

300. R. Weinland und Ernst Baier: Über kompliziertere Verbindungen des Bleiacetates (propionates) und der entsprechenden Erdalkalimetallsalze.

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

(Eingegangen am 29. Juli 1924.)

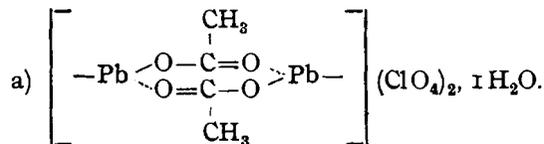
In Gemeinschaft mit R. Stroh¹⁾ hatte der eine von uns gefunden, daß das Blei mit Essigsäure-Resten mehrkernige Acetato-kationen bildet, wie sie früher beim dreiwertigen Eisen und Chrom nachgewiesen worden waren.

Es wurden unter anderem folgende Salze erhalten:

a) Pb ac_2 , $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$, 1 H_2O ; b) 2 Pb ac_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 1 H_2O ; c) 2 Pb ac_2 , $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Pb}(\text{ClO}_4)\text{ac}$, 2 H_2O .

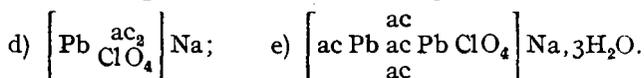
Nach den Ergebnissen der Substitutionsmethode²⁾ und den Werten der elektrischen Leitfähigkeit muß man in ihnen folgende Kationen annehmen: a) $[\text{Pb}_2 \text{ac}_2](\text{ClO}_4)_2$, 1 H_2O ; b) $[\text{Pb}_3 \text{ac}_4](\text{NO}_3)_3$, 1 H_2O ; c) $[\text{Pb}_4 \text{ac}_5](\text{ClO}_4)_3$, 2 H_2O .

Der Zusammenhalt des Komplexes kommt durch Brückenbildung der ac-Reste zustande, z. B.:

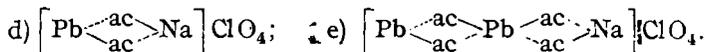


Auch das Barium bildet solche Kationen: $[\text{Ba}_2 \text{ac}_2]$ (pikrins.)₂, 1 H_2O ³⁾.

Bei jener Untersuchung waren außerdem zwei eigentümliche alkali-haltige Bleiacetato-perchlorate beobachtet worden: d) Pb ac_2 , NaClO_4 ; e) 2 Pb ac_2 , NaClO_4 , 3 H_2O . In einer solchen Verbindung könnte das Natrium-salz eines Blei-acetato-perchlorato-anions vorliegen:



Da aber bisher Perchlorato-anionen und überhaupt direkt gebundene Überchlorsäure-Reste noch niemals beobachtet wurden, und auch Verbindungen, die man auf Acetato-anionen zurückführen könnte, nur ganz wenige bekannt sind, ist diese Annahme ganz unwahrscheinlich. Wir nehmen daher an, daß auch in diesen Verbindungen mehrkernige Bleiacetato-kationen enthalten sind, in denen ein Bleiatom durch ein Natriumatom ersetzt ist:



Diese Auffassung ist ungezwungen und hat den Vorteil, alle diese Verbindungen in einheitlicher Weise zu erklären. Wir versuchten nun, derartige Verbindungen mit gemischtem, mehrkernigem Acetato- oder Propionato-kation aus den Komponenten darzustellen und erhielten hierbei die folgenden Verbindungen:

I. Pb ac_2 , NaNO_3 , H_2O ; II. 2 Pb prop_2 , NaClO_4 ; III. Pb ac_2 , $\text{Sr ac}(\text{ClO}_4)$, 4 H_2O ; IV. 3 Pb prop_2 , 4 NaNO_3 , 6 H_2O ; V. Pb prop_2 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$, Na prop ,

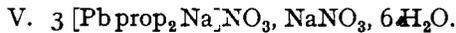
¹⁾ B. 55, 2219 [1922].

