

87. Z. Karaoglanov: Sekundäre Fällungsvorgänge bei der gegenseitigen Einwirkung zwischen Bleichlorid und Schwefelsäure.

(Eingegangen am 15. Januar 1930.)

Ebenso wie beim Fälln von Bariumsulfat sekundäre Fällungsvorgänge theoretisch denkbar und auch experimentell bewiesen sind¹⁾, kann man auch beim Fälln von Bleisulfat annehmen, daß nebenher sekundäre Fällungsvorgänge verlaufen. Von den verschiedenartigen Möglichkeiten, die in diesem Falle denkbar sind, werde ich hier nur die Entstehung von Bleisulfat aus Bleichlorid und Schwefelsäure in Betracht ziehen.

Wie bekannt, verläuft die elektrolytische Dissoziation des Bleichlorids in folgenden zwei Stufen: $\text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{PbCl}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{++} + 2 \text{Cl}^-$, wobei die Konzentration der Kationen Pb^{++} und PbCl^+ in der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten wäßrigen Lösung fast gleich ist²⁾. Das heißt, daß bei der gegenseitigen Einwirkung zwischen PbCl_2 und H_2SO_4 der Fällungsvorgang entweder nach der Gleichung: $2\text{PbCl}^+ + \text{SO}_4^{--} = (\text{PbCl})_2\text{SO}_4$ oder nach der Gleichung: $\text{Pb}^{++} + \text{SO}_4^{--} = \text{PbSO}_4$ oder gleichzeitig nach beiden Gleichungen verlaufen wird. Die erste und die letzte Möglichkeit setzen einen chlorhaltigen Niederschlag voraus, dessen Chlormenge von dem Grad der elektrolytischen Dissoziation des PbCl_2 abhängen muß. Bleisulfat, welches aus Lösungen von PbCl_2 und H_2SO_4 entsteht, ist chlorhaltig.

Ich habe mir die Aufgabe gestellt, den Zusammenhang dieser Chlormenge mit den Versuchsbedingungen zu erforschen. Meine diesbezüglichen Untersuchungen wurden in großen Zügen folgendermaßen ausgeführt: Die zu fällende Lösung wurde mit dem Fällungsmittel unter bestimmten Bedingungen hinsichtlich Zusammensetzung und Konzentration der Lösungen, Temperatur, Fällungsdauer usw. gefällt. Der Niederschlag wurde über Nacht stehen gelassen, dann filtriert und sorgfältig mit heißem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine Chlor-Reaktion mehr gab. Der ausgewaschene Niederschlag wurde mit Wasser möglichst vollständig in ein Becherglas gespült, dann ein Überschuß von reinem Na_2CO_3 zugesetzt, gekocht, filtriert und mit Natriumcarbonat-Lösung gewaschen. Das Filtrat wurde mit Salpetersäure angesäuert, mit Silbernitrat gefällt und das Silberchlorid gravimetrisch bestimmt.

Die für diese Untersuchungen benutzten Präparate waren chemisch rein. Die Ausgangs-Lösungen hatten folgende Konzentrationen: 1. Die Bleichlorid-Lösung enthielt in 100 ccm 0.7183 g PbCl_2 , 2. die Schwefelsäure-Lösung in 100 ccm 0.6389 g H_2SO_4 . Ferner wurden folgende Lösungen verwendet: a) eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Bleichlorid-Lösung als Fällungsmittel für die Schwefelsäure, b) eine Lösung von Schwefelsäure, die 4.46 g H_2SO_4 in 100 ccm enthielt, als Fällungsmittel für das Bleichlorid, c) 3-n. Lösungen von Salzsäure und Salpetersäure, d) normale Lösungen von Kalium-, Natrium- und Ammoniumchlorid.

Aus diesen Lösungen wurden die Fällungs-Lösung und das Fällungsmittel bereitet. Das Fällungsmittel wurde nie erwärmt. Nachdem die zu fällende Lösung auf die gewünschte Temperatur gebracht war, wurde gefällt.

¹⁾ Ztschr. analyt. Chem. **56**, 417, 498, **57**, 77, 113 [1918] usw.

²⁾ C. L. v. Ende, Ztschr. anorgan. Chem. **26**, 129 [1901]; W. Böttger, Ztschr. physikal. Chem. **46**, 521 [1903].

