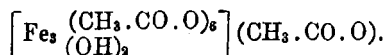


**250. R. Weinland und Rudolf Stroh: Über Blei-acetato-Komplexe.**

[Aus d. Laborat. für Angewandte Chemie d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 1. Mai 1922.)

Die Untersuchung der Ferriacetate und gewisser Chromi-acetate hat bekanntlich ergeben, daß in ihnen eigentümlich gebaute, mehrkernige komplexe Kationen enthalten sind, z. B. stellt das gewöhnliche rote Ferriacetat das Acetat eines solchen Kations vor:



Den im Anion befindlichen Essigsäure-Rest kann man durch beliebige andere Säure-Reste ersetzen. Dieses Kation liegt den Ferri-salzen sämtlicher Fettsäuren und aromatischen Säuren zugrunde. Solche komplexe, mehrkernige Kationen waren bisher nur bei den genannten dreiwertigen Metallen und beim dreiwertigen Mangan beobachtet worden<sup>1)</sup>, nicht dagegen bei zweiwertigen Metallen. Es erschien möglich, daß im Bleiacetat ein derartiger Komplex sich befindet, da dieses einmal Wasser enthält, was bei einem Bleisalz auffallend ist, da es sodann eine ausnahmsweise kleine Leitfähigkeit besitzt und endlich in seinem analytischen Verhalten mehrfach von den anderen Bleisalzen sich unterscheidet.

Bei einer Untersuchung hierüber haben sich in der Tat Verbindungen darstellen lassen, denen höchstwahrscheinlich Blei-acetato-Kationen zugrunde liegen. Es sind Verbindungen, die gleichzeitig Essigsäure und Perchlorsäure bzw. Salpetersäure enthalten, und die man durch Einwirkung von Perchlorsäure bzw. Salpetersäure auf wäßrige Lösungen von Bleiacetat bekommt.

Diese Säuren wurden verwendet, weil einerseits ihre Bleisalze leicht löslich sind und weil andererseits namentlich die Perchlorsäure in hervorragendem Maße geeignet ist, das Anion komplexer Kationen zu bilden.

<sup>1)</sup> Weinland und G. Fischer, Z. a. Ch. 120, 161 [1921].

Mit den genannten Säuren wurden folgende Salze erhalten, deren Formeln wir sogleich mit den ihnen wahrscheinlich zukommenden Kationen schreiben:

- I.  $[\text{Pb}_2(\text{CH}_3\text{.CO.O})_2](\text{ClO}_4)_2 + 1\text{H}_2\text{O}.$
- II.  $[\text{Pb}_2(\text{CH}_3\text{.CO.O})_3]\text{ClO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}.$
- III.  $[\text{Pb}_4(\text{CH}_3\text{.CO.O})_5](\text{ClO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}.$
- IV.  $[\text{Pb}_3(\text{CH}_3\text{.CO.O})_4] \begin{smallmatrix} \text{ClO}_4 \\ (\text{CH}_3\text{.CO.O}) \end{smallmatrix}.$
- V.  $[\text{Pb}_3(\text{CH}_3\text{.CO.O})_4](\text{NO}_3)_2 + 1\text{H}_2\text{O}.$
- VI.  $[\text{Pb}_2(\text{CH}_3\text{.CO.O})_3]\text{NO}_3 + 1\text{H}_2\text{O}.$

Diese Salze sind alle, manche sogar ausgezeichnet krystallisiert. Aus wäßriger Lösung erhält man nur Salz III. unverändert zurück. Diese Perchlor-atacetate explodieren bei starkem Erhitzen und durch Schlag heftig<sup>1)</sup> (ebenso alle anderen, Perchlorsäure- und außerdem organische Säure-Reste enthaltenden Bleiverbindungen).

