

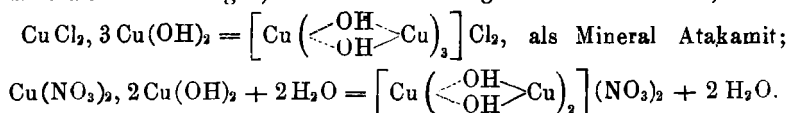
Wenn wir die gleiche reduzierende Eigenschaft dem Wasserstoff im $O_2\}H$ zuschreiben dürfen, dann ist auch die reduzierende Kraft des Ferrohydrat-peroxyds befriedigend erklärt. In dieser Richtung werden weitere Versuche angestellt werden.

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.)

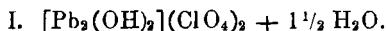
Eine Klasse basischer Salze betrachtet A. Werner¹⁾ als Aquosalze, deren Wasser-Moleküle durch Metallhydroxyde ersetzt sind, d. h. als Verbindungen, die ein mehrkerniges Kation enthalten, z. B.



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.

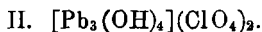
Wir fanden in den basischen Bleiperchloraten Verbindungen, die für diesen Zweck sehr gut passen, da sie wasserlöslich, gut krystallisiert und vollkommen einheitlich sind. Sie eignen sich daher vorzüglich zu Substitutionen.

Ein basisches Bleiperchlorat²⁾ wurde schon 1855 von Marignac beschrieben. Wir formulieren es sogleich 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.

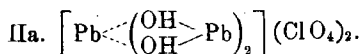
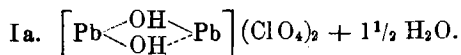
Ein neues, von uns aufgefundenes basisches Perchlorat hat die Zusammensetzung:



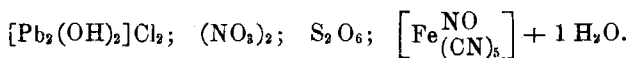
Nach der Wernerschen Auffassung dieser basischen Salze (s. oben) müssen sie Perchlorate mehrkerniger Bleikationen mit -O-Brücken sein:

¹⁾ B. 40, 4441 [1907].

²⁾ 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.



Beide Salze müssen hiernach in wäßriger Lösung in 3 Ionen zerfallen sein. Die Werte der von uns ermittelten elektrischen Leitfähigkeit stehen hiermit in Übereinstimmung. Außerdem müssen die Perchlorsäure-Reste ohne Änderung des Kations durch andere Säurereste ersetzt werden können. Dies ist in weitem Maße bei beiden Salzen gelungen. Wir haben aus dem Salz I. durch Versetzen der wäßrigen Lösung mit Alkalichlorid, -nitrat, -dithionat und mit Nitroprussidnatrium folgende Salze einheitlicher Zusammensetzung erhalten:



III.

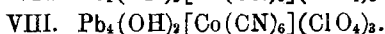
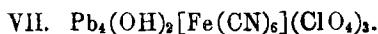
IV.

V.

VI.

Das Chlorid und das Nitrat sind bereits in der Literatur beschrieben, jedoch auf anderem Wege erhalten worden. Das Nitroprussiat ist durch großes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet; es bildet regulär erscheinende, teils würfel-, teils tetraeder-ähnliche, bräunlich rote Krystalle. Die anderen wurden infolge ihrer Schwerlöslichkeit teils als pulverige Niederschläge, wie das Chlorid und das Nitrat, teils mikrokrystallinisch, wie das Dithionat, erhalten. Die Leitfähigkeit des Nitroprussiates entspricht, wie es die obige Formulierung verlangt, der eines zwei-ionigen Salzes.

Während bei den vier genannten Salzen das Kation des ursprünglichen basischen Perchlorats I. erhalten blieb, werden durch Kaliumferri- und -kobalticyanid pulverförmige Niederschläge erhalten, die der Analyse zufolge einheitlich sind, aber das ursprüngliche Kation nicht mehr enthalten:

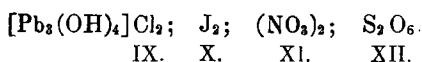


Beide Verbindungen sind ganz analog zusammengesetzt. Sie enthalten auf vier Bleiatome zwei Hydroxylgruppen, einen Rest Ferri- bzw. Kobalticyanwasserstoffsäure und bemerkenswerterweise noch drei Reste Perchlorsäure¹⁾.

Über die Konstitution dieser Salze möchten wir vorerst keine Ansicht äußern, weil auch das andere basische Perchlorat, sowie der Bleiessig (s. weiter unten) verwickelt zusammengesetzte Ferricyanide geben.

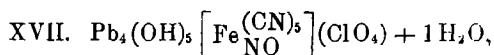
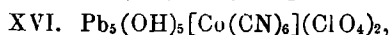
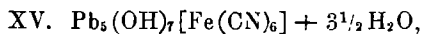
¹⁾ Diese, Perchlorsäure enthaltenden Verbindungen explodieren beim trocknen Erhitzen äußerst heftig.

