

292. Oskar Baudisch und Lawrence W. Bass: Eisen als licht-chemischer Katalysator, I.: Über die Zersetzung von Ferrocyanikalium im Tageslicht.

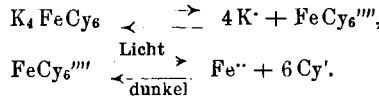
[Aus d. Sheffield-Laboratorium d. Yale-Universität, New-Haven, Conn. U. S. A.].

(Eingegangen am 24. Juli 1922.)

Nach den Angaben von Schönbein zersetzen sich die Lösungen von Ferrocyanikalium langsam im Lichte, indem sie sich dunkler färben und Ätzkali und Blausäure gebildet wird. Viel später berichtet Matuschek<sup>1)</sup> über Eisenhydroxyd-Abscheidung und Bildung von Blausäure und Cyanikalium aus roten und gelben Blutlaugensalz-Lösungen bei Belichtung mit Sonnenlicht. Bestrahlt man neutrale Ferricyanikalium-Lösungen so wird gleichzeitig reichlich Berlinerblau gebildet.

F. Haber und G. W. Arnold Foster<sup>2)</sup> studierten eingehend die Zersetzung alkalischer Ferrocyanikalium-Lösungen im Lichte einer Quarz-Quecksilberlampe. Sie schreiben darüber Folgendes:

»Es läßt sich wahrscheinlich machen, daß das Ferrocyanikalium in seiner alkalischen Lösung durch Bestrahlung eine andere, im Dunklen rückgängig werdende Art der Veränderung erleidet, welche im Sinne der gebräuchlichen Vorstellung über die komplexen Salze am kürzesten dahin beschrieben wird, daß die Konzentration der Ferro-Ionen des Ferrocyanikaliums sich unter der Wirkung des Lichtes zu einem Betrage erhebt, der ihren chemischen Nachweis bezw. ihren Nachweis durch die üblichen Fällungsmittel gestattet, welche im Dunkeln auf das Eisen des Ferrocyanikaliums ohne Wirkung sind. Der Zusammenhang läßt sich in folgender Art formulieren:



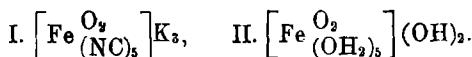
Das Ferrocyanikalium sendet also bei Bestrahlung in seiner alkalischen Lösung nach dieser Vorstellung Eisen-Ionen aus, die es im Dunkeln alsbald wieder einzieht. Sein Eisen ist deshalb im Lichte als Schwefeleisen und Ferrihydroxyd fällbar, im Dunkeln aber nicht.«

Der eine von uns (Baudisch) hatte schon früher mitgeteilt, daß bei Belichtung von wässrigen, frisch hergestellten Ferrocyanikalium-Lösungen, fast momentan eine intensive Gelbfärbung auftritt, die sich immer mehr vertieft. Diese Gelbfärbung bleibt dagegen bei verdünnten, an und für sich ungefärbten Lösungen aus und ist bei konzentrierteren bedeutend schwächer, wenn man sauerstoff-freie Ferrocyanikalium-Lösungen im Vakuum belichtet. Es wurde damals

<sup>1)</sup> Ch. Z. 25, 565 [1901].

<sup>2)</sup> Ch. Z. 29, 652 [1905].

die Vermutung ausgesprochen, daß die Gelbfärbung auf einer Bildung von Pentacyano-peroxo-ferroat (I.) beruhen dürfte, weil die bestrahlten Ferrocyan-Kalium-Lösungen gegenüber Anilin starkes Oxydationsvermögen besaßen<sup>1)</sup>.



Als 1 Jahr später ein genaueres Studium des lichtchemischen Zerfalles von Ferrocyan-Kalium-Lösungen aufgenommen werden konnte, zeigte sich, daß diese Reaktion in mehreren Stufen verläuft, und daß für die Art der Zersetzung die Kombination Licht + Sauerstoff maßgebend ist.