Vergleicht man die Zusammensetzung dieser Blei-acetato-Kationen mit derjenigen der Ferri- und Chromi-acetato-Komplexe (s. oben), so fällt fürs erste auf, daß die beim Eisen und Chrom beobachtete Konstanz der Anzahl Metallatome (stets 3) bei den Bleiacetat-Kationen nicht besteht. Es ist jedoch in der Komplex-Chemie häufig der Fall, daß bei den zweiwertigen Metallen die Einförmigkeit der Zusammensetzung, die man bei den dreiwertigen findet, nicht mehr angetroffen wird. Während z. B. das dreiwertige Kobalt in allen seinen komplexen Kationen wie Anionen durchweg die Koordinationszahl 6 besitzt, kennt man vom 2-wertigen Blei Verbindungen mit den Koordinationszahlen 6, 4 und 3. Ein Grund gegen die Annahme von Bleiacetato-Komplexen liegt also hierin nicht.

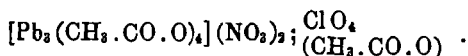
Da die Perchlorsäure zur Bildung von Komplexen sehr wenig befähigt ist (man kennt von ihr weder komplexe Anionen noch Kationen), haben wir sämtliche Perchlorsäure-Reste in das Anion geschrieben, ebenso die Salpetersäure-Reste, weil Nitrato-Komplexe im ganzen selten und speziell vom Blei nicht bekannt sind.

Mit dieser Formulierung steht die elektrische Leitfähigkeit der Verbindungen in genügender Übereinstimmung, z. B. entspricht die molekulare Leitfähigkeit des Perchlorats III. einem vierionigen Salze. Ein solches liegt vor, wenn man es als das Perchlorat eines Tetraplumbo-pentacetato-Kations ansieht:  $[\text{Pb}_4(\text{CH}_3\text{.CO.O})_5](\text{ClO}_4)_3.$

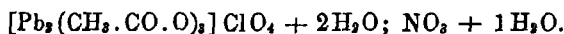
<sup>1)</sup> Einmal erfolgte eine überaus heftige Explosion, als der eine von uns (St.) ein Salz aus der Mutterlauge herausnehmen wollte. Den Grund hierfür konnten wir nicht feststellen, da in keinem andern Falle ein Salz anders als durch starkes Erhitzen oder heftigen Schlag explodierte. Immerhin ist Vorsicht geboten.

Solche Acetato-Kationen mit vier Metallatomen wurden beim Mangan beobachtet<sup>1)</sup>.

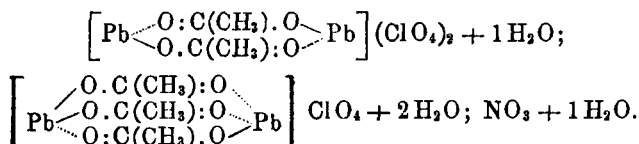
Das Perchlorat IV. und das Nitrat V. enthalten je drei Bleiatome, aber verschieden viel Essigsäure-Reste, nämlich das erstere 5, das letztere 4. Hieraus wird man schließen dürfen, daß das diesen Salzen zugrunde liegende Kation drei Bleiatome und vier Essigsäure-Reste enthält, und daß der fünfte des Perchlorats IV. sich im Anion befindet:



Die analogen Verbindungen II. und VI. stellen hiernach das Perchlorat bzw. das Nitrat eines Triacetato-diplumbo-Kations vor:



Die Verbindung I. der Zusammensetzung  $2\text{Pb}(\text{CH}_3\text{.CO.O})(\text{ClO}_4) + 1\text{H}_2\text{O}$  würde sich von der vorhergehenden nur dadurch unterscheiden, daß das komplexe Kation zwei Essigsäure-Reste statt wie dort drei. enthält:  $[\text{Pb}_2(\text{CH}_3\text{.CO.O})_2](\text{ClO}_4)_2 + 1\text{H}_2\text{O}$ . Was die genaue Struktur dieser Komplexe betrifft, so werden die Bleiatome durch die Acetato-Reste mit Hilfe von Nebenvalenzen der Sauerstoffatome zusammengehalten. Dies kommt bei zahlreichen mehrkernigen Kobaltammoniakverbindungen vor. Man nennt diese, die Metallatome vereinigenden Gruppen, Brücken. Die Verbindung I. würde hiernach eine Diacetato-, die Verbindungen II. und VI. würden eine Triacetato-Brücke enthalten:



Auch die bleireicheren Komplexe sind so gebaut.