²⁾ R. Weinland und Fr. Paul, Z. a. Ch. 129, 243 [1923].

³⁾ Weinland und A. Henrichsen, B. 56, 528 [1923].

NaClO_4 ; VI. $\text{Ba ac}_2, 2 \text{NaNO}_3, 2 \text{H}_2\text{O}$; VII. $\text{Ba ac}_2, \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. Man bekommt diese Salze beim Verdunstenlassen der Lösungen der in den Formeln angegebenen Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur (die Mengenverhältnisse und Einzelheiten s. im experimentellen Teil). Sie sind sämtlich farblos und alle gut kristallisiert. Nr. III und VII lassen sich unverändert aus Wasser umkristallisieren. Bei stärkerem Erhitzen verpuffen alle diese Salze mehr oder weniger heftig.

Diese Verbindungen enthalten nach unserer Ansicht gemischte mehrkernige Kationen, entsprechend den Formeln: I. $[\text{Pb ac}_2\text{Na}]\text{NO}_3, \text{H}_2\text{O}$; II. $[\text{Pb}_2\text{prop}_4\text{Na}]\text{ClO}_4$; III. $[\text{Pb ac}_2\text{Sr}](\text{ClO}_4)\text{ac}, 4 \text{H}_2\text{O}$; IV. $[\text{Pb}_2\text{prop}_2(\text{OH})_2\text{Na}](\text{ClO}_4)\text{prop}$; VI. $[\text{Na}_2\text{ac}_2\text{Ba}](\text{NO}_3)_2, 2 \text{H}_2\text{O}$; VII. $[\text{Ba ac}_2\text{Mg}](\text{ClO}_4)_2$. Das etwas kompliziertere Salz V kann man vorläufig einmal als eine Verbindung von 3 Mol. eines Blei-natrium-propionato-nitrates mit 1 Mol. Natriumnitrat ansehen:



Über die Bindung des Natriumnitrates läßt sich aber nichts aussagen.

Abgesehen von der letzteren Verbindung, werden durch diese Formulierung alle diese Salze einheitlich zusammengefaßt, und sie passen sich vorzüglich in den Rahmen der übrigen Salze mit Acetato-kationen ein.

Die Anschauung, daß Natrium-Atome in mehrkernigen komplexen Kationen vorkommen, ist neu und ungewohnt, indessen spricht nichts dagegen. So gut das Natrium in Aquo-kationen vorkommt, kann es natürlich auch in solchen Kationen die Stelle anderer Metallatome einnehmen. Daß das Magnesium-barium-salz Nr. VII wasserfrei ist, spricht sehr für diese Auffassung, denn einfache Magnesiumsalze sind fast stets wasserhaltig, d. h. sie enthalten Aquo-kationen mit 6 bzw. 8 H_2O . Andererseits gelang es in keinem Falle, durch Substitution die Säure-Reste im Anion durch andere zu ersetzen.

Ferner haben wir untersucht, ob Calcium, Strontium und Magnesium auch zur Bildung von Acetato-kationen befähigt sind. Dies war beim Calcium und Strontium der Fall. Wir erhielten vom Calcium ein Perchlorat folgender Zusammensetzung: VIII. $\text{Ca ac}_2, \text{Ca}(\text{ClO}_4)_2, 2 \text{H}_2\text{O}$, und vom Strontium das Salz: IX. $\text{Sr}_2\text{ac}_3(\text{ClO}_4), 4 \text{H}_2\text{O}$.

Ein Strontium-acetat-nitrat folgender Zusammensetzung: $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2, \text{Sr}(\text{ac})_2, 3 \text{H}_2\text{O}$ war schon früher von v. Hauer⁴⁾ dargestellt worden.