Wir stellten uns zunächst die Aufgabe, mit Sicherheit festzustellen, ob eine vollkommen sauerstoff-freie neutrale oder alkalisierte Ferrocyan-Kalium-Lösung im Vakuum absolut lichtbeständig ist oder ob Lichtenergie allein (ohne Sauerstoff) eine Zersetzung bewirken könne.

Zu diesem Zwecke wurde eine  $\text{1/1}$ -Ferrocyan-Kalium-Lösung durch 3-stündiges Kochen von Sauerstoff vollkommen befreit, hierauf alkalisiert und während des Kochens in einer Ampulle eingeschmolzen. Der Ampullen-Inhalt war hellgelb gefärbt und vollkommen klar.

Bei Bestrahlung der Ampulle im direkten Sonnenlicht trat ein deutlicher Farbenwechsel von hellgelb in schwach citronengelb bereits in wenigen Minuten ein. Im Dunkeln entfärbt sich die citronengelbe Lösung wieder rasch, und man konnte dieses Spiel sehr oft wiederholen, ohne daß die klare Lösung sonst irgend welche äußere Veränderung (Trübung usw.) zeigte. Erst bei mehrstündiger intensiver Sonnenbestrahlung begann die Ausscheidung glitzernder, schneeweisser Kräställchen, allerdings in kaum wägbarer Menge. Im Dunkeln lösten sich die Kräställchen nicht auf; der erwähnte Farbenwechsel hellgelb  $\rightarrow$  citronengelb war auch jetzt noch deutlich konstatierbar. Die zugeschmolzene Ampulle wurde hierauf 3 Wochen im intensiven Sonnenlicht bestrahlt. Die Menge der glitzernden Kräställchen nahm zwar etwas zu, betrug jedoch schätzungsweise höchstens einige Milligramme.

Die Kräställchen, die zweifellos reinstes krystallisiertes Ferrohydroxyd darstellen, ändern sich im Laufe der Wochen in der zugeschmolzene Ampulle nicht im geringsten, auch ihr schneeweis Aussehen blieb bestehen. Diese Tatsache ist, wie wir glauben, sowohl der beste Beweis, daß die angewandte alkalisierte, wäbrige Ferrocyan-

<sup>1)</sup> B. 54, 413 [1921].

kalium-Lösung vollkommen sauerstoff-frei war, als auch ein Beweis dafür, daß die Zersetzung von Ferrocyan-Kalium bis zu Ferrohydrat auch in vollkommener Abwesenheit von Sauerstoff erfolgt. Die Menge vollständig zersetzen Ferrocyan-Kaliums ist aber unter diesen Verhältnissen außerordentlich gering. Öffnet man die Ampulle und filtriert die Kräställchen, so färben sich dieselben am Filter unter Sauerstoff-Aufnahme sehr rasch rotbraun ( $\text{Fe(OH)}_3$ ).

Aus dem erwähnten Versuch war aber weiter zu entnehmen, daß die Farbenänderung von hellgelb in lichtcitronengelb auch in Abwesenheit von Sauerstoff vor sich geht. Die frühere Vermutung<sup>1)</sup>, daß die citronengelbe Farbe auf der Bildung einer Peroxo-Verbindung beruht, konnte somit — wie weiter folgt —, nicht mehr aufrecht erhalten werden.

Aus der Tatsache, daß gewöhnliche, lufthaltige, neutrale oder alkalische Ferrocyan-Kalium-Lösungen die Gelbfärbung bei Bestrahlung viel intensiver zeigen als luftfreie, und sich dieselbe immer mehr vertieft, mußte man schließen, daß der Sauerstoff doch irgendwie bei der Reaktion beteiligt ist.