In den aus dem anderen basischen Perchlorat II. durch Umsetzung mit den Salzen einfacher Säuren erhaltenen Verbindungen bleibt das ursprüngliche Kation ebenfalls erhalten:



Die drei ersten dieser Salze sind früher schon auf anderem Wege dargestellt worden.

Dagegen enthalten die durch Umsetzung mit Kaliumchromat, Kaliumferri- und -kobaltcyanid und mit Nitroprussidnatrium entstehenden Salze das ursprüngliche Kation nicht mehr. Das Chromat besitzt die einfache Zusammensetzung XIII., enthält also das Kation der ersten Gruppe basischer Salze (s. oben).

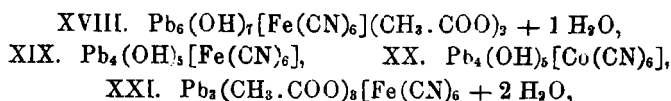


Von diesem roten Salz (XIII.) unterscheidet sich das bekannte Chromrot, $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{PbO}$, nur dadurch, daß es an Stelle von 1 Mol. $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 1 Mol. PbO enthält.

Wesentlich verwickelter sind wiederum die mittels Kalium-ferri-, bzw. -kobaltcyanid und Nitroprussidnatrium erhaltenen Salze. Mit wenig Kalium-ferricyanid bekommt man die perchlorsäure-haltige Verbindung XIV., mit mehr Kalium-ferricyanid die perchlorsäure-freie Verbindung XV. Mit Kalium-kobaltcyanid entsteht ein perchlorsäure-haltiges, dem Ferricyanid analoges Salz XVI.; auch das Nitroprussiat (XVII.) enthält Perchlorsäure. Bemerkenswerterweise enthalten viele dieser Salze auf fünf Bleiatome einen Rest des komplexen Anions¹⁾.

Um festzustellen, ob auch im Bleiessig ähnliche Kationen enthalten sind, haben wir mit ihm Umsetzungsreaktionen angestellt und gefunden, daß er zweifellos dasselbe Ol-Kation enthält, wie das erste basische Perchlorat I. Man kann aus ihm das gleiche Chlorid und Dithionat fällen wie aus jenem (s. Salz III. und V.). Besonders schön sind aber die aus dem Bleiessig durch Kalium-ferri- und -kobaltcyanid zu erhaltenden Verbindungen. Aus konz. Lösung kristallisiert nach einiger Zeit ein Salz der Zusammensetzung XVIII. aus; in verd. Lösung entsteht dagegen mit Kalium-ferricyanid zunächst

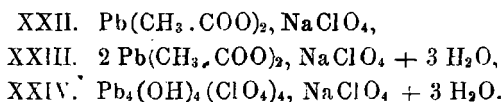
¹⁾ Es wurde auch ein Nitroprussiat beobachtet, das auf 5 Bleiatome einen Nitroprussid-Rest enthält. Eine genauere Untersuchung desselben steht noch aus.



eine dunkelgelbe, amorphe Fällung, die ziemlich rasch in schöne, granatrote Prismen übergeht. Diese haben die Zusammensetzung XIX. Ihnen entspricht die mit Kalium-kobaltcyanid sich bildende Verbindung XX. Wie bei den basischen Perchloraten weichen auch hier die Ferri- und Kobaltcyanide in der Zusammensetzung des Bleikations von den Salzen mit einfachen Säuren ab.

Behandelt man das Ferricyanid XIX. mit verd. Essigsäure, so erhält man schön krystallisierte, tiefrote Nadeln des Salzes XXI. Auch bei dieser Umsetzung tritt offenbar eine Änderung des Bleikations ein. Über die Konstitution der Bleikationen dieser Ferricyanide lassen sich wie über diejenige der oben S. 2707 beschriebenen, auf Grund der bisherigen Untersuchungen keine bestimmten Ansichten äußern.

Wir erwähnen noch, daß wir außer den genannten Verbindungen noch drei (XXII.—XXIV.) beobachtet haben, die alkalihaltig sind.



Durch hervorragende Krystallisationskraft zeichnen sich die Körper XXII. und XXIV. aus. Sie lassen sich auch aus Wasser unverändert umkrystallisieren. Diese schönen Verbindungen bedürfen noch weiterer Untersuchung.

Das Ergebnis der vorliegenden Arbeit ist kurz zusammengefaßt folgendes:

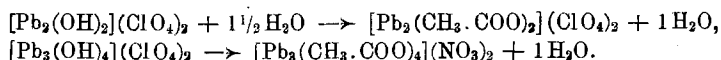
Die von Werner in gewissen basischen Salzen angenommenen Metall-Ol-Kationen haben sich beim Blei in mehreren Formen durch präparative Substitution nachweisen lassen. So konnten in den beiden basischen Perchloraten I. und II. die Perchlorsäure-Reste durch andere Säurereste ersetzt werden. Jedoch ist die Beständigkeit dieser Metall-Ol-Kationen in wäßriger Lösung nicht zu vergleichen mit derjenigen der typischen Metallammoniakverbindungen. Schon bei der Verdünnung der wäßrigen Lösung der obigen basischen Perchlorate scheiden sich in geringem Maße neue basische Salze aus, so daß bereits unter diesen Umständen eine wenigstens teilweise Umwandlung der Komplexe stattfindet.