Bei den raschen Fällungen wurde das Fällungsmittel möglichst schnell zugesetzt, bei den langsamen Fällungen aber aus einer Bürette oder aus einem Scheidetrichter eintropfen gelassen, und zwar so, daß eine Fällung 10 Min. dauerte. Während der Fällung wurde die Lösung ununterbrochen mit einem Glasstabe durchgerührt.

Tabelle I.

Nr.	Fällungslösung				Fällungs- mittel		Fällungs- dauer	AgCl g
	PbCl ₂ ccm	H ₂ O ccm	3-n HCl ccm	weitere Zusätze	H ₂ SO ₄ ccm	H ₂ O ccm		
1	127.5	30	—	—	25	—	rasch	0.0017
2	127.5	160	—	—	25	—	"	0.0009
3	127.5	320	—	—	25	—	"	0.0003
4	127.5	25	5	—	25	—	"	0.0046
5	127.5	20	10	—	25	—	"	0.0096
6	127.5	150	10	—	25	—	"	0.0018
7	127.5	300	10	—	25	—	"	0.0006
8	64	20	10	—	25	—	"	0.0050
9	255	20	10	—	50	—	"	0.0081
10	127.5	20	10	5 ccm 3-n. HNO ₃	25	—	"	0.0069
11	127.5	10	10	10 " "	25	—	"	0.0106
12	127.5	20	10	—	10	—	"	0.0131
13	127.5	20	10	—	50	—	"	0.0042
14	127.5	20	10	—	25	175	"	0.0026
15	127.5	20	10	—	50	150	"	0.0013
16	127.5	15	—	15 ccm n-NaCl	25	—	"	0.0005
17	127.5	—	—	30 " "	25	—	"	0.0041
18	127.5	15	—	15 ccm n-NH ₄ Cl	25	—	"	0.0003
19	127.5	—	—	30 " "	25	—	"	0.0012
20	127.5	15	—	15 ccm n-KCl	25	—	"	0.0006
21	127.5	—	—	30 " "	25	—	"	0.0000
22	127.5	30	—	—	25	—	langsam	0.0026
23	127.5	160	—	—	25	—	"	0.0014
24	127.5	25	5	—	25	—	"	0.0092
25	127.5	20	10	—	25	—	"	0.0108
26	127.5	20	10	—	10	—	"	0.0140
27	127.5	20	10	—	50	—	"	0.0111
28	127.5	20	10	—	25	175	"	0.0054
29	127.5	—	—	30 ccm n-NaCl	25	—	"	0.0085
30	127.5	—	—	30 ccm n-NH ₄ Cl	25	—	"	0.0030
31	127.5	—	—	30 ccm n-KCl	25	—	"	0.0005
32	127.5	10	10	10 ccm 3-n. HNO ₃	25	—	"	0.0092
33	127.5	—	—	—	10	—	rasch	0.0133
34	127.5	—	—	—	25	—	"	0.0074
35	127.5	100	—	—	10	—	"	0.0106
36	127.5	100	—	—	25	—	"	0.0052
37	127.5	—	—	5 ccm 3-n. HNO ₃	25	—	"	0.0117
38	127.5	—	—	10 ccm 3-n. HNO ₃	25	—	"	0.0120
39	127.5	—	—	—	10	—	langsam	0.0117
40	127.5	—	—	—	25	—	"	0.0103

Sämtliche Versuche der vorliegenden Arbeit sind reihenweise angestellt worden. Jede Versuchsreihe bestand aus 6—8 Bestimmungen, bei welchen die Fällung, das Auswaschen der Niederschläge usw. unter vollständig gleichen Bedingungen ausgeführt wurde. Die einzelnen Versuche, welche eine Reihe bildeten, unterschieden sich nur in solchen Punkten, deren Einfluß auf den Verlauf des Fällungs-Vorganges geprüft werden sollte.

I. Fällung von Bleichlorid mit Schwefelsäure.

In der Tabelle 1 sind die Zusammensetzungen der angewandten Lösungen angegeben. Hinsichtlich der Temperatur und der Fällungsdauer gilt das folgende: Bei den Versuchen 1—21 sind die Fällungen rasch und in siedender Lösung, bei den Versuchen 22—32 zwar ebenfalls bei Siedehitze, aber langsam ausgeführt. Die Fällungen bei den Versuchen 33—40 wurden bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen, und zwar bei den Versuchen 33—38 rasch und bei den Fällungen 39 und 40 langsam. In der letzten Spalte dieser Tabelle ist der Chlorgehalt der Niederschläge als AgCl angegeben. Es ist zu berücksichtigen, daß, mit Ausnahme der Versuche 8 und 9, dieser Chlorgehalt ca. 1 g Bleisulfat-Niederschlag entspricht.