Um weitere Aufklärung über den Mechanismus der Reaktion zu erhalten, wurde der anfangs beschriebene Versuch wiederholt, nur wurde der Sauerstoff aus dem zur Lösung des Ferrocyan-Kaliums verwendeten Wasser nicht vollkommen entfernt. Sonst waren alle Bedingungen gleich, und die zugeschmolzene, luftleere Ampulle wurde wieder für mehrere Tage dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Der Farbenumschlag von hellgelb in citronengelb trat erwartungsgemäß diesmal bedeutend intensiver auf, und die fast vollkommene Entfärbung der belichteten Lösung im Dunkeln ließ sich deshalb besonders schön demonstrieren. Nach mehrstündiger Bestrahlung im direkten Sonnenlicht schieden sich wieder glitzernde Kräställchen aus, die aber nicht schneeweiß, sondern moosgrün gefärbt waren.

Die in dem Reaktionsgemisch noch vorhandenen Spuren Sauerstoff wurden von dem außerordentlich stark autoxydablen nascierenden Ferrohydrat peroxydisch gebunden und moosgrünes Ferrohydrat-Peroxyd (II.) gebildet. Die Menge des gebildeten Niederschlags war aber auch in diesem Falle sehr gering, wenn auch etwas größer als im ersten Versuche, wo vollkommen sauerstoff-frei gearbeitet wurde.

Ein vollkommen anderes Reaktionsbild ergab sich, als die wäßrige, schwach alkalische Ferrocyan-Kalium-Lösung anstatt im Vakuum, im offenen Gefäß, also mit Sauerstoff, im direkten Sonnenlicht bestrahlt

<sup>1)</sup> l. c.

wurde. Nach anfänglicher intensiver Gelbfärbung tritt schon nach einigen Stunden eine rotbraune Trübung ein, und Ferrihydroxyd scheidet sich sehr bald als amorpher Niederschlag reichlich aus.

Für die weitere Aufklärung des Mechanismus des lichtchemischen Zerfalles von Ferrocyanikalium haben uns die 3 Reagenzien: Phenol-phthalein, Guajac-Harz und Nitroso-benzol wichtige Dienste erwiesen. Wir wollen zunächst wieder die angestellten Versuche beschreiben und erst daraus die theoretischen Gedankengänge entwickeln.

Bestrahlt man eine normale, wässrige Ferrocyanikalium-Lösung, in der man einige Kryställchen Phenol-phthalein gelöst hat, im offenen Gefäß am Sonnenlicht, so tritt schon nach  $1\frac{1}{2}$  Min. intensive Rotfärbung der ursprünglich hellgelben Lösung auf. Diese Farbentwicklung zeigt das Alkalisch-werden ursprünglich neutraler Ferrocyanikalium-Lösungen im Sonnenlicht an.

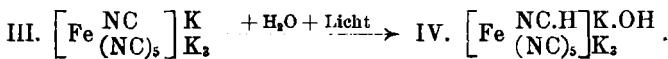
Bestrahlt man die Lösungen für sich und prüft in gewissen Zeiträumen mit Phenol-phthalein auf OH-Ionen, so tritt eine intensive Rotfärbung erst nach 10—20 Min. auf. Die im Licht auftretende alkalische Reaktion verschwindet im Dunkeln wieder, d. h. die roten Lösungen entfärbten sich wieder zu hellgelb. In der angegebenen Zeit (10—20 Min.) läßt sich aktiver Sauerstoff mit Guajac-Tinktur noch nicht nachweisen, was gleichzeitig ein Beweis ist, daß weder die Farbänderung (hellgelb  $\rightarrow$  citronengelb) noch das Alkalisch-werden der Ferrocyanikalium-Lösung auf einer Sauerstoff-Wirkung beruhen kann. Diese Tatsache wurde dadurch bekräftigt, daß sehr sorgfältig von Sauerstoff befreite, neutrale Ferrocyanikalium-Lösungen, die sich in zugeschmolzenen Ampullen befanden, bei Bestrahlung mit Sonnenlicht alkalisch wurden.

