

Über die Einwirkung von metallischem Blei auf wässerige Bleinitratlösungen.

Von **N. v. Lorenz,**

Assistent an der k. k. Hochschule für Bodencultur in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. December 1881.)

Proust bemerkte im Jahre 1821, dass beim Kochen von fein zertheiltem metallischem Blei mit einer Lösung von Bleisalpeter eine gelbe Flüssigkeit entsteht, welche beim Erkalten gelbe Schuppen eines Salzes ausscheidet, dessen Basis er für Bleioxydul hielt. Nach ihm fand Berzelius¹, dass ausser dieser gelben Verbindung, welche er für halb (= einfachbasisch) salpetrigsaures Bleioxyd erklärte, unter geeigneten Umständen ein in ziegelrothen Schuppen krystallisirendes Salz auftreten könne. Chevreuil² hat Angaben über die Löslichkeit dieser Verbindungen in Wasser gemacht, welche jedoch späteren Resultaten von Péligot³ theilweise widersprechen. Péligot, der diesen Salzen noch ein rosenrothes hinzufügte, fasste diese Verbindungen theilweise als basische Salze der Untersalpetersäure auf und hat ihnen dieser Auffassung entsprechende Formeln gegeben. Er bestimmte den Stickstoff derselben nach der Methode von Dumas, das Wasser, indem er das Salz im einseitig zugeschmolzenen Rohre mit vorgelegtem Kupfer glühte und den Wasserdampf mit Chlorcalcium auffing. Er versuchte auch die Untersalpetersäure, resp. salpetrige Säure, in diesen Salzen direct zu bestimmen, indem er eine gewogene Menge Bleihyperoxyd zu einer essigsäuren Lösung des betreffenden Salzes brachte. Das Hyperoxyd erlitt, indem es die niedrigen Stickstoffsäuren zu Salpetersäure oxydirte und theilweise zu Bleiacetat gelöst wurde,

¹ Gilbert's Annalen, Bd. XL, S. 186 u. Bd. XLVI, S. 153.

² Annal. d. Chemie, LXXXIII, S. 67 und LXXXIV, S. 5.

³ Annal. d. Chemie u. Pharmacie, Bd. XXXIX, S. 338.

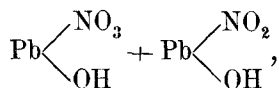
eine Gewichtsabnahme, aus welcher Péligot auf die Menge des in niedrigeren Oxydationsstufen vorhandenen Stickstoffes schloss. Die Resultate dieser Versuche weichen begreiflicherweise zum Theil nicht unbedeutend von seiner Theorie ab.

Die eingehendsten Untersuchungen über diesen Gegenstand hat Dr. Bromeis¹ im Bunsen'schen Laboratorium ausgeführt.

Er bestätigte zunächst die Resultate Péligot's und fügte den drei bis dahin bekannten Salzen noch vier neue hinzu. Bromeis arbeitete nach einer von Bunsen angegebenen Methode, deren Vorzug darin besteht, dass sie mit einem Schläge Bleioxyd, Wasser und Stickstoff dieser Verbindungen zu bestimmen gestattet; sie liefert also drei Daten, welche zur Feststellung einer Formel anscheinend völlig hinreichen.

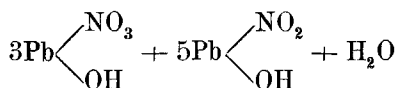
Die Bunsen'sche Methode, so schön sie auch im Principe ausgedacht ist, bietet jedenfalls die grosse praktische Schwierigkeit dar, dass es kaum gelingt, die Zersetzung der Substanz durch die Wärme so langsam zu leiten, dass den entstehenden Stickstoffsauerstoffverbindungen der Sauerstoff durch die nothwendig kurze Schichte metallischen Kupfers vollständig entzogen wird. Bei den zahlreichen Versuchen, welche ich nach dieser Methode anstellte, färbte sich die vorgelegte Eisenoxydullösung fast stets dunkler und das Wasser in der leeren Kugel des Chlorcalciumrohres reagirte sauer. Es musste desshalb mit so kleinen Substanzmengen (höchstens 0.8 Grm., während Bromeis meist 3 bis 4 Grm. verwendete) gearbeitet werden, dass das Gewicht des Kupfer und Substanz enthaltenden Glasrohres (60—70 Grm.) die Genauigkeit der Stickstoffbestimmung alterirte. Das schwerwiegendste Bedenken jedoch gegen die Anwendbarkeit dieser Methode auf die Analyse der vorliegenden Salze, welche meistens über 15% Stickstoffsäuren enthalten, liegt in dem Umstande, dass, wie nun gezeigt werden soll, die Form der erhaltenen Resultate zur Aufstellung irrthümlicher Formeln führt.