Es kann wohl kein Zweifel darüber bestehen, daß diese Salze Acetato-kationen enthalten und folgendermaßen formuliert werden müssen: VIII. $[\text{Ca ac}_2\text{Ca}](\text{ClO}_4)_2, 2 \text{H}_2\text{O}$; IX. $[\text{Sr ac}_2\text{Sr}](\text{ClO}_4)\text{ac}, 4 \text{H}_2\text{O}$; $[\text{Sr ac}_2\text{Sr}](\text{NO}_3)_2, 3 \text{H}_2\text{O}$.

Auch diese Verbindungen sind farblos und kristallisiert. Sie lassen sich aus Wasser nicht umkristallisieren. Bei erhöhter Temperatur verpuffen sie.

Vom Bleipropionat wird in der Literatur angegeben⁵⁾, daß es kristallisiert nicht erhalten werden kann. Dies ist indessen nicht der Fall, unter bestimmten Bedingungen kann man Bleipropionat mit $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O in ausgezeichneten Krystallen erhalten. Der Umstand, daß man die Formel wegen des $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O verdoppeln muß, spricht schon allein dafür, daß es das

⁴⁾ J. pr. [1] 74, 432 [1858].

⁵⁾ A. Fitz, B. 13, 1312 [1880]. — Linnemann, A. 160, 222 [1871].

propionsaure Salz einer Bleipropionato-base vorstellt: X. $[\text{Pb prop}_2\text{Pb}] \text{ prop}_2$, $1 \text{ H}_2\text{O}$. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß es uns gelang, von dieser Base ein Diperchlorat und ein Dibromat darzustellen: XI. u. XII. $[\text{Pb prop}_2\text{Pb}](\text{ClO}_4)_2$, $2 \text{ H}_2\text{O}$; $(\text{BrO}_3)_2$, $4 \text{ H}_2\text{O}$. Dagegen konnten wir vom Bariumpropionat aus, das an sich sehr gut krystallisiert, nicht zu derartigen Propionato-salzen gelangen.

Beschreibung der Versuche.

I⁶⁾. Blei-natrium-acetato-nitrat.

Zur Darstellung dieser Verbindung löst man 15.2 g ($\frac{2}{50}$ Mole) Bleiacetat und 3.4 g ($\frac{2}{50}$ Mole) Natriumnitrat in 80 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und läßt die Lösung an der Luft verdunsten. Im Laufe einiger Tage scheidet sich das Salz als Kruste am Boden ab, welche aus Aggregaten von feinen Blättchen besteht. Man wäscht mit wenig kaltem Wasser. Zuweilen kommt es vor, daß zunächst eine oder mehrere Krystallisationen von Bleinitrat bzw. Bleiacetat auftreten. Man kann die Verbindung aus Wasser nicht unzersetzt umkrystallisieren.

1.6148 g Sbst.: 1.1380 g PbSO_4 ⁷⁾, 0.2340 g Na_2SO_4 . — 0.7775 g Sbst.: 18.45 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 ⁸⁾. — 0.6018 g Sbst. verloren beim Trocknen bei 100° 0.0271 g H_2O .

Pb ac_2 , NaNO_3 , $1 \text{ H}_2\text{O}$ (489.2).

Ber. Pb 48.39, Na 5.37, NO_3 14.48, H_2O 4.2.

Gef. „ 48.03, 48.13, „ 5.27, 5.25, „ 14.5, 14.7, „ 4.5.

II. Blei-natrium-propionato-perchlorat.

Zur Darstellung der Blei-propionato-salze wurde eine Lösung von Bleipropionat von bestimmtem Gehalt benutzt, welche durch Auflösen von 22.3 g Bleioxyd in 15 ccm Propionsäure (Acid. prop. Merck) erhalten worden war.

Zur Darstellung des Salzes II nimmt man 20 ccm dieser Lösung ($\frac{1}{10}$ Mol PbO) und löst darin 7.3 g Natriumperchlorat ($\frac{3}{40}$ Mole) bei gewöhnlicher Temperatur auf. War die Lösung etwas basisch, so erscheint als erste Krystallisation das Prop-ol-salz V in geringer Menge. Man wäscht mit wenig eiskaltem Wasser und trocknet über Schwefelsäure. Schöne, klare, bis zu 1 cm große, oktaederähnliche Krystalle. Läßt sich nicht unzersetzt aus Wasser umkrystallisieren.