Die erste Stufe im lichtchemischen Zerfall einer Ferrocyanikalium-Lösung ist nach unseren experimentellen Ergebnissen durch die Vertiefung der Gelbfärbung und durch das Alkalisch-werden der ursprünglich neutralen Lösung charakterisiert. Von größter Bedeutung ist die Tatsache, daß diese primäre lichtchemische Umwandlung im Dunkeln reversibel und von im Wasser gelösten Sauerstoff unabhängig ist.

Die zweite Stufe im lichtchemischen Zerfall einer Ferrocyanikalium-Lösung hingegen ist, wie im Folgenden zu ersehen ist, eine reine Sauerstoff-Wirkung.

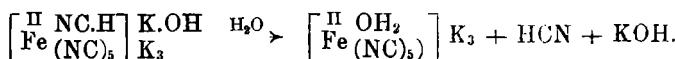
Wir wollen nun zunächst kurze theoretische Betrachtungen an die primäre Reaktion anknüpfen: Nimmt man an, daß sich an eine ausgezeichnete KCN-Gruppe zunächst ein Molekül Wasser anlagert, ohne daß die Cyangruppe aus der inneren Sphäre tritt, so kommt

man — wie wir glauben — zu einer plausiblen Erklärung der erwähnten Reaktionen. Das folgende Formelschema soll den Reaktionsverlauf andeuten:

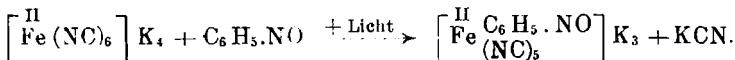


Durch die lockere Bindung von Wasserstoff an der in innerer Sphäre befindlichen CN-Gruppe, erklärt sich bei Analogieschluß die Farbenvertiefung, durch die ionisierte OH-Gruppe die alkalische Reaktion des bestrahlten Gemisches. Im Dunkeln ist diese Reaktion reversibel.

Die zweite Stufe im lichtchemischen Zerfall der Ferrocyanalkalium-Lösung ist durch die hydrolytische Abspaltung der einen ausgezeichneten KCN-Gruppe charakterisiert. Diese Abspaltung wird durch Sauerstoff außerordentlich beschleunigt. Man kann aber an Stelle von Sauerstoff auch andere Verbindungen nehmen, welche Affinität zum Eisen-Ion besitzen und sich deshalb in innerer Sphäre koordinativ binden. Im Formelschema soll die zweite Stufe folgendermaßen dargestellt werden:



Für den augenscheinlichen Nachweis des im Formelschema gegebenen Reaktionsverlaufes eignet sich Nitroso-benzol, wenn man vollkommen sauerstoff-frei arbeitet, und chloroformische Guajac-Tinktur, wenn man die Bestrahlung im offenen Gefäß vornimmt, was im Folgenden beschrieben werden soll: Belichtet man eine fast farblose, wäßrige, sauerstoff-freie Lösung von Ferrocyanalkalium + Nitroso-benzol im Vakuum am Sonnenlicht, so tritt nach 10—20 Min. eine intensive Violett-Färbung auf, die sich immer mehr vertieft. Folgender chemischer Prozeß geht vor sich:



Dieser Prozeß ist im Dunkeln nicht mehr rückgängig, denn die violette Farbe bleibt auch bei tagelangem Stehen im Dunkelraum unverändert.

Die primäre Bildung einer Pentacyanverbindung lässt sich aber auch noch durch die Bildung des Kalium-pentacyano-peroxoferroats (I.) beweisen: Bestrahlte man eine normale, wäßrige Ferrocyanalkalium-Lösung im Sonnenlicht und mische diese Lösung nach 1½-stündiger Bestrahlung mit chloroformischer Guajac-Tinktur, so färbt sich diese blitzartig tief blau, wodurch aktiver Sauerstoff angezeigt wird. Es gelingt sogar, worüber später mit Fr. Mimosa

Pfaltz<sup>1)</sup> ausführlicher berichtet werden soll, mit Ferrocyanikalium + Luft + Licht den Pyrimidin-Ring im 6-Methyl-uracil oxydativ bei Zimmertemperatur zu sprengen und Harnstoff zu bilden, was selbst mit einem so starken Oxydationsmittel, wie alkalische Ferricyanikalium-Lösung, nicht durchführbar ist.