Dies geht auch daraus hervor, daß Kalium-ferri- und -kobaltcyanid Verbindungen mit anders zusammengesetztem Bleikation geben als Alkalichlorid etc.

Daß solche Blei-Ol-Komplexe auch in den basischen Bleiacetaten enthalten sind, haben wir im Bleiessig durch die Substitutionsmethode nachweisen können. Ein auf diese Weise im Bleiessig aufgefundenes Kation war identisch mit dem des Perchlorats I.

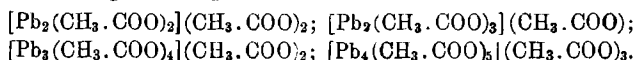
In einer großen Arbeit über die basischen Bleisalze hat D. Strömbholm¹⁾ versucht, die basischen Salze auf einige Grenztypen zurückzuführen. Seine Darstellungsmethoden lieferten ihm jedoch nur schwer lösliche Salze, auf welche die Untersuchungsmethoden der Komplexchemie nicht angewandt werden können (Substitution, Leitfähigkeit).

Mehrkernige Bleikationen sind aber nach unserer früher veröffentlichten Untersuchung²⁾ auch in den von uns dargestellten neutralen Bleiacetat-perchloraten und -nitratn enthalten. Sie unterscheiden sich von denen der basischen Salze nur dadurch, daß sie an Stelle der Ol-Brücken Acetato-Brücken enthalten:



Auf Grund dieser Feststellungen lassen sich auch einige Vermutungen über die Konstitution des Bleiacetats selbst äußern. Wir betrachten es als Acetat eines mehrkernigen Bleiacetato-Kations. Indessen ist in wäßriger Lösung zweifellos nicht bloß ein solches Kation enthalten, auch nicht bei gleicher Konzentration, da bei diesen Salzen nach den bei der vorliegenden Arbeit gemachten Erfahrungen die Bestandteile ziemlich beweglich sind. Dies folgt schon daraus, daß wir aus der wäßrigen bezw. essigsäuren Lösung des Bleiacetats mittels Perchlorsäure die Perchlorate von vier Acetato-Kationen zu isolieren vermochten; ferner geht es aus der Tatsache hervor, daß eine konz. Lösung von Bleiacetat alkalisch, eine verd. Lösung sauer reagiert.

Aus alledem geht hervor, daß in der wäßrigen bezw. essigsäuren Lösung des Bleiacetats jedenfalls einmal die Acetate der vier mehrkernigen Kationen enthalten sind, welche den von uns dargestellten Perchlorat- und Nitrat-acetaten zugrunde liegen:



Außerdem treten höchstwahrscheinlich in den verdünnten Lösungen noch Ol-acetato-Kationen auf.

Die Frage, welches Kation dem gewöhnlichen festen Bleiacetat mit $3\text{H}_2\text{O}$ zugrunde liegt, bleibt vorläufig offen.

Beschreibung der Versuche.

Basisches Bleiperchlorat (I.).

Dieses von Marignac³⁾ dargestellte Salz gewinnt man leicht aus einer Lösung von Bleioxyd in der berechneten Menge Perchlorsäure, außerdem aus jeder Lösung von Bleioxyd in Überchlorsäure, die auf 1 Mol. PbO mehr als 1 und weniger als 2 Äquivalente HClO_4 enthält.

Das Salz besitzt zweierlei Krystallform³⁾. Es ist aus Wasser umkrystallisierbar. Die wäßrige Lösung reagiert alkalisch.

¹⁾ Z. a. Ch. 38, 429 [1903].

²⁾ B. 55, 2219 [1922].

³⁾ Gmelin-Kraut, 6. Aufl., III., 250.

Die elektrische Leitfähigkeit beträgt in $1/100$ -molekularnormaler Lösung bei 14° $\mu = 185.3$; bei Bariumnitrat ist μ unter denselben Umständen $= 189.7$.

1. 0.5732 g Sbst.: 0.5160 g PbSO_4 . — 0.6176 g Sbst.: 0.2650 g $\text{AgCl}^{1)}$.
— 2. 0.5148 g Sbst.: 0.4646 g PbSO_4 . — 0.4972 g Sbst.: 14.8 ccm $1/10$ -n. $\text{AgNO}_3^{1)}$.

$[\text{Pb}_2(\text{OH})_2](\text{ClO}_4)_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (674.4).

Ber. Pb 61.45, ClO_4 29.51.

Gef. » 61.50, 61.66, » 29.77, 29.61.

Basisches Bleiperchlorat (II.).