Daß es sich bei diesen Verbindungen in der Tat um Salze derartiger Acetato-blei-Kationen handelt, bedarf noch weiterer experimenteller Bestätigung, womöglich nach der sogenannten Substitutionsmethode.

Ob anderen Bleiverbindungen, die neben Essigsäure noch eine andere Säure enthalten, wie z. B. den von Carius<sup>2)</sup> dargestellten

<sup>1)</sup> Weinland und G. Fischer, Z. a. Ch. 120, 161 [1921]. — Ferner bildet das 3-wertige Eisen mit Pyridin und Essigsäure zusammen Kationen mit vier Eisenatomen, Weinland und Chr. Beck, ebenda, 80, 402 [1913].

<sup>2)</sup> A. 125, 87 [1863].

Acetat-halogeniden ( $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl}$ ), ein solches Kation zugrunde liegt, haben wir nicht untersucht. Über die Konstitution des Bleiacetats selbst werden wir später berichten.

## Beschreibung der Versuche.

### Bleiacetat-perchlorat (I.).

Man rührt 44.6 g  $\text{PbO}$  ( $\frac{1}{10}$  Mole) mit 20 ccm Wasser zu einem dünnen Brei an, fügt 44.4 ccm 50-proz.  $\text{HClO}_4$ <sup>1)</sup> ( $\frac{1}{10}$  Mole) und 5.9 ccm Eisessig ( $\frac{1}{10}$  Mol) hinzu, erwärmt unter mehrfachem Umrühren auf dem Wasserbad 2 Stdn. lang, filtriert und läßt entweder über Schwefelsäure verdunsten oder man konzentriert auf dem Wasserbad, bis die Krystallisation beginnt. Man saugt ab, befreit das Salz durch Pressen zwischen Filtrierpapier von der Mutterlauge und trocknet es über Schwefelsäure. Ausbeute gut.

Farblose, übereinander geschichtete Platten von rhombischem Umriß. Aus der wäßrigen Lösung erhält man das Salz nicht zurück.

Molekulare Leitfähigkeit  $\mu = 219$  in  $\frac{1}{100}$ -molekular-normaler Lösung bei 14°. Bei  $\frac{1}{100}$ -molekular-normaler Lösung von  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  bei 14° gefunden  $\mu = 189.7$ . Das Acetat-perchlorat ist also etwa in drei Ionen zerfallen.

Analysen. Zur Bestimmung der Perchlorsäure mischt man 0.5 g des Salzes mit etwa 5 g chlorfreiem Natriumnitrit sorgfältig in einem Porzellantiegel und erhitzt bedeckt zuerst mit ganz kleiner Flamme nicht einmal bis zum Schmelzen 2 Stdn. lang, dann steigert man die Temperatur langsam, bis der Tiegelinhalt geschmolzen ist und erhält etwa 10 Minuten bei gelinder Rotglut. Auf diese Weise erreicht man völlige Reduktion ohne Explosion. Man behandelt sodann die Schmelze mit heißem Wasser, fügt zur Oxydation der salpetrigen Säure reichlich Permanganat-Lösung hinzu und hierauf allmählich verd. Salpetersäure im Überschuß. Sollten Permanganat oder  $\text{MnO}_2$  noch vorhanden sein, so werden sie durch wenig  $\text{H}_2\text{O}_2$  leicht beseitigt. Es empfiehlt sich, das Chlor-Ion zu titrieren, da die Lösung meistens vom Aufschluß her  $\text{SiO}_2$  enthält.

Zur Bestimmung der Essigsäure fügt man zur Lösung von etwa 0.5 g Salz in 10 ccm Wasser  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Überschuß, versetzt mit etwa 15 ccm neutralem Alkohol und titriert mit  $\frac{1}{10}$ -n. KOH und Phenol-phthalein auf Rot. Da der Bleigehalt und die andere Säure bestimmt sind, muß die Essigsäure den fehlenden Äquivalenten entsprechen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> von E. de Haën, Seelze b. Hannover.