0.5335 g Sbst.: 0.4083 g PbSO_4 , 0.0478 g Na_2SO_4 . — 0.6190 g Sbst.: 0.4556 g PbSO_4 , 0.0408 g Na_2SO_4 . — 0.3993 g Sbst.: 4.55 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 ⁹⁾.

2 Pb prop_2 , NaClO_4 (828.8).

Ber. Pb 50.00, Na 2.27, ClO_4 12.01. Gef. Pb 50.30, 50.28, Na 2.7, 2.6, ClO_4 11.3.

III. Blei-strontium-acetato-perchlorat-acetat.

Dieses Salz erhält man aus Lösungen von Bleiperchlorat und Strontiumacetat, welche diese in den molekularen Verhältnissen von 1:2 bis 4 enthalten. Da das Bleiperchlorat kaum zur Krystallisation zu bringen ist, wurde eine Lösung von Bleiperchlorat benutzt, die durch Auflösen von PbO

⁶⁾ Die Nummern der Verbindungen sind im experimentellen und allgemeinen Teil die gleichen.

⁷⁾ Als PbS gefällt.

⁸⁾ Salpetersäure-Bestimmung durch Reduktion mit Devardascher Legierung in alkalischer Lösung und Destillation.

⁹⁾ ClO_4 -Bestimmung durch Schmelzen mit NaNO_2 (B. 55, 2222 [1922]); diese Methode lieferte stets etwas zu niedrige Werte.

in der berechneten Menge Überchlorsäure dargestellt wurde. Man löst das Strontiumacetat in der Lösung des Bleiperchlorats unter Erwärmen und stellt bei gewöhnlicher Temperatur zur Krystallisation auf. Die Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen und über Calciumchlorid kurze Zeit getrocknet. Klare, dünne, scheinbar rechtwinklig 4-seitige Platten, an denen immer zwei gegenüberliegende Ecken abgeschnitten sind. Läßt sich aus Wasser unzersetzt umkrystallisieren, verwittert über H_2SO_4 . Verliert bei 100^0 das gesamte Wasser.

Molekulare Leitfähigkeit = 260 in $\frac{1}{128}$ Molekular-Normallösung bei 25^0 . Für $\frac{1}{128}$ *m.-n.* K_2SO_4 -Lösung ist die molekulare Leitfähigkeit bei 25^0 = 246. Das Salz ist also in etwas mehr als 3 Ionen zerfallen.

0.9032 g Sbst.: 0.425 g $PbSO_4$, 0.1464 g SrO . — 0.8046 g Sbst.: 0.3762 g $PbSO_4$, 0.2272 g $SrSO_4$. — 0.7058 g Sbst. verloren beim Trocknen bei 100^0 0.0765 g H_2O . — 0.6084 g Sbst.: 8.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$.

$Pb\ ac_2, Sr\ ac(ClO_4), 4\ H_2O(643.2)$.
Ber. $Pb\ 32.21, Sr\ 13.63, ClO_4\ 15.46, H_2O\ 11.20$. Gef. $Pb\ 32.15, Sr\ 13.74, ClO_4\ 14.7, H_2O\ 10.84$.

IV. Blei-natrium-propionato-nitrat.

Dieses Salz erhält man aus Lösungen, welche auf 1 Mol. Bleipropionat 2 Mol. Natriumnitrat enthalten. Beim Verdunsten dieser Lösung scheidet sich zuerst Bleinitrat (in Oktaedern) und hierauf das Salz in zu Büscheln aggregierten Nadeln. Man trocknet über Calciumchlorid.