Die Resultate dieser Versuche führen zu folgenden Schlüssen:

I. Wenn Bleichlorid mit Schwefelsäure rasch und beim Sieden gefällt wird (s. Versuche 1—21), so hängt die Chlormenge im Niederschlag ab: 1. von der Verdünnung der Bleichlorid-Lösung. Seine Menge ist kleiner, wenn die Lösung verdünnter ist und umgekehrt (Versuche 1—3); 2. der Chlorgehalt des Bleisulfats ist um so höher, je größer die Salzsäure-Menge gewesen ist, in deren Gegenwart die Fällung ausgeführt wurde (Versuche 4, 5 usw.); 3. Unter sonst gleichen Bedingungen ist die Chlormenge größer, wenn die Menge des Niederschlags von Bleisulfat größer ist (Versuche 5, 8 und 9). 4. Wenn die Fällung bei gleichzeitiger Gegenwart von Salzsäure und Salpetersäure ausgeführt wird (s. Versuche 10 und 11), so enthält der Niederschlag mehr Chlor, als wenn die Salpetersäure abwesend ist. 5. Die Chlormenge im Niederschlage hängt ferner von der Menge des Fällungsmittels ab. Bei Gegenwart von größeren Schwefelsäure-Mengen enthält der Niederschlag weniger Chlor und umgekehrt (s. Versuche 12, 13 usw.). 6. Der Einfluß von Salzsäure, Natrium-, Ammonium- und Kaliumchlorid kommt unter sonst gleichen Bedingungen folgendermaßen zur Geltung: Das Bleisulfat enthält die größte Chlormenge, wenn es in Gegenwart von Salzsäure gefällt wird; die Menge des Chlors ist kleiner, wenn die Fällung in Gegenwart von Natriumchlorid ausgeführt wird; sie ist noch kleiner in Gegenwart von Ammoniumchlorid, und der in Gegenwart von Kaliumchlorid entstandene Niederschlag enthält sehr wenig oder gar kein Chlor (s. Versuche 16—21).

II. Wenn die Fällung von Bleichlorid mit Schwefelsäure langsam und beim Sieden ausgeführt wird (s. Versuche 22—32), so enthält unter sonst gleichen Bedingungen der Niederschlag etwas mehr Chlor, als wenn rasch gefällt wird. Auch in diesem Falle ist die Abhängigkeit von der Konzentration der Bleichlorid-Lösung, von der Salzsäure-Menge, von der Menge des Fällungsmittels und der Anwesenheit von Salpetersäure, Natrium-, Ammonium- oder Kaliumchlorid fast dieselbe, wie bei den schnellen Fällungen.

III. Wenn Bleichlorid mit Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur gefällt wird, so enthält der Niederschlag mehr Chlor, als der bei höherer Temperatur erhaltene, und zwar unabhängig davon, ob die Fällung schnell oder langsam ausgeführt wurde (s. Versuche 33–40).

Hinzugefügt sei noch folgendes: Bei den raschen Fällungen beginnt die Niederschlags-Bildung nicht sogleich nach dem Mischen der Lösungen. Die Geschwindigkeit des Fällungsvorganges ist größer, wenn die zu fällende Lösung neutral oder schwächer verdünnt ist, und sie ist geringer, wenn die Fällungslösung verdünnter oder säurehaltig ist. Wenn z. B. die Fällungslösung mehr Salzsäure oder Salpetersäure enthält, so vergehen nach dem Mischen der Lösungen einige Sekunden, bevor eine Niederschlags-Bildung in die Erscheinung tritt.

Bei den langsamen Fällungen beobachtet man im großen und ganzen die gleichen Erscheinungen. Die ersten Tropfen des Fällungsmittels rufen gewöhnlich keine Niederschlags-Bildung hervor, und um dieselbe eintreten zu lassen, sind um so mehr Tropfen vom Fällungsmittel notwendig, je verdünnter oder saurer die Lösung ist.

Die Gestalt der Niederschläge hängt ebenfalls von den Versuchs-Bedingungen ab. Sie sind feinkrystallinischer und voluminöser, wenn die Fällungslösung neutral ist, wenn bei gewöhnlicher Temperatur gefällt wird, oder wenn die Fällung rasch ausgeführt wird.