<sup>2)</sup> In den Fällen, in denen man ebenso viel Lauge braucht, als man vorher Schwefelsäure zugesetzt hatte, liegt ein Neutralsalz vor. Um sich davon zu überzeugen, ob es sich um ein Neutralsalz handelt, genügt es, eine nicht abgewogene Menge mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu versetzen und festzustellen, ob man ebenso viel Lauge braucht.

0.9000 g Sbst.: 0.7314 g  $\text{PbSO}_4$ . — 0.5550 g Sbst.: 14.88 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ . — 0.6188 g Sbst. u. 50.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure verbrauchten zum Zurücktitrieren 50.9 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KOH}$ <sup>1)</sup>. — 0.5358 g Sbst.: 0.4346 g  $\text{PbSO}_4$ . — 0.6898 g Sbst.: 18.24 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ .

$[\text{Pb}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2](\text{ClO}_4)_2 + 1\text{H}_2\text{O}$  (749.4).

|         |               |                |               |                           |        |
|---------|---------------|----------------|---------------|---------------------------|--------|
| Ber. Pb | 55.30,        | $\text{ClO}_4$ | 26.54,        | $(\text{CH}_3\text{COO})$ | 15.76. |
| Gef. »  | 55.52, 55.42, | »              | 26.58, 26.80, | »                         | 15.50. |

### Bleiacetat-perchlorat (II.).

Dieses Salz bekommt man aus einer Lösung von 22.7 g  $\text{PbO}$  ( $\frac{1}{10}$  Mol), mit 10 ccm Wasser aufgeschlämmt, in 5.9 ccm Eisessig ( $\frac{1}{10}$  Mol) und 14.8 ccm 50-proz.  $\text{HClO}_4$  ( $\frac{1}{10}$  Mol). Aus der filtrierten Lösung scheidet sich beim Verdunsten an der Luft das Salz in feinen Nadelchen aus. Man behandelt den Körper wie oben bei Salz I beschrieben (hierzu siehe Analyse 1).

Man erhält das Salz aber auch aus Lösungen von  $\text{PbO}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  und  $\text{HClO}_4$  im molekularen Verhältnis 3 : 4 : 2 (siehe Analyse 2).

Außerdem scheidet sich das Salz noch aus Lösungen von Bleiacetat und  $\text{HClO}_4$  in den molekularen Verhältnissen 3 : 2 (siehe Analyse 3), 5 : 3 und 2 : 1 (im letzteren Falle neben dem Salz IV.) aus.

Zur Darstellung aus Bleiacetat löst man von diesem 22.8 g ( $\frac{2}{50}$  Mole) in ca. 30 ccm Wasser, fügt 5.9 ccm 50-proz.  $\text{HClO}_4$  ( $\frac{2}{50}$  Mole) hinzu und läßt an der Luft verdunsten. Farblose, zum Teil nur unter dem Mikroskop sichtbare Nadeln.

Molekulare Leitfähigkeit  $\mu = 172$  in  $\frac{1}{100}$ -n.-molekularer Lösung bei 14°.

0.3152 g Sbst.: 0.2646 g  $\text{PbSO}_4$ . — 0.6670 g Sbst.: 9.72 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ . — 0.3778 g Sbst. u. 45.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 45.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KOH}$ . — 0.5080 g Sbst.: 0.4268 g  $\text{PbSO}_4$ . — 0.7728 g Sbst.: 11.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ . — 0.5398 g Sbst.: 7.56 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ .

$[\text{Pb}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2](\text{ClO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (726.9).

|         |               |                |                   |                           |        |
|---------|---------------|----------------|-------------------|---------------------------|--------|
| Ber. Pb | 57.01,        | $\text{ClO}_4$ | 13.68,            | $(\text{CH}_3\text{COO})$ | 24.36, |
| Gef. »  | 57.35, 57.40, | »              | 14.5, 14.4, 13.9, | »                         | 23.20. |

### Bleiacetat-perchlorat (III.).

Dieses Salz bekommt man leicht aus Lösungen, welche die Komponenten  $\text{PbO}$ ,  $\text{HClO}_4$  und  $\text{CH}_3\text{COOH}$  in für die Formel berechneten Mengen enthalten (Analyse 1). Es scheidet sich aber auch aus einer Lösung, die Bleiacetat und Perchlorsäure im Verhältnis 1 : 1 enthält, beim Verdunsten aus (Analyse 2).