Man bekommt das Salz auch aus Lösungen mit anderem Natriumnitratgehalt, so daß, trotz seiner komplizierten Zusammensetzung, an seiner Einheitlichkeit nicht zu zweifeln ist. Läßt sich nicht unverändert aus Wasser umkrystallisieren. Verwittert über H_2SO_4 . Verliert bei 100^0 das Wasser langsam aber vollständig.

0.4492 g Sbst.: 0.2718 g $PbSO_4$, 0.0872 g Na_2SO_4 . — 0.2967 g Sbst.: 0.1800 g $PbSO_4$, 0.0556 g Na_2SO_4 . — 0.4595 g Sbst.: 12.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 . — 0.5072 g Sbst.: 13.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 . — 1.0289 g Sbst. verloren beim Trocknen bei 100^0 0.0767 g H_2O .

3 $Pb\ prop_3, 4\ NaNO_3, 6\ H_2O(1507.6)$.

Ber. $Pb\ 41.23, Na\ 6.10, NO_3\ 16.45, H_2O\ 7.17$.

Gef. „ 41.34, 41.44, „ 6.2, 6.0, „ 16.7, 16.5, „ 7.45.

V. Blei-natrium-ol-propionato-perchlorat-propionat.

Die Bildung dieser Verbindung ist schon oben unter Salz II erwähnt worden. Auf andere Weise läßt sie sich nicht darstellen. Man bekommt sie in geringer Menge aus schwach-basischen Lösungen von Bleipropionat und Natriumperchlorat vor der Krystallisation von Salz II. (Aus stark basischen Lösungen erhält man das Salz nicht, sondern andere basische Salze.) Man preßt zwischen Filtrierpapier ab und trocknet über Schwefelsäure. Kleine, miteinander verwachsene Prismen. Läßt sich aus Wasser nicht umkrystallisieren.

0.5547 g Sbst.: 0.4167 g $PbSO_4$, 0.0317 g Na_2SO_4 . — 0.7705 g Sbst.: 9.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$.

$Pb\ prop_3, Pb(OH)_2, Na\ prop, NaClO_4(812.8)$.

Ber. $Pb\ 50.98, Na\ 5.66, ClO_4\ 12.23$. Gef. $Pb\ 51.3, Na\ 5.8, ClO_4\ 11.8$.

VI. Barium-natrium-acetato-nitrat.

Man löst 54 g Bariumacetat ($\frac{2}{10}$ Mole) und 34 g Natriumnitrat ($\frac{4}{10}$ Mole) in etwa 120 ccm Wasser unter Erwärmen und läßt bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen. Zuerst erscheint Bariumnitrat (Oktaeder),

dann das Salz in Form von scharf begrenzten, langgestreckten, klaren Prismen, die auch teilweise zu Büscheln aggregiert sind. Man wäscht die Krystalle mit kaltem Wasser und trocknet über Calciumchlorid. Verliert bei 100° das Wasser vollständig und verpufft beim trocknen Erhitzen ziemlich heftig.

0.1536 g Sbst.: 0.0779 g BaSO₄, 0.0476 g Na₂SO₄. — 0.7850 g Sbst.: 0.3949 g BaSO₄, 0.244 g Na₂SO₄. — 0.3975 g Sbst.: 17.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H₂SO₄. — 1.0832 g verloren beim Trocknen bei 100° 0.0849 g H₂O.

Ba ac₂, 2 NaNO₃, 2 H₂O (461.4).

Ber. Ba 29.8, Na 9.97, NO₃ 26.88, H₂O 7.81.

Gef. „ 29.8, 29.6, „ 10.03, 10.07, „ 27.2, „ 7.8.

VII. Barium-magnesium-acetato-perchlorat.

Man löst 54 g Bariumacetat ($\frac{2}{10}$ Mole) in der hinreichenden Menge Wasser, fügt eine Lösung von Magnesiumperchlorat, dargestellt aus Magnesiumoxyd und der berechneten Menge Überchlorsäure, hinzu und läßt über Schwefelsäure im Vakuum verdampfen. Hierbei scheidet sich das Salz in oktaedrischen, meist etwas milchig-trüben Krystallen aus. Läßt sich aus Wasser umkrystallisieren.