Dieses Salz scheidet sich aus Lösungen, die durch Sättigen von Überchlorsäure mit Bleioxyd in der Hitze erhalten werden, aus. Am leichtesten erhält man es aus Lösungen, die auf 3 Mol. PbO 2 Mol. HClO_4 enthalten. Die Krystalle sind meist zu vielen verwachsen. Beim Umkrystallisieren erhält man sie einzeln in sehr schönen, großen, tetraedrischen und oktaedrischen Formen.

Molekulare Leitfähigkeit in $1/100$ -molekularnormaler Lösung bei 14° $\mu = 183$; den Vergleichswert für $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ s. o.

1. 0.6060 g Sbst.: 0.6182 g PbSO_4 . — 0.5524 g Sbst.: 12.4 ccm $1/10$ -n. AgNO_3 . — 2. 0.5164 g Sbst.: 0.5278 g PbSO_4 . — 0.5000 g Sbst.: 11.2 ccm $1/10$ -n. AgNO_3 .

$[\text{Pb}_3(\text{OH})_4](\text{ClO}_4)_2$ (888.6). Ber. Pb 69.95, ClO_4 22.39.

Gef. » 69.70, 69.83, » 22.45, 22.28.

Basisches Bleichlorid (III.).

Dieses basische Chlorid wird aus der wäßrigen Lösung des basischen Perchlorats I. durch Alkalichloride gefällt. Zur Darstellung dieses Salzes sowie sämtlicher anderen, die man durch Umsetzung der genannten basischen Perchlorate bekommt, ist es einfacher, statt jener Salze eine Lösung von Bleioxyd in der berechneten Menge Überchlorsäure (PbO zu $\text{HClO}_4 = 1:1$) zu benutzen. Es werden 134 g PbO ($6/10$ Mole) in 88.8 ccm HClO_4 von 50% ($6/10$ Molen) gelöst, die Lösung filtriert und auf 250 ccm verdünnt. Hiervon wurden je 25 ccm ($6/100$ Mole $[\text{Pb}(\text{OH})](\text{ClO}_4)$) für die Darstellung der einzelnen Salze benutzt.

Zur Darstellung des Chlorids verdünnt man diese 25 ccm mit Wasser auf 300 ccm und fällt mit verd. wäßriger Alkalichlorid-Lösung, so lange ein Niederschlag entsteht. Man saugt ab, wäscht mit etwas kaltem Wasser und trocknet über Schwefelsäure. Weißes Pulver, unter dem Mikroskop ohne sichtbare Krystallform..

¹⁾ Bestimmung der Perchlorsäure nach B. 55, 2222 [1922].

0.3022 g Sbst.: 0.3518 g PbSO₄. — 0.9830 g Sbst.: 37.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃.

[Pb₂(OH)₂]Cl₂ (519.3). Ber. Pb 79.80, Cl 13.66.
Gef. » 79.54, » 13.49.

Basisches Bleinitrat (IV.).

Die Darstellung und Eigenschaften dieses Nitrates sind denen des vorhergehenden Chlorides völlig analog.

0.5478 g Sbst.: 0.6210 g PbCrO₄. — 0.9010 g Sbst.: 31.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H₂SO₄¹⁾.

[Pb₂(OH)₂](NO₃)₂ (572.4). Ber. Pb 72.40, NO₃ 21.67.
Gef. » 72.68, » 21.88.

Basisches Bleidithionat (V.).

Man versetzt etwa 25 ccm der, wie unter III. angegeben, dargestellten Lösung mit 10 g, in möglichst wenig Wasser gelöstem Bariumdithionat ($\frac{6}{10}$ Molen). In größerer Verdünnung tritt die Fällung nicht sofort ein, dann erscheint das Salz meist nach kurzer Zeit in Form glänzender Blättchen. Auch nadlige Ausbildungen treten bisweilen auf²⁾.

0.5348 g Sbst.: 0.5706 g PbCrO₄. — 0.6740 g Sbst.: 62.62 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H₂SO₄ und 40.75 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

[Pb₂(OH)₂]S₂O₆ (608.5). Ber. Pb 68.10, S₂O₆ 26.32.
Gef. » 68.40, » 26.92.

Da die Bestimmung der Dithionsäure als BaSO₄ Schwierigkeiten machte, haben wir die Titrationmethode, die uns zur Bestimmung der Essigsäure in den Perchlorat-acetaten³⁾ diente, benutzt. Hierbei wurde dann entsprechend der Basizität des Salzes weniger Lauge verbraucht.

Basisches Blei-nitroprussiat (VI.).

25 ccm der, wie unter III. angegeben, bereiteten Lösung wurden unverdünnt mit einer Lösung von 3 g Nitroprussidnatrium in 20 ccm Wasser versetzt. Nach einiger Zeit erscheinen kleine, sehr gut ausgebildete Würfelchen von hellbräunlich-roter Farbe.