<sup>1)</sup> vergl. Fußnote 2 auf S. 2222.

Die Darstellung ist völlig analog den bereits oben beschriebenen Verfahren.

Das Salz kristallisiert ausgezeichnet, teils in büschelig aggregierten Nadeln, teils in dicken Säulen von 6-seitigem Querschnitt. Aus Wasser ist es unverändert umkristallisierbar (Analyse 3).

Molekulare Leitfähigkeit  $\mu = 334.5$  in  $1/100$ -molekular-normaler Lösung bei  $14^\circ$ . Für Kalium-ferricyanid ist unter denselben Bedingungen  $\mu = 330.0$ . Das Acetatperchlorat ist also in 4 Ionen zerfallen.

0.6622 g Sbst.: 0.5490 g  $\text{PbSO}_4$ . — 0.4144 g Sbst.: 0.1212 g  $\text{AgCl}$ . — 0.3400 g Sbst. u. 25 ccm  $1/10$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 25.0 ccm  $1/10$ -n.  $\text{KOH}$ . — 0.5262 g Sbst.: 0.4362 g  $\text{PbSO}_4$ . — 0.5544 g Sbst.: 11.4 ccm  $1/10$ -n.  $\text{AgNO}_3$ . — 0.5356 g Sbst.: 0.4456 g  $\text{PbSO}_4$ . — 0.5100 g Sbst.: 0.1502 g  $\text{AgCl}$ .

$[\text{Pb}_4(\text{CH}_3\text{CO.O})_3](\text{ClO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  (1458.4).

Ber. Pb 56.83,  $\text{ClO}_4$  20.47,  $(\text{CH}_3\text{CO.O})$  20.23.  
Gef. » 56.64, 56.64, 56.84, » 20.29, 20.44, 20.43, » 20.04.

#### Bleiacetat-perchlorat (IV.).

Auch für dieses Salz gibt es mehrere Darstellungsmethoden.

1. Man löst  $2/50$  Mole Bleiacetat = 15.2 g in wenig  $\text{H}_2\text{O}$ , fügt 3 ccm Perchlorsäure von 50 % ( $1/50$  Mol.) und 5.9 ccm Eisessig ( $1/10$  Mol) hinzu und läßt an der Luft verdunsten. Unterbleibt der Zusatz der Essigsäure, so erhält man stets Bleiacetat (Analyse 1).

2. Man löst 33.5 g  $\text{PbO}$  ( $2/50$  Mole) unter Zusatz von wenig  $\text{H}_2\text{O}$  in 14.7 ccm Eisessig und 11.1 ccm Perchlorsäure von 50 % (genau  $2/40$  Mole), filtriert und läßt an der Luft auskristallisieren (Analyse 2). Ausbeute besser als nach 1.

Neben diesem, prächtige, große, rhomboeder-ähnliche Kristalle bildenden Salze scheidet sich häufig das äußerlich schmierig erscheinende Salz II. aus. Aus seiner Lösung in  $\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich Bleiacetat aus.

Molekulare Leitfähigkeit  $\mu = 195.8$  in  $1/100$ -molekular-normaler Lösung bei  $14^\circ$ . Für  $1/100$ -molekular-normales  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  bei  $14^\circ$  gef.  $\mu = 189.7$ . Das Salz ist also in etwa 3 Ionen zerfallen.