Molekulare Leitfähigkeit = 258 in $\frac{1}{128}$ m.-n.-Lösung bei 25°. Für $\frac{1}{128}$ m.-n.-K₂SO₄-Lösung ist die molekulare Leitfähigkeit bei 25° = 246. Das Salz scheint also in 3 Ionen zerfallen zu sein.

0.9626 g Sbst.: 0.4749 g BaSO₄, 0.2482 g MgSO₄. — 0.6655 g Sbst.: 0.3221 g BaSO₄, 0.1740 g MgSO₄. — 2.5780 g Sbst.: 1.4342 g KClO₄¹⁰).

Ba ac₂, Mg(ClO₄)₂ (478.5).

Ber. Ba 28.72, Mg 5.09, ClO₄ 41.50. Gef. Ba 29.03, 28.94, Mg 5.29, 5.28, ClO₄ 39.9.

VIII. Calcium-acetato-perchlorat.

Man löst $\frac{2}{50}$ Mole Calciumacetat in 50 ccm Wasser, fügt $\frac{1}{60}$ Mol 50-proz. Überchlorsäure hinzu und läßt über Schwefelsäure verdunsten. Erst bei hoher Konzentration scheidet sich das Salz in sehr feinen, verfilzten Nadeln aus. Man saugt ab, streicht auf Ton und trocknet über Calciumchlorid. Die Ausbeute ist nicht gut. Verliert das Wasser über Schwefelsäure und beim Erhitzen auf 100°.

0.2597 g Sbst.: 0.1634 g CaSO₄. — 0.2597 g Sbst.: 0.0218 g H₂O. — 0.3768 g Sbst.: 0.2373 g KClO₄.

Ca ac₂, Ca(ClO₄)₂, 2 H₂O (216).

Ber. Ca 18.55, ClO₄ 46.05, H₂O 8.34. Gef. Ca 18.5, ClO₄ 45.2, H₂O 8.4.

IX. Strontium-acetato-perchlorat-acetat.

Man löst 42.9 g Strontiumacetat ($\frac{1}{5}$ Mol) in 100 g Wasser, fügt $\frac{2}{10}$ Mole 50-proz. Überchlorsäure hinzu und stellt bei gewöhnlicher Temperatur zur Krystallisation auf. Gewöhnlich scheidet sich zuerst Strontiumacetat in dünnen Prismen aus und hierauf das in Rede stehende Salz in sehr feinen Nadeln. Ist die Lösung sirupös geworden, so ist auf eine Krystallisation nicht mehr zu rechnen. Man saugt ab, streicht auf Ton und trocknet nur kurze Zeit über Calciumchlorid. Das Salz ist an der Luft schwach hygroskopisch, verwittert aber andererseits schon über Calciumchlorid. Aus Wasser läßt es sich nicht umkrystallisieren, es scheidet sich Strontium-

¹⁰) ClO₄-Bestimmung nach Weinland und Stroh (B. 55, 2222 [1922]) durch Ausfällen als KClO₄ in alkoholischer Lösung. Auch diese Bestimmung lieferte stets zu niedrige Werte.

acetat aus. Zerfällt mit Alkohol in unlösliches Strontiumacetat und Strontiumperchlorat, das in Lösung geht.

0.2566 g Sbst.: 0.1796 g SrSO_4 . — 0.1493 g Sbst.: 0.1037 g SrSO_4 . — 0.4212 g Sbst.: 0.1062 g KClO_4 . — 1.0810 g Sbst. verloren beim Trocknen bei 100° 0.1454 g H_2O .

Sr ac_2 , $\text{Sr ac}(\text{ClO}_4)$, 4 H_2O (523.6).

Ber. Sr 33.42, ClO_4 18.9, H_2O 13.46. Gef. Sr 33.4, 33.9, ClO_4 18.1, H_2O 13.46.