Molekulare Leitfähigkeit in $\frac{1}{100}$ -molekularnormaler Lösung bei 14° $\mu = 111.5$. Für KCl unter denselben Bedingungen $\mu = 114.7$.

0.5380 g Sbst.: 0.4764 g PbSO₄ — 0.4146 g Sbst.: 0.1336 g CO₂.
[Pb₂(OH)₂][Fe(NO)(CN)₅] + 1 H₂O (682.4).

Ber. Pb 60.75, [Fe(CN)₅(NO)] 31.64.
Gef. » 60.50, » 31.62.

¹⁾ Salpetersäure-Bestimmung nach Reduktion zu Ammoniak.

²⁾ Es ist wahrscheinlich, daß es außer dem genannten Dithionat auch noch solche von anderer Zusammensetzung gibt.

³⁾ B. 55, 2222 [1922].

Basisches Blei-ferricyanid-perchlorat (VII.).

25 ccm Lösung des basischen Perchlorates III. werden mit Wasser auf 300 ccm verdünnt und mit einer Lösung von 3 g Natrium-ferricyanid in 50 ccm Wasser gefällt. Brauner, leicht absitzender, pulverförmiger Niederschlag. Beim trocknen Erhitzen sehr heftig explodierend.

0.5904 g Sbst.: 0.5192 g PbSO_4 . — 1.3458 g Sbst.: 9.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (jodometrische Titration der Ferricyanwasserstoffsäure). — 2.4080 g Sbst.: 0.7212 g KClO_4 ¹⁾.

$\text{Pb}_4(\text{OH})_2[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{ClO}_4)_3$ (1373.3).

Ber. Pb 60.35, $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 15.44, ClO_4 21.74.

Gef. » 60.08, » 15.13, » 21.50.

Basisches Blei-kobalticyanid-perchlorat (VIII.).

Die Darstellung ist völlig analog der des vorhergehenden Salzes. Weißes, schweres Pulver.

0.9306 g Sbst.: 0.8202 g PbSO_4 , 0.0370 g Co^{2+} . — 1.1346 g Sbst.: 0.3942 g KClO_4 .

$\text{Pb}_4(\text{OH})_2[\text{Co}(\text{CN})_6](\text{ClO}_4)_3$ (1376.4).

Ber. Pb 60.22, $\text{Co}(\text{CN})_6$ 15.63, ClO_4 21.68.

Gef. » 60.22, » 14.50, » 21.02.

Basisches Bleichlorid (IX.).

Zur Darstellung dieses und der folgenden Salze bereitet man eine Lösung, welche Blei und Perchlorsäure im Verhältnis des Salzes II. ($3 \text{ PbO} : 2 \text{ HClO}_4$) enthält. Man verrührt 134 g PbO ($\frac{6}{10}$ Mole) mit etwa 150 ccm Wasser, fügt heiß langsam 59.2 ccm 50-proz. HClO_4 ($\frac{4}{10}$ Mole) hinzu, erwärmt einige Stunden auf dem Wasserbade, filtriert und verdünnt auf 250 ccm. 25 ccm dieser Lösung werden mit Wasser auf ca. 300 ccm verdünnt und wie bei Salz III. mit verd. Alkalichlorid-Lösung gefällt. Gelblich weißes Pulver.

¹⁾ In den cyanid-haltigen Salzen kann die Perchlorsäure nicht durch Erhitzen mit Natriumnitrit zu Chlorid reduziert werden, da hierbei heftige Explosion stattfindet. Wir schlugen in diesen Proben das folgende, übrigens bei allen Perchloraten anwendbare Verfahren ein: Man löst von dem betreffenden Salz je nach Gehalt an Perchlorsäure bis 2 g in möglichst wenig Wasser, bzw. die basischen Salze in verd. Essigsäure (wenigen ccm), versetzt mit ca. 50 ccm höchst konz. Kaliumacetat-Lösung, sodann mit dem gleichen Volumen 96-proz. Alkohol und läßt über Nacht stehen. Das abgeschiedene Kaliumperchlorat filtriert man auf einem Gooch-Tiegel ab und wäscht es mit wenig Alkohol nach.

²⁾ Co elektrisch abgeschieden.

0.4060 g Sbst.: 0.4856 g PbSO_4 . — 0.9302 g Sbst.: 24.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 .

$[\text{Pb}_3(\text{OH})_4]\text{Cl}_2$ (760.5). Ber. Pb 81.74, Cl 9.33.
Gef. » 81.72, » 9.15.

Basisches Bleijodid (X.).

Zur Darstellung verfährt man wie beim vorhergehenden Chlorid. Gelbes Pulver, welches sich im Lichte grau verfärbt.

0.3674 g Sbst.: 7.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 .
 $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4]\text{J}_2$ (943.4). Ber. J 26.90. Gef. J 26.94.

Basisches Bleinitrat (XI.).

Man verfährt zur Darstellung wie bei den vorhergehenden Salzen. Schweres, weißes Pulver.

0.3114 g Sbst.: 0.3490 g PbSO_4 . — 1.3610 g Sbst.: 33.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 .