0.4356 g Sbst.: 0.3892 g  $\text{PbSO}_4$ . — 0.3198 g Sbst.: 0.0436 g  $\text{AgCl}$ . — 0.6256 g Sbst. u. 40.1 ccm  $1/10$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 40.1 ccm  $1/10$ -n.  $\text{KOH}$ . — 0.5178 g Sbst.: 0.4638 g  $\text{PbSO}_4$ . — 0.7584 g Sbst.: 7.32 ccm  $1/10$ -n.  $\text{AgNO}_3$ .

$[\text{Pb}_3(\text{CH}_3\text{CO.O})_4]\text{ClO}_4$  ( $\text{CH}_3\text{CO.O}$ ) (1016.3).

Ber. Pb 61.16,  $\text{ClO}_4$  9.79,  $(\text{CH}_3\text{CO.O})$  29.04.  
Gef. » 61.04, 61.20, » 9.48, 9.60, » 29.20.

#### Bleiacetat-nitrat (V.).

Man löst 22.8 g Bleiacetat ( $2/50$  Mole) in 10 ccm Wasser und fügt 2.8 ccm Salpetersäure von 62 % ( $2/50$  Mole) hinzu und läßt über

Schwefelsäure verdampfen. Erst aus der sirupdicken Mutterlauge scheidet sich das Salz in mikroskopischen Nadelchen aus, so daß ein dicker Brei entsteht. Man befreit das Salz durch Absaugen und Aufstreichen auf Ton von der Mutterlauge. Aus wäßriger Lösung erhält man das Salz nicht zurück.

0.9804 g Sbst. u. 70.4 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 70.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH. — 0.5812 g Sbst.: 0.5290 g  $\text{PbSO}_4$ . — 1.1904 g Sbst.: 24.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  <sup>1)</sup>.

$[\text{Pb}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4](\text{NO}_3)_2 + 1\text{H}_2\text{O}$  (1159.6).

Ber. Pb 62.18,  $\text{NO}_3$  12.40,  $(\text{CH}_3\text{COO})$  23.62.

Gef. » 62.19, » 12.55, » 23.68.

#### Bleiacetat-nitrat (VI).

Dieses Salz erhält man analog dem ersten Nitrat(V.) beim Verhältnis von Bleiacetat zu Salpetersäure wie 2 : 1.

Kleine, häufig strahlenförmig angeordnete Nadeln.

Aus der wäßrigen Lösung scheidet sich das Salz nicht wieder aus.

0.5054 g Sbst.: 0.4554 g  $\text{PbSO}_4$ . — 2.3804 g Sbst.: 36.4 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 0.4740 g Sbst. u. 50 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 49.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

$[\text{Pb}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{NO}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$  (671.4).

Ber. Pb 61.71,  $\text{NO}_3$  9.24,  $(\text{CH}_3\text{COO})$  26.37.

Gef. » 61.56, » 9.48, » 26.02.

Würzburg, 28. April 1922.

#### 251. Hans Stobbe und Franz Karl Steinberger: Lichtreaktionen der *trans*- und *cis*-Zimtsäuren.

(Eingegangen am 5. Mai 1922.)

Im zweiten Hefte der diesjährigen Berichte behauptet A. W. K. de Jong<sup>2)</sup>, daß seine ersten Untersuchungen über die Lichtreaktionen der Zimtsäuren einige Jahre früher angestellt seien, als die den gleichen Gegenstand betreffenden Arbeiten des Erstgenannten von uns. Darauf ist zu erwidern: Meine Versuche der Belichtung der *cis*-Zimtsäure (42°) sind im Jahre 1909 begonnen. Ich habe die damaligen Präparate, wie bereits erwähnt, zwei Jahre hindurch beobachtet und sie dann im Sommer 1911 mit späteren, von meinem damaligen Doktoranden Jussik Pogossianz gewonnenen Belichtungsprodukten der drei isomeren *cis*-Zimtsäuren (42°, 58° und 68°) gemeinsam untersucht. Hr. Pogossianz beendete diese Arbeiten im Juli 1911, also bevor wir Kenntnis bekamen von dem im 7. Hefte des Chemischen

<sup>1)</sup> Bestimmung der Salpetersäure durch Reduktion zu Ammoniak.

<sup>2)</sup> B. 55, 463 [1922].