X. Bleipropionat.

Aus einer durch Lösen von Bleioxyd in Propionsäure zu erhaltenden Lösung von Bleipropionat krystallisiert erst, wenn sie sirup-dick geworden ist, das Propionat in dünnen Blättchen aus. Aus Lösungen, die längere Zeit in geschlossenen Gefäßen gestanden hatten und die etwas Natriumperchlorat enthielten, schieden sich jedoch beim Verdunstenlassen sehr schöne, gut ausgebildete, große, prismatische Krystalle aus. Man wäscht mit Wasser und trocknet über Calciumchlorid.

0.9986 g Sbst.: 0.8175 g PbSO_4 . — 1.1895 g Sbst. verloren beim Trocknen bei 100° 0.0296 g H_2O . — 0.3289 g Sbst.: 0.2382 g CO_2 , 0.0819 g H_2O .

2(Pb prop_2), 1 H_2O (724.4).

Ber. Pb 57.20, C 19.87, H 2.78, H_2O 2.48. Gef. Pb 57.23, C 19.75, H 2.79, H_2O 2.4.

XI. Blei-propionato-perchlorat.

Diese Verbindung bekommt man sowohl aus Bleipropionat und Überchlorsäure, als aus Bleiperchlorat und Propionsäure. Man nimmt $\frac{2}{10}$ Mole Bleiperchlorat, $\frac{2}{10}$ Mole Propionsäure und verdünnt auf ein Flüssigkeitsvolumen von etwa 70 ccm. Auch im anderen Falle arbeitet man im Verhältnis 1:1.

Man läßt an der Luft verdunsten. Häufig kommt es hierbei vor, daß der für die Krystallisation dieses Salzes günstige Punkt in der Konzentration überschritten wird, besonders wenn die Temperatur zu hoch war. Es scheidet sich dann eine kleine Menge eines Krystallpulvers aus, aber es kommt nicht mehr zur Krystallisation des gesuchten Salzes. (Dieses Krystallpulver stellt auch ein Blei-propionato-perchlorat vor, da es sehr explosiv ist. Aber wegen seiner geringen Menge konnte es nicht zur Analyse gebracht werden.)

Wenn die Darstellung gelingt, scheidet sich das in Rede stehende Salz in fächerförmig aggregierten, langgestreckten Blättchen in guter Ausbeute aus. Man saugt ab, streicht auf Ton und trocknet über Chlorcalcium. Läßt sich aus Wasser nicht unzersetzt umkrystallisieren.

0.6989 g Sbst.: 0.5495 g PbSO_4 . — 0.3006 g Sbst.: 0.2396 g PbSO_4 . — 0.6861 g Sbst.: 0.1254 g KClO_4 . — 0.7384 g Sbst. verloren beim Trocknen bei 100° 0.0345 g H_2O .

Pb prop_2 , $\text{Pb prop}(\text{ClO}_4)$, 2 H_2O (768.8).

Ber. Pb 53.88, ClO_4 12.93, H_2O 4.68. Gef. Pb 53.7, 54.2, ClO_4 13.1, H_2O 4.6.

XII. Blei-propionato-bromat.

Diese Verbindung erhält man aus einer Lösung von $\frac{2}{50}$ Molen Bleipropionat und $\frac{2}{50}$ Molen Kaliumbromat in der hinreichenden Menge Wasser. Man löst das Kaliumbromat unter Erwärmen. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Salz in guter Ausbeute in feinen, länglichen, schneeweißen Blättchen aus. Man saugt ab und streicht auf Ton. Das Salz verliert sein Wasser beim Erhitzen auf 100° , über 100° beginnt es sich unter Abgabe von Bromdämpfen zu zersetzen, beim stärkeren Erhitzen explodiert es heftig.

0.2543 g Subst.: 0.1738 g PbSO_4 — 0.4354 g Subst.: 59.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 1.1406 g Subst. verloren beim Trocknen bei 100° 0.0926 g H_2O .