$[\text{Pb}_3(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_2$ (813.6). Ber. Pb 76.40, NO_3 15.24.
Gef. » 76.56, » 15.17.

Basisches Bleidithionat (XII.).

25 ccm der wie bei Salz IX. angegeben dargestellten Lösung werden mit Wasser auf etwa 100 ccm verdünnt und mit einer Lösung von etwa 7 g Bariumdithionat in 30 ccm Wasser versetzt. Weißer, bisweilen krystallinischer, schwerer Niederschlag¹⁾.

0.5202 g Sbst.: 0.5923 g PbCrO_4 . — 0.7774 g Sbst.: 18.94 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 ²⁾.

$[\text{Pb}_3(\text{OH})_4]\text{S}_2\text{O}_6$ (849.7). Ber. Pb 73.15, S_2O_6 18.84.
Gef. » 73.00, » 19.50.

Basisches Bleichromat (XIII.).

Man fällt die wie bei den vorhergehenden Salzen verd. Lösung von Salz IX. mit überschüssigem, neutralem Kaliumchromat. Der Niederschlag ist zuerst hellbräunlich gelb, amorph, verwandelt sich aber im Laufe von kurzer Zeit in ein rotes, feines Pulver.

1.1132 g Sbst.: 1.2852 g PbCrO_4 . — 0.7308 g Sbst.: 39.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

$[\text{Pb}_3(\text{OH})_2]\text{CrO}_4$ (564.4). Ber. Pb 73.42, CrO_4 20.55.
Gef. » 74.00, » 20.77.

Basisches Blei-ferricyanid-perchlorat (XIV.).

25 ccm der Lösung von Salz IX. werden mit Wasser auf 300 ccm verdünnt und mit 3 g Natrium-ferricyanid gefällt. Hellbraunes Pulver, beim Erhitzen heftig explodierend.

¹⁾ vergl. Anmerkung 2 S. 2712.

²⁾ Dithionsäure-Bestimmung nach S. 2712.

1. 0.6304 g Sbst.: 0.6620 g PbCrO_4 . — 2.0216 g Sbst.: 13.25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 2.8400 g Sbst.: 0.5304 g KClO_4 . — 2. 3.0174 g Sbst.: 19.53 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

$\text{Pb}_5(\text{OH})_5[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{ClO}_4)_2$ (1532.0).

Ber. Pb 67.63, $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 13.82, ClO_4 12.98.

Gef. » 67.32, » 13.89, 13.72, » 13.40.

Basisches Blei-ferricyanid (XV.).

Man verfährt zunächst genau wie beim vorhergehenden Salz, gießt jedoch die überstehende Flüssigkeit ab, fügt von neuem eine Lösung von 10 g Natrium-ferricyanid in 30 ccm Wasser hinzu und läßt über Nacht stehen. Hierbei findet die Umwandlung in das perchloratfreie Salz statt. Schmutzig gelbes Pulver.

1. 0.5556 g Sbst.: 0.6270 g PbCrO_4 . — 3.0806 g Sbst.: 21.94 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 2. 1.3458 g Sbst.: 9.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

$\text{Pb}_5(\text{OH})_7[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3.5 \text{H}_2\text{O}$ (1430.1). Ber. Pb 72.44, $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 14.82.

Gef. » 72.35, » 15.10, 14.96.

Basisches Blei-kobaltcyanid-perchlorat (XVI.).

Darstellung völlig analog der des entsprechenden Ferricyanids XIV. Weißes, schweres, beim Erhitzen heftig explodierendes Pulver.

1.1314 g Sbst.: 1.0944 g PbSO_4 , 0.0406 g Co. — 1.8430 g Sbst.: 0.8081 g KClO_4 .

$\text{Pb}_3(\text{OH})_5[\text{Co}(\text{CN})_6](\text{ClO}_4)_2 + 1.5 \text{H}_2\text{O}$ (1562.1).

Ber. Pb 66.32, $\text{Co}(\text{CN})_6$ 13.77, ClO_4 12.74.

Gef. » 66.06, » 13.11, » 12.60.

Basisches Blei-nitroprussiat-perchlorat (XVII.).

25 ccm der Lösung von Salz IX. werden mit einer Lösung von 3 g Nitroprussidnatrium in 30 ccm Wasser versetzt. Im Laufe einiger Stunden scheidet sich das in der Überschrift genannte Salz in prächtigen, hellbräunlich-roten, rosettenförmigen Krystallaggregaten aus. Das Salz explodiert heftig beim Erhitzen.

3.0340 g Sbst.: 2.9400 g PbSO_4 , 0.1928 g Fe_2O_3 . — 1.5060 g Sbst.: 0.1605 g KClO_4 .

$\text{Pb}_4(\text{OH})_5[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\text{ClO}_4 + 1 \text{H}_2\text{O}$ (1247.3).

Ber. Pb 66.45, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ 17.31, ClO_4 7.97.

Gef. » 66.21, » 17.19, » 7.65.

