunden sind, sucht man sie durch andere Säurereste zu ersetzen. Als derartige Säure hat sich besonders die Überchlorsäure bewährt. Bei der Einwirkung dieser Säure, oder ihres Natriumsalzes, entstehen nun mehrere Reihen ganz verschiedener Verbindungen je nach den Mengenverhältnissen. Es wurden Salze mit komplexen Anionen und komplexen Kationen beobachtet. Manche Salze bestehen vermutlich gleichzeitig aus komplexem Kation und komplexem Anion.

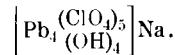
Salze, denen Anionen zugrunde liegen, sind die folgenden:



Von diesen ist das zweite mehrkernig; die Bleiatome hängen wie die Eisenatome in den Ferriazetaten durch Nebenvalenzen der Sauerstoffatome der Essigsäurereste zusammen.

Es ist zu bemerken, daß bisher Perchlorato-anionen nicht bekannt waren, die Überchlorsäure wurde als zu ihrer Bildung nicht befähigt angesehen. Mit Blei zusammen ist sie aber hierzu imstande. Außer diesen Perchlorato-azetato-anionen gibt es auch reine Blei-perchlorato-anionen.

Sodann wurde ein sehr eigenständiges Perchlorato-hydroxo-anion beobachtet:



Die folgenden Salze enthalten höchstwahrscheinlich ein komplexes, mehrkerniges Kation:

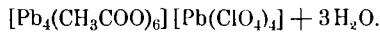


Ob alle in die Klammern geschriebenen Essigsäurereste in der Tat zum Kation gehören, muß noch festgestellt werden.

²²⁾ Siehe hierzu unter anderem: P. Scherzer, Zsigmondy's Kolloidchemie, Aufl. III [1920]; R. O. Herzog u. W. Jancke, Zeitschr. f. Physik, 3, 196 [1920]; M. Polanyi, Die Naturwissenschaften IX, 288 [1921].

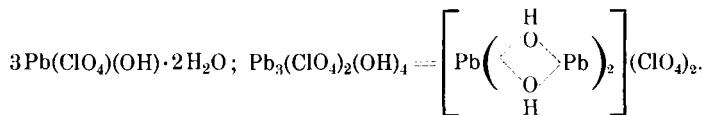
¹⁾ Dies kann man auch daraus schließen, daß manche Bleisalze, wie die Bleinitrite, sehr verwickelt zusammengesetzt sind, und daß man außerdem Salze wie Bleiazetatchlorid und Bleiazetatpikrat kennt.

Ein Salz, das vermutlich beiderseits Komplexe enthält, ist das folgende:



Die Mannigfaltigkeit übertrifft bei weitem die des Eisens und Chroms.

Endlich wurden noch einige basische Bleiperchlorate beobachtet, die dadurch interessant sind, daß sie im Gegensatz zu der Mehrzahl der basischen Salze überhaupt sich in Wasser lösen, so daß man sie untersuchen kann:



Manche dieser Salze sind ausgezeichnet kristallisiert, viele lassen sich aus Wasser unverändert umkristallisieren.

(Es sei noch bemerkt, daß Bleiperchlorat sehr leicht löslich ist. A. Thiel und L. Stoll²³⁾ haben seine konzentrierte Lösung als Ersatz für die Thouletsche Lösung vorgeschlagen.)

Die Verbindungen sind für gewöhnlich gegen Schlag und Reibung ziemlich unempfindlich, sie explodieren erst, dann aber heftig, wenn man sie über den Schmelzpunkt erhitzt, wobei sie sich vor der Explosion schwarz färben. Indessen ist doch einmal eine Probe eines Salzes unter der Mutterlauge, als die Kristalle mit dem Glasstab berührt wurden, heftig explodiert. Es muß noch festgestellt werden, ob es wirklich das Salz war, das zur Explosion kam. [A. 138.]

Über Natriumperborat.