II. Fällung von Schwefelsäure mit Bleichlorid.

Die Konzentration der für diese Versuche angewandten Schwefelsäure ist auf S. 597 angegeben. Als Fällungsmittel wurde eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Bleichlorid-Lösung benutzt. Da bei einigen dieser Versuche nach der Ausführung der Fällung und nach dem Erkalten der Flüssigkeit Bleichlorid auskrystallisierte, so wurde, der größeren Sicherheit halber, bei sämtlichen Versuchen der Tabelle 2 die Flüssigkeit vor dem Filtrieren erwärmt und dann weiter wie auf S. 597 angegeben gearbeitet.

Bei den Versuchen 1–29 sind die Fällungen in siedenden Lösungen ausgeführt, bei den Versuchen 30–37 aber bei gewöhnlicher Temperatur. Die übrigen Versuchs-Bedingungen sind aus der Tabelle zu ersehen.

Die Resultate dieser Versuche zeigen: 1. daß, wenn Schwefelsäure mit Bleichlorid schnell und beim Sieden gefällt wird (s. Versuche 1–11), der Niederschlag viel mehr Chlor enthält, als derjenige, welcher aus Bleichlorid und Schwefelsäure entsteht. Die Chlormenge in einem solchen Bleisulfat-Niederschlag ist geringer, wenn die Fällung in Abwesenheit von Salzsäure ausgeführt wurde. Sie wächst mit der Zunahme der Salzsäure-Menge und ebenso mit der Zunahme der Menge des Fällungsmittels (s. Versuche 2–5). Bei gleichbleibenden Mengen von Fällungsmittel und Salzsäure nimmt hingegen die Chlormenge mit der Verdünnung der zu fällenden Lösung ab (s. Versuche 6 und 7) und wird größer mit der Zunahme der Menge der gefällten Schwefelsäure (s. Versuche 8 und 9). Wird die Fällung bei gleichzeitiger Gegenwart von Salzsäure und Salpetersäure ausgeführt, so enthält der Niederschlag bedeutend mehr Chlor (s. Versuche 10–11). 2. Der Einfluß von Natrium-, Ammonium- und Kaliumchlorid auf den Gang des Fällungsvorgangs hängt von der chemischen Natur des Chlorids ab (s. Versuche 12–17). Die Chlormenge im Niederschlag ist am größten, wenn die

Tabelle 2.

Nr.	Fällungslösung				Fällungs- mittel		Fällungs- dauer	AgCl g
	H ₂ SO ₄ ccm	H ₂ O ccm	3-n. HCl ccm	weitere Zusätze	PbCl ₂ ccm	H ₂ O ccm		
1	50.5	—	0	—	200	—	rasch	0.0080
2	50.5	—	5	—	200	—	„	0.0143
3	50.5	—	10	—	200	—	„	0.0173
4	50.5	—	10	—	100	—	„	0.0096
5	50.5	—	10	—	300	—	„	0.0226
6	50.5	200	10	—	200	—	„	0.0078
7	50.5	400	10	—	200	—	„	0.0038
8	25.25	—	10	—	200	—	„	0.0102
9	101.0	—	10	—	300	—	„	0.0280
10	50.5	—	—	5 ccm 3-n. HNO ₃	200	—	„	0.0230
11	50.5	—	—	10 „ „	200	—	„	0.0278
12	50.5	—	—	15 ccm n-NaCl	200	—	„	0.0183
13	50.5	—	—	30 „ „	200	—	„	0.0150
14	50.5	—	—	15 ccm n-NH ₄ Cl	200	—	„	0.0147
15	50.5	—	—	30 „ „	200	—	„	0.0100
16	50.5	—	—	15 ccm n-KCl	200	—	„	0.0107
17	50.5	—	—	30 „ „	200	—	„	0.0016
18	50.5	—	—	—	200	—	langsam	0.0002
19	50.5	—	5	—	200	—	„	0.0054
20	50.5	—	10	—	200	—	„	0.0161
21	50.5	—	10	—	100	—	„	0.0098
22	50.5	—	10	—	400	—	„	0.0151
23	50.5	100	10	—	200	—	„	0.0090
24	50.5	200	10	—	200	—	„	0.0042
25	50.5	—	10	—	200	200	„	0.0053
26	50.5	—	—	30 ccm n-NaCl	200	—	„	0.0017
27	50.5	—	—	30 ccm n-KCl	200	—	„	0.0002
28	50.5	—	10	5 ccm 3-n. HNO ₃	200	—	„	0.0352
29	50.5	—	10	10 „ „	200	—	„	0.0400
30	50.5	—	—	—	200	—	rasch	0.0068
31	50.5	100	—	—	200	—	„	0.0048
32	50.5	—	—	—	300	—	„	0.0086
33	50.5	—	—	10 ccm 3-n. HNO ₃	200	—	„	0.0095
34	50.5	—	—	—	200	—	langsam	0.0052
35	50.5	100	—	—	200	—	„	0.0044
36	50.5	—	—	—	300	—	„	0.0074
37	50.5	—	—	10 ccm 3-n. HNO ₃	200	—	„	0.0104