Es folgen nunmehr die aus Bleiessig dargestellten basischen Salze. Es wurde oben S. 2708 schon erwähnt, daß das aus Bleiessig gefällte basische Chlorid und Dithionat mit dem aus dem basischen Perchlorat I. erhaltenen und weiter oben beschriebenen Chlorid und Dithionat identisch sind.

Zur Darstellung des Bleiessigs verfahren wir nach dem D. A. 5: 150 g Bleiacetat wurden mit 50 g PbO und wenig Wasser mehrere Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, langsam 500 ccm Wasser hinzugefügt und filtriert. Zur Darstellung des Chlorids verdünnt man 25 ccm Bleiessig auf 200 ccm und versetzt mit überschüssigem Alkalichlorid.

Analysen (vergl. S. 2712): 0.9442 g Sbst.: 1.1730 g PbSO_4 = 79.65% Pb; ber. Pb 79.80. — 1.1936 g Sbst.: 45.96 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 = 13.65% Cl; ber. Cl 13.66.

Das Dithionat erhält man durch Zusatz einer Lösung von 10 g Bariumdithionat in 30 ccm Wasser zu 50 ccm Bleiessig. Im Laufe mehrerer Stunden setzt sich das Salz in strahlenförmig angeordneten Krystallaggregaten an den Wandungen des Becherglases fest, bisweilen treten auch die bei Salz V. beschriebenen Blättchen auf. Siehe auch hier Anm. 2 auf S. 2712.

Analysen (vergl. S. 2712): 0.5690 g Sbst.: 0.6164 g PbCrO_4 = 69.45% Pb; ber. Pb 68.10. — 0.6780 g Sbst.: 50.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 und 28.68 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH = 27.90% S_2O_6 ; ber. S_2O_6 26.32.

Basisches Blei-ferricyanid-acetat (XVIII.).

Man fügt zu 50 ccm Bleiessig eine Lösung von 6.6 g Kalium-ferricyanid in 20 ccm Wasser. Die Abscheidung des Salzes erfolgt mehr oder weniger rasch (in Stunden bis Tagen). Da die Lösungen CO_2 aus der Luft anziehen, müssen sie entweder bedeckt werden oder man stellt über Natronkalk.

Braunrote Krystalle, zu Halbkugeln aggregiert, an der Glaswand festsitzend.

0.7184 g Sbst.: 0.8134 g PbCrO_4 . — 0.9680 g Sbst.: 5.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.2308 g Sbst.: 0.0674 g CO_2 .

$\text{Pb}_6(\text{OH})_7[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{CH}_3.\text{COO})_2 + 1 \text{ H}_2\text{O}$ (1710.2).

Ber. Pb 72.69, Fe(CN) $_6$ 12.39, $\text{CH}_3.\text{COO}$ 6.89.

Gef. » 72.58, » 12.25, » 6.53.

Basisches Blei-ferricyanid (XIX.).

Man nimmt dieselben Mengen wie beim vorhergehenden Salz, verdünnt aber den Bleiessig auf 300 ccm und löst andererseits das Kalium-ferricyanid in 100 ccm Wasser. Die zuerst entstehende gelbe, flockige Fällung verwandelt sich rasch in kleine rote Prismen. Ausbeute gut (8 g).

1. 1.0908 g Sbst.: 1.2544 g PbCrO_4 . — 1.2868 g Sbst.: 11.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 2. 2.8008 g Sbst.: 24.64 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

$\text{Pb}_4(\text{OH})_5[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (1125.8). Ber. Pb 73.62, Fe(CN) $_6$ 18.83.

Gef. » 73.73, » 18.59, 18.65.

Basisches Blei-kobalticyanid (XX.).

Dieses Salz entspricht nach Darstellung und Eigenschaften völlig dem vorübergehenden Ferricyanid, nur ist es natürlich farblos.

1.3674 g Sbst.: 1.4660 g PbSO_4 , 0.0710 g Co.

$\text{Pb}_4(\text{OH})_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ (1128.9). Ber. Pb 73.40, Co(CN)₆ 19.05.

Gef. » 73.25, » 18.94.

Blei-ferricyanid-acetat (XXI.).

Dieses Salz scheidet sich aus der Lösung des Ferricyanids XIX. in etwa 30-proz. Essigsäure aus. Braunrote Nadeln.

1. 0.3526 g Sbst.: 0.3264 g PbCrO_4 . — 2.3326 g Sbst.: 22.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.4793 g Sbst.: 0.2478 g CO_2 . — 2. 0.5334 g Sbst.: 0.4994 g PbCrO_4 . — 1.3896 g Sbst.: 13.25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

$\text{Pb}_2(\text{CH}_3.\text{COO})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2 \text{H}_2\text{O}$ (1046.6).

Ber. Pb 59.39, $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 20.25, $\text{CH}_3.\text{COO}$ 16.92.

Gef. » 59.34, 60.02, » 20.34, 20.21, » 17.71.