Von Fr. FOERSTER.

(Nach Versuchen von V. Wetlesen u. M. Geigenmüller.)

(Vortrag, gehalten am 24. Mai 1921 in der Chem. Gesellschaft Dresden.)

(Eingeg. 22./6. 1921.)

Dem von Tanatar zuerst dargestellten Natriumperborat kommt die Formel $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zu; die oft gebrauchte Formel $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ entspricht nicht dem Verhalten des Salzes. Dieses läßt sich folgendermaßen kennzeichnen:

1. Die Verbindung erweist sich nach der Riesenfeldschen Reaktion mit Jodkali als Additionsprodukt; sie gibt dabei keine Jodabscheidung, sondern nur Sauerstoffentwicklung.

2. Die Ausbeute an Perborat, die man aus Borax erhält, ist eine um so bessere, je mehr die OH^- -Konzentration der Lösung in ihr das Bestehen von Metaborat erlaubt.

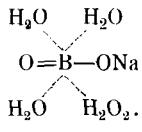
3. Beim Entwässern bei gewöhnlicher Temperatur über H_2SO_4 oder P_2O_5 , oder bei $50-55^\circ$, entweichen zunächst $3\text{H}_2\text{O}$. Daran schließt sich ein viel langsamerer weiterer Vorgang, bei dem Wasser, zugleich aber auch Sauerstoff abgegeben wird, während der Rückstand eine tiefgreifende Änderung erleidet. Die Angabe von Bruhat und Dubois (Compt. rend. 140, 506), daß beim Trocknen über P_2O_5 das Salz der Formel NaBO_3 nahekomme, konnte nicht bestätigt werden: auch nach zwei Jahren stieg der Gewichtsverlust, der für $3\text{H}_2\text{O}$ $35,5\%$ entspricht, nur bis $38,5\%$, während der Gehalt an aktiven Sauerstoff statt der danach zu erwartenden $17,0\%$ nur $16,4\%$ betrug, NaBO_3 aber $46,8\%$ Gewichtsverlust und $19,5\%$ akt. O verlangt. Der dabei verbliebene Rückstand gab beim Übergießen mit Wasser $1,3\%$ Sauerstoff gasförmig ab.

Diese Umwandlung des Salzes kann zu einer sehr weitgehenden gemacht werden, wenn man es im Vakuum auf 120° erhitzt. Dabei gehen aus dem bei $50-55^\circ$ zunächst bis zur Abgabe von etwa $3\text{H}_2\text{O}$ vorgetrockneten Salz noch große Mengen Wasser fort, das Salz färbt sich schwach gelblich, und der Rückstand braust beim Übergießen mit Wasser lebhaft auf unter Entwicklung von Sauerstoff.

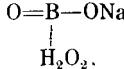
In der Lösung lassen sich immer noch kleine Mengen aktiven Sauerstoffes nachweisen, die sich noch sehr vermindern, wenn man das Salz auf $150-180^\circ$ erhitzt, doch verliert dann auch die gasförmigen Sauerstoff abgebende Substanzen langsam an Sauerstoff.

Ihre Reindarstellung gelingt daher nicht. Die quantitative Verfolgung des Vorganges hat gelehrt, daß man in dem bei 120° entstandenen Produkt in der Hauptmenge einen Körper $(\text{NaBO}_2)_2\text{O}_2$, daneben noch etwas $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ sowie wasserhaltiges Metaborat vor sich hat. Entstehung und Umsetzung der Verbindung lassen sich am einfachsten und wahrscheinlichsten folgendermaßen formulieren:

Im kristallisierten Perborat sind an 4 Nebenvalenzen des Bor $3\text{H}_2\text{O}$ und $1\text{H}_2\text{O}_2$ gebunden:



Beim Trocknen werden $3\text{H}_2\text{O}$ abgegeben, und es hinterbleibt:



2) B. 35, 2003 [1920].