Fällung in Gegenwart von Natriumchlorid erfolgt, und am geringsten bei Gegenwart von Kaliumchlorid. Sie ist aber noch größer, wenn das Natriumchlorid durch eine äquivalente Menge Salzsäure ersetzt wird. 3. Wenn Schwefelsäure mit Bleichlorid langsam und beim Sieden gefällt wird, so enthält der Niederschlag weniger Chlor, als wenn die Fällung unter sonst gleichen Bedingungen rasch ausgeführt wird. Aber auch in diesem Falle ist der Niederschlag chlor-haltig, und die Chlormenge hängt ab: von der Salzsäure-Menge (s. Versuche 18—20) in der zu fällenden Lösung, von der Menge des Fällungsmittels (s. Versuche 20—22), von der Konzentration der Fällungslösung

und des Fällungsmittels (s. Versuche 23–25), von der Salpetersäure (s. Versuche 28–29) und zuletzt auch noch davon, ob die Fällung in Gegenwart von Natrium- oder Kaliumchlorid geschieht (s. Versuche 26 und 27). Besonders groß ist die Chlormenge im Niederschlag, wenn die Fällung bei gleichzeitiger Gegenwart von Salzsäure und Salpetersäure ausgeführt wird. 4. Wenn Schwefelsäure mit Bleichlorid bei gewöhnlicher Temperatur gefällt wird (s. Versuche 30–37), so hängt der Chlor-Gehalt im Niederschlag von der Fällungsdauer, von der Konzentration der zu fällenden Lösung und auch von der Gegenwart von Salpetersäure ab. Vergleicht man die Resultate dieser Versuche mit denen, bei welchen die Fällungen in siedenden Lösungen ausgeführt wurden, so sieht man, daß, wenn die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen wird, die Resultate nur dann wesentlich verschieden sind, wenn die Fällung in Gegenwart von Salpetersäure vor sich geht.

III. Ergänzende Versuche.

Zum richtigen Verständnis der festgestellten Tatsachen war es notwendig, noch die folgenden Fragen zu entscheiden: 1. Ist die Chlorverbindung, deren Gegenwart in dem Bleisulfat-Niederschlag festgestellt wurde, flüchtig oder nicht? 2. Ist die Eigenschaft des Bleisulfats, Chlor festzuhalten, ihm stets oder nur in nascentem Zustande eigen?

Zur Entscheidung der ersten Frage wurden einige Versuche ausgeführt, die sich von den bisherigen nur dadurch unterschieden, daß der Niederschlag von Bleisulfat vor der Chlor-Bestimmung im doppelten Tiegel bis zu konstantem Gewicht erhitzt wurde. Die Versuche ergaben, daß das Chlor, welches der unter diesen Bedingungen entstandene Bleisulfat-Niederschlag enthält, bei hoher Temperatur nicht flüchtig ist.

Zur Entscheidung der zweiten Frage wurden Versuche ausgeführt, bei welchen 1 g reines PbSO_4 mit bestimmten Mengen Salzsäure und Schwefelsäure, oder auch mit Bleichlorid-Lösung gekocht, dann sorgfältig mit Wasser ausgewaschen und schließlich analysiert wurde. Es hat sich gezeigt, daß ein solches Bleisulfat nicht chlorhaltig ist. Hieraus folgt, daß das im Bleisulfat-Niederschlag nachgewiesene und bestimmte Chlor auf Vorgänge zurückzuführen ist, welche sich in statu nascendi abspielen.