Blei-natriumacetat-perchlorat (XXII.).

Man löst 18.9 g Bleiacetat ($\frac{1}{30}$ Mol) und 24.5 g Natriumperchlorat ($\frac{4}{30}$ Mole) in 40 ccm Wasser und läßt auskristallisieren. Prismen von rechteckigem Querschnitt mit beiderseits aufgesetzter Pyramide. Aus Wasser umkristallisierbar. Beim Erhitzen explodierend.

0.5540 g Sbst.: 0.3688 g PbSO_4 , 0.0810 g Na_2SO_4 . — 0.4070 g Sbst.: 0.1302 g AgCl. — 0.5722 g Sbst.: 50.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 und 50.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

$\text{PbNa}(\text{CH}_3.\text{COO})_2\text{ClO}_4$ (465.7).

Ber. Pb 46.28, Na 5.14, ClO_4 22.21, $\text{CH}_3.\text{COO}$ 26.37.

Gef. » 45.48, » 4.73, » 22.20, » 25.71.

Blei-natriumacetat-perchlorat (XXIII.)¹⁾.

Man löst 18.9 g Bleiacetat ($\frac{1}{30}$ Mol) und 6.1 g Natriumperchlorat ($\frac{1}{30}$ Mol) in 30 ccm Wasser und stellt zur Krystallisation auf. Farblose Nadeln, beim Erhitzen explodierend.

0.9814 g Sbst.: 0.7182 g PbSO_4 , 0.0852 g Na_2SO_4 . — 0.5164 g Sbst.: 0.0934 g AgCl. — 0.4946 g Sbst.: 40.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 und 40.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

$\text{Pb}_2(\text{CH}_3.\text{COO})_4, \text{NaClO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ (826.9).

Ber. Pb 50.11, Na 2.78, ClO_4 12.03, $\text{CH}_3.\text{COO}$ 28.54.

Gef. » 50.00, » 2.81, » 12.55, » 28.77.

¹⁾ Das Salz wurde bisher nur einmal erhalten.

Basisches Blei-natrium-perchlorat (XXIV.).

Man löst 45.8 g in 20 ccm Wasser aufgeschlämmtes Bleioxyd ($\frac{1}{20}$ Mole) in 29.6 ccm HClO_4 von 50% ($\frac{1}{20}$ Mole), filtriert, fügt 6.1 g NaClO_4 ($\frac{1}{20}$ Mol) hinzu und läßt auskrystallisieren. Mehrere Zentimeter große, vorzüglich ausgebildete, dickplattige, vielseitige Krystalle, aus Wasser umkrystallisierbar.

1. 1.5166 g Sbst.: 1.2430 g PbSO_4 , 0.0760 g Na_2SO_4 . — 0.8410 g Sbst.: 0.4060 g AgCl . — 2. 0.5954 g Sbst.: 20.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 . — 0.6844 g Sbst.: 0.5630 g PbSO_4 .

$\text{Pb}_4(\text{OH})_4(\text{ClO}_4)_4, \text{NaClO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ (1471.3).

Ber. Pb 56.33, Na 1.56, ClO_4 33.80.

Gef. » 56.00, 56.21, » 1.62, » 33.50, 33.74.

Bei dieser Arbeit erfreuten wir uns der Unterstützung der Justus-Liebig-Gesellschaft und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

Würzburg, 9. Juli 1922.

294. N. J. Demjanow und Marie Dojarenko: Über Vinyl-cyclopropan, einige Derivate des Methyl-cyclopropyl-carbinols und die Isomerisation des Cyclopropan-Ringes.

(Eingegangen am 1. März 1922.)

Im Folgenden teilen wir die Resultate einiger Versuche mit, welche uns zur Darstellung des Vinyl-cyclopropan (I.) und zur Feststellung seiner Konstitutionsformel führten. Gleichzeitig werden einige neue Derivate desselben, namentlich das zugehörige Glykol (VIII.) und das Dibromid, beschrieben. Ferner schildern wir einige Umwandlungen des Methyl-cyclopropyl-carbinols (II.), im besonderen die Einwirkung von Jod und Phosphor, wobei Isomerisation zu einer Verbindung mit offener Kette und Doppelbindung stattfindet, sowie die Reaktion mit Essigsäure-anhydrid, bei welcher sich glatt der Essigsäure-ester des ursprünglichen Alkohols zurückbildet.

Wie bekannt, wurde unter dem Namen »Vinyl-trimethylen« von G. Gustavson der von ihm aus dem Tetrabromid des Pentaerythrits erhaltene Kohlenwasserstoff beschrieben und durch mehrere Derivate charakterisiert. Da sich bei der näheren Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffes und seiner Umwandlungen durch andere Forscher herausgestellt hat, daß dieses »Vinyl-trimethylen« in Wirklichkeit das 1-Methylen-cyclobutan¹⁾ ist, welches aber gewöhn-

¹⁾ vergl. auch S. 2727 dieses Heftes der »Berichte«.