Pb prop₂, $\text{Pb}(\text{BrO}_3)_2$, 4 H_2O (444.1).

Ber. Pb 46.66, BrO_3 28.80, H_2O 8.11. Gef. Pb 46.69, BrO_3 28.9, H_2O 8.12.

Bei dieser Untersuchung erfreuten wir uns der Unterstützung durch die Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften bei der Universität Würzburg.

301. Euklid Sakellarios: Über eine verbesserte Methode zur Darstellung der *o*-Nitro-diphenylarsinsäure.

(Eingegangen am 10. Juli 1924.)

Die *o*-Nitro-diphenylarsinsäure wurde zuerst von Kalb¹⁾ dargestellt, der sie nach dem Bartschen Verfahren durch Kuppeln von *o*-Nitrodiazobenzolchlorid mit Phenylarsinoxyd in alkalischer Lösung mit einer Ausbeute von 54% der Theorie erhielt. Wie Kalb bereits berichtet, und wie unsere Versuche bestätigt haben, entsteht nach dieser Methode neben der gesuchten Säure auch viel nitrobenzolhaltiges Harz und eine flockige Substanz, deren Bildung die schlechte Ausbeute zuzuschreiben ist. Wir haben nun gefunden, daß man die Ausbeute auf ca. 87% der Theorie steigern kann, wenn man statt in alkalischer in essigsaurer Lösung arbeitet und das Nitrodiazobenzolchlorid nicht in das Phenylarsinoxyd einfließen läßt, sondern umgekehrt verfährt.

Kupplungen in essigsaurer Lösung sind auf diesem Arbeitsgebiet bisher nicht ausgeführt worden, und dadurch unterscheidet sich unser Verfahren in der Hauptsache von dem des D. R. P. 266 944, nach welchem die 2.4-Dinitrophenylarsinsäure durch Kuppeln des 2.4-Dinitrodiazobenzolsulfats mit Natriumarsenit in stark mineralsaurer Lösung entsteht. Aber auch die Feststellung der Tatsache, daß die Kupplung wesentlich glatter verläuft, wenn man das *o*-Nitrodiazobenzolchlorid nicht in das Phenylarsinoxyd einlaufen, sondern umgekehrt das mit der berechneten Menge Natriumacetat versetzte Phenylarsinoxyd in die Diazolösung eintropfen läßt, bedeutet einen wichtigen Fortschritt, da gerade diese Arbeitsweise die reduzierende Wirkung des Phenylarsinoxyds verhindert.

Nach unserem Verfahren entsteht kein Harz; der von Kalb erwähnte Nitrobenzol-Geruch tritt zwar auf, aber in so geringem Umfang, daß es uns nie gelang, eine wägbare Menge des Nitrokörpers zu isolieren. Das Vermeiden der Harzbildung erleichtert auch die Reinigung der Säure, da die entstehenden, nicht nennenswerten Mengen von Nebenprodukten sich von selbst ausscheiden. Die so gewonnene Säure schmilzt ohne vorherige Reinigung bei 196° und ist nur schwach gelb gefärbt; zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, ist sie vollkommen farblos und schmilzt gegen 199.5° .

Beschreibung der Versuche.

138 g *o*-Nitranilin werden in 800 ccm konz. Salzsäure suspendiert, einige Min. bis zur Bildung des schwerlöslichen Chlorhydrates gekocht, mit 500 ccm kochendem Wasser auf einmal versetzt und dann weiter erhitzt, wobei vollkommene Lösung erfolgt. Diese Lösung läßt man dann in dünnem Strahl auf 16 kg fein gemahlene Eis unter lebhaftem Rühren einfließen und gibt zu der entstehenden Suspension auf einmal 76 g Natriumnitrit hinzu, das in der ausreichenden Menge Wasser gelöst ist. In kurzer Zeit

¹⁾ A. 423, 59.