Zur Erklärung der festgestellten Tatsache können zwei Voraussetzungen gemacht werden: 1. der Chlor-Gehalt im Bleisulfat ist auf Adsorption oder 2. auf sekundäre Fällungsvorgänge zurückzuführen. Mit der ersten Annahme lassen sich die Tatsachen nicht befriedigend erklären. Sie besagt z. B. nicht, warum der Chlor-Gehalt von einer und derselben Bleisulfatmenge, welche unter verschiedenen Bedingungen entsteht, so ungleich ist; warum die Chlormenge von der Fällungsdauer, von der Temperatur, bei welcher gefällt wird, ferner von Salzsäure, Natriumchlorid, Kaliumchlorid usw. beeinflußt wird. Außerdem ist diese Annahme auch mit der Tatsache unvereinbar, daß reines Bleisulfat als solches Chlorverbindungen nicht festzuhalten vermag, während unter den Bedingungen unserer Versuche entstandenes dies tut.

Diese Tatsachen lassen sich aber befriedigend mit der Annahme erklären, daß beim Füllen von Bleichlorid mit Schwefelsäure, oder umgekehrt, außer dem Hauptvorgang $\text{Pb}^{++} + \text{SO}_4^{--} = \text{PbSO}_4$, sich auch der sekundäre Fällungsvorgang: $2 \text{PbCl} + \text{SO}_4^{--} = (\text{PbCl})_2\text{SO}_4$ abspielt. Dafür spricht einerseits

die bekannte Tatsache, daß eine wäßrige Lösung von Bleichlorid die Kationen Pb und $PbCl$ enthält, und andererseits die obigen Ergebnisse, welche zeigen, daß die Chlormenge im Niederschlag um so kleiner ist, je günstiger die Bedingungen zur vollständigen Ionisation des Bleichlorids sind und umgekehrt.

Von diesem Standpunkt aus lassen sich die meisten in der vorliegenden Arbeit festgestellten Tatsachen ohne Schwierigkeiten erklären. Einer besonderen Besprechung bedarf aber z. B. die Erfahrung, daß unter sonst gleichen Bedingungen der Niederschlag dann etwas mehr Chlor enthält, wenn das Bleichlorid langsam gefällt wird, als wenn die Fällung rasch ausgeführt wird. Hierbei muß vor allem berücksichtigt werden, daß der sekundäre Fällungsvorgang durch das Bleichlorid bedingt wird, welches sich in der zu fällenden Lösung befindet; infolgedessen sind die Bedingungen für seine elektrolytische Dissoziation nicht wesentlich verschieden je nachdem, ob die Fällung rasch oder langsam ausgeführt wird. Außerdem spielt wahrscheinlich dabei auch die Geschwindigkeit des Fällungsvorganges im Vergleich mit der Geschwindigkeit der Ionisation, und andererseits die Größe der Krystalle eine Rolle.

Die Tatsache, daß die Chlormenge bedeutend größer ist, wenn Bleichlorid mit Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur gefällt wird, steht wahrscheinlich auch in Zusammenhang mit der Geschwindigkeit des Fällungsvorgangs einerseits und mit der Ionisationsgeschwindigkeit andererseits. Die Beobachtung, daß der Einfluß von Salzsäure, Natrium-, Ammonium- und Kaliumchlorid so verschieden ist, wird wohl am besten mit der Annahme erklärt, daß diese Chloride mit Bleichlorid komplexe Verbindungen bilden, deren Beständigkeit der Reihe der Chloride nach zunimmt.

Es bleibt nun noch die Tatsache zu besprechen, daß bei der gleichzeitigen Anwesenheit von Salzsäure und Salpetersäure die letztere nicht nur keine erhebliche Verminderung der Chlormenge im Bleisulfat bedingt, sondern bei manchen Versuchen sogar eine bedeutende Zunahme hervorruft. Hieraus ergibt sich vor allem, daß die Gegenwart von Salpetersäure die elektrolytische Dissoziation des Bleichlorids nicht wesentlich beeinflusst. Der Umstand aber, daß bei manchen Versuchen die Gegenwart von Salpetersäure eine Zunahme der Chlormenge zur Folge hat, kann entweder mit der Annahme erklärt werden, daß die Salpetersäure die komplexen Verbindungen zersetzt, bei deren Entstehung die Konzentration der $PbCl$ -Kationen abnimmt, oder aber damit, daß die Salpetersäure die Entstehung von größeren Krystallen bedingt, welche ihrerseits das sekundäre Produkt $(PbCl)_2SO_4$ besser festhalten, wenn die Bedingungen zu seiner Bildung günstig sind.

Neue Untersuchungen in dieser Richtung sind im Gange.

Sofia, Chem. Institut d. Universität.