Wie der weitere lichtchemische Zerfall der intermediären Pentacyanverbindung zu Ferrohydrat erfolgt, haben wir noch nicht näher studiert. Der Vorgang scheint aber nicht so einfach, d. h. nicht im Sinne:  $\text{FeC}_{\text{y}}_5 \rightarrow \text{Licht Fe}^+ + 5 \text{C}_{\text{y}}'$ , zu verlaufen.

Zu dieser Ansicht führte uns der im Folgenden beschriebene Versuch: Wir lösten reinstes Natrium-pentacyano-aquo-ferroat in sauerstoff-freiem Wasser und belichteten die schwach hellgelb gefärbte Lösung in einer evakuierten, zugeschmolzenen Ampulle (A). Im direkten Sonnenlicht trat schon in wenigen Minuten eine lichtgrüne Färbung auf, die sich rasch vertiefe und schließlich tief dunkel blaugrün wurde. Aus der klaren Lösung schied sich nach einigen Tagen ein dunkel gefärbter Niederschlag aus. Nach und nach entfärbte sich die tief blaugrüne Lösung wieder und wurde schließlich wasserhell. Der dunkel moosgrün gefärbte Niederschlag war Ferrohydrat, aus welchem sich durch die noch vorhandenen Spuren Sauerstoff das grüne Peroxyd gebildet hatte<sup>2)</sup>.

Der Versuch beweist, daß die Pentacyan-Verbindung im Gegensatz zur Hexacyan-Verbindung (Ferrocyanikalium) auch in fast vollkommener Abwesenheit von Sauerstoff durch Lichtenergie sehr rasch und vollkommen in die ionisierten Stoffe  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{KOH}$  und  $\text{KCN}$  zersetzt wird.

Die intermediäre Bildung blauer, wasserlöslicher Verbindungen, höchstwahrscheinlich vom Typus des Berlinerblaus, weist darauf hin, daß auch dieser lichtchemische Zerfall nicht glatt, sondern über Zwischenstufen verläuft.

Der hier beschriebene Versuch mit Natrium-pentacyano-aquo-ferroat in Abwesenheit von Sauerstoff ist ferner ein indirekter Beweis, daß im bestrahlten Ferrocyanikalium-Molekül die eine  $\text{KCN}$ -Gruppe ohne Sauerstoff nur spurenweise abgespalten wird. Würde nämlich die Pentacyanverbindung in größeren Mengen gebildet werden, so müßte auch entsprechend viel mehr Ferrohydrat entstehen, da, wie der Versuch mit Natrium-pentacyano-aquo-ferroat zeigt, diese kom-

<sup>1)</sup> Mimosa Hortense Pfaltz, Inaug.-Dissertat. Graduate School of Yale University, 1922.

<sup>2)</sup> Die Pentacyanverbindungen dürfen wegen ihrer Zersetzung nicht gekocht werden, und deshalb ist es fast unmöglich, die letzten Spuren von Sauerstoff zu entfernen.

plexe Verbindung im Licht auch ohne Sauerstoff leicht in die ionisierten Stoffe  $\text{Fe(OH)}_2$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{HCN}$  zerfällt.

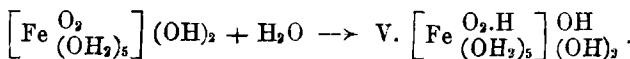
Ein interessanter Reaktionsverlauf zeigte sich beim Öffnen der oben erwähnten zugeschmolzenen Ampulle (A), die hierauf weiter im Tageslicht belassen wurde. Das ausgeschiedene, dunkelgefärbte Ferrohydrat löste sich zunächst restlos auf, wobei die wasserhelle Flüssigkeit gelb gefärbt wurde (Ferrocyankalium). Hierauf trübe sich die Lösung, und nach 1—2 Tagen schied sich Ferrihydroxyd als rotbraunes Pulver ab.

Frisch hergestellte, wäßrige Lösungen von Natrium-pentacyano-aquo-ferroat reagieren alkalisch und färben Phenol-phthalein-Lösungen auch im Dunkeln momentan tiefrot. Sie zeigen die Guajac-Reaktion schon nach wenigen Minuten Stehen an der Luft (auch im Dunkeln). Frisch hergestellte, wäßrige Lösungen erwiesen sich als ausgezeichnetes spezifisches Oxydationsmittel, worüber an anderer Stelle mit Fr. Mimosa Pfaltz ausführlich berichtet werden soll.

Auf der Grundlage der K. A. Hofmannschen Untersuchungen über die Eisen-cyan-verbindungen und der Arbeiten von R. Weinland und seinen Schülern über komplexe anorganische und organische Eisen-salze ergeben sich genetische Zusammenhänge zwischen dem lichtchemischen Verhalten der Eisen-cyan-verbindungen und der Eisen-peroxyd-verbindungen. Der eine von uns (Baudisch) hat früher auf das besondere Verhalten von Ferrohydrat peroxyd als gleichzeitig wirkendes Oxydations- und Reduktionsmittel hingewiesen. Prinzipiell neu war die Beobachtung, daß Ferrohydrat mit Kaliumnitrat nicht reagiert, sondern daß erst hinzutretender Sauerstoff das Nitrat über Nitrit zu Ammoniak reduziert. Eine allgemein befriedigende Erklärung für diesen eigenartigen chemischen Vorgang konnte bisher nicht gegeben werden.

Aus den hier beschriebenen lichtchemischen Versuchen mit Eisen-cyaniden wurden neue Gedankengänge über die Wirkung von Ferrohydrat-peroxyd als gleichzeitiges Oxydations- und Reduktionsagens entwickelt, die hier kurz angedeutet seien, weil sie uns als Grundlage für weitere experimentelle Untersuchungen dienen sollen.

Es wird an der früheren Anschauung festgehalten, daß das kolloidale Ferrohydrat bzw. das Ferrohydrat-peroxyd selektiv chemische Stoffe koordinativ bindet (adsorbiert) und dadurch aktiviert. Eine neue Anschauung ist die Annahme, daß der in innerer Sphäre peroxyd-artig gebundene Sauerstoff 1 Mol. Wasser bindet und dadurch folgende Verbindung gebildet wird:



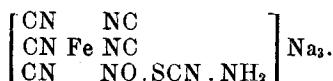
Die in der Verbindung V. an ein Eisen-Ion koordinativ gebundene Gruppe  $\text{O}_2\text{H}$  zerfällt hierauf in  $\text{O}_2 + \text{H}$ , d. h. in aktivierten molekularen Sauerstoff und in kräftig reduzierenden, atomaren Wasserstoff. Den chemischen Vorgang bei der Autoxydation von Ferrohydrat hat Just<sup>1)</sup> schon viel früher durch die summarische Oxydationsgleichung:



Bredig-Calvertsche Verbindung

wiedergegeben.

Aus dem anfangs beschriebenen Versuch ist zu ersehen, daß Ferrohydrat in Abwesenheit von Sauerstoff in wässriger Lösung auch im Sonnenlicht vollkommen beständig ist und sich keine gefärbten komplexen Verbindungen bilden. Durch Hinzutritt von Sauerstoff steigt der Energiegehalt des Eisen-Ions außerordentlich, und es werden in Abwesenheit anderer reaktionsfähiger Verbindungen, die eigenen Ferrohydrat-Moleküle unter Bildung von mehrkernigen komplexen Salzen gebunden. Daß in innerer Sphäre an ein Eisen-Ion gebundene Gruppen weitere Reste oder ganze Moleküle anlagern können, geht auch aus den Versuchen von K. A. Hofmann<sup>2)</sup> hervor. Dieser Forscher zeigte, daß Natrium-pentacyano-nitrosoferriat (Nitroprussidnatrium) Thio-harnstoff koordinativ bindet und eine Verbindung von höchstwahrscheinlich folgender Struktur entsteht:



Die Gruppen CN im Ferrocyanikalium, NO im Nitroprussidnatrium und  $\text{O}_2$  im Natrium-pentacyano-peroxo-ferroat zeigen zweifellos bezüglich ihres Additionsvermögens ähnliches chemisches Verhalten, und der oben gemachte Analogieschluß, daß sich an ein in innerer Sphäre gebundenes Sauerstoffatom im Ferrohydrat-peroxyd-Wasser addiert, ist nicht aus der Luft gegriffen.

Es zeigen aber auch die Verbindungen CN}H (Cyanwasserstoffsäure), NO}H (Stickstoffsäure) und  $\text{O}_2\text{H}$  (Sauerstoffwasserstoffsäure) ähnliches chemisches Verhalten, was in den beiden ersteren Verbindungen außer ihrem Additionsvermögen besonders dadurch charakterisiert ist, daß das leicht abspaltbare Wasserstoff-Ion starke reduktive Kräfte besitzt; diese äußern sich bei beiden Verbindungen in der leichten Bildung von Ammoniak.

<sup>1)</sup> B. 40, 3695 [1907].

<sup>2)</sup> A. 312, 1 [1900].

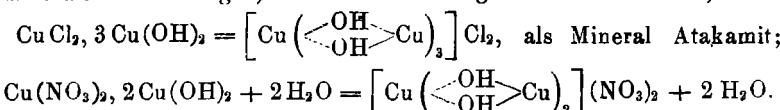
Wenn wir die gleiche reduzierende Eigenschaft dem Wasserstoff im  $O_2\}H$  zuschreiben dürfen, dann ist auch die reduzierende Kraft des Ferrohydrat-peroxyds befriedigend erklärt. In dieser Richtung werden weitere Versuche angestellt werden.

**298. R. Weinland und Rudolf Stroh:  
Über die Konstitution basischer Bleisalze.**

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

(Eingegangen am 11. Juli 1922.)

Eine Klasse basischer Salze betrachtet A. Werner<sup>1)</sup> als Aquo-salze, deren Wasser-Moleküle durch Metallhydroxyde ersetzt sind, d. h. als Verbindungen, die ein mehrkerniges Kation enthalten, z. B.



Einen experimentellen Beweis für diese Auffassung lieferte Werner damals nicht, da die basischen Salze der Mehrzahl nach schwer löslich und deshalb für eine Untersuchung ungeeignet sind.

Wir fanden in den basischen Bleiperchloraten Verbindungen, die für diesen Zweck sehr gut passen, da sie wasserlöslich, gut krystallisiert und vollkommen einheitlich sind. Sie eignen sich daher vorzüglich zu Substitutionen.

Ein basisches Bleiperchlorat<sup>2)</sup> wurde schon 1855 von Marignac beschrieben. Wir formulieren esogleich mit komplexem Kation:



Marignac hatte ihm nur 1 Mol. Wasser zugeschrieben, indessen stimmen unsere Analysen und auch die von Marignac besser für ein Salz mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. Wasser.

Ein neues, von uns aufgefundenes basisches Perchlorat hat die Zusammensetzung:



Nach der Wernerschen Auffassung dieser basischen Salze (s. oben) müssen sie Perchlorate mehrkerniger Bleikationen mit -Ol-Brücken sein:

<sup>1)</sup> B. 40, 4441 [1907].

<sup>2)</sup> Das neutrale Bleiperchlorat ist so leicht in Wasser löslich, daß A. Thiel und L. Stoll, B. 53, 2003 [1920], seine konzentrierte Lösung als Ersatz für die Thouletsche Lösung vorgeschlagen haben.