Column A der folgenden Zusammenstellung enthält die Bromeis'schen theoretischen Zahlen für die Formel



¹ Annal. d. Chemie u. Pharmacie, Bd. LXXII, S. 38.

welche Bromeis, indem er ihr die Form einer Verbindung von Untersalpetersäure mit Bleioxyd gab, einem gelben Salze zuschrieb; B zeigt die Mittelwerthe aus den von ihm bekannt gegebenen Analysen, deren Daten untereinander sehr befriedigend stimmen; C endlich enthält die nach meinen methodisch verschiedenen Analysen dieses Salzes ¹ sich ergebenden Zahlen für die Formel:



	A	B	C
Pb O	80·23	79·80	80·14
H ₂ O	3·23	4·15	4·04
N	5·04	4·93	5·04
O	11·50	11·12	10·78
	100·00	100·00	100·00

Man sieht, dass, wenn die procentische Zusammensetzung in dieser Form geschrieben wird, meine theoretischen Zahlen für Bleioxyd, Wasser und Sauerstoff besser zu den Bromeis'schen Mitteln stimmen, als diese zu seiner Theorie; der theoretische Stickstoffgehalt ist in beiden Fällen gleich. Rechnet man aber aus seinen Versuchsmitteln die sich ergebenden Percentzahlen der salpetrigen Säure und der Salpetersäure und vergleicht sie mit den entsprechenden theoretischen Zahlen, so erhält man, wenn A, B, C die obige Bedeutung beibehalten:

	A	B	C
Pb O	80·23	79·80	80·14
H ₂ O	3·23	4·15	4·04
N ₂ O ₅	9·71	9·10	7·28
N ₂ O ₃	6·83	6·95	8·54
	100·00	100·00	100·00

Aus dieser Form der Mittelzahlen musste Bromeis allerdings mit Nothwendigkeit auf die Giltigkeit der Theorie A

¹ Meine analytischen Daten für dieses Salz folgen später unter VI A.

schliessen. Ich fand jedoch für dieses Salz durch directe Bestimmung 8.66% N_2O_3 . Diese Zahl, mit der obigen Tabelle verglichen, entscheidet endgiltig, dass die Zusammensetzung des vorliegenden Salzes der Theorie C entspricht.

Diese Überlegungen sowie die ungünstigen Resultate der zahlreichen von mir nach dieser Methode ausgeführten Analysen bestimmten mich einen anderen Weg einzuschlagen um zu unanfechtbaren Resultaten zu gelangen.

Die Bestimmung der Salpetersäure und der salpetrigen Säure wurde in der Weise ausgeführt, dass, nach Péligot's Verfahren, der Gesamtstickstoff des Salzes nach der den vorliegenden Verhältnissen angepassten Dumas'schen¹ Methode gefunden und dann der Gehalt an salpetriger Säure direct durch Titration mit Kaliumpermanagat festgestellt wurde. Wenn man von der gefundenen Summe von Nitrat- und Nitritstickstoff den letzteren, der durch Chamäleonlösung bestimmt wurde, abzieht, so ist damit die Salpetersäure gegeben.

Zur gleichzeitigen Bestimmung von Wasser und Bleioxyd habe ich folgendes Verfahren ausgemittelt, welches gestattet auch Substanzmengen von mehr als 3 Grm. correct zu analysiren.

Eine grosse Flasche wurde mit einem Korke versehen, dessen Bohrungen zwei Glasröhren mit Kautschukschläuchen und Klemmen und einen kupfernen Verbrennungslöffel enthielten, in welchem — unter Öffnung einer der Klemmen — eine entsprechende Quantität Phosphor verbrannt wurde. Nach der Reaction floss durch die eine der Glasröhren von einer hochstehenden Wanne Wasser in die Flasche ein, welches den noch nicht vollkommen entsauerstofften Stickstoff durch die andere Glasröhre in eine Waschflasche mit Kupfervitriollösung und von da in einen grösseren Gasometer trieb. Wenn nun eine Analyse ausgeführt werden sollte, so wurde ein langsamer Gasstrom zunächst in eine Waschflasche mit concentrirter Schwefelsäure und dann über reducirtes Kupfer in einer glühenden Verbrennungs-

¹ Selbstverständlich war hiebei die Schichte des Kupferoxydes auf ein Minimum reducirt. Zur Controle dieser Anordnung machte ich zwei Stickstoffbestimmungen mit Bleinitrat, welche 8.56 und 8.59% N ergaben, während die Theorie 8.48 erfordert.

röhre geleitet und von da über Natronkalk und poröses Chlorcalcium in eine U-Röhre geführt, von welcher der vollkommen reine Stickstoff durch eine enge Glasröhre unter möglicher Vermeidung der Berührung mit einem Kautschukschlauch in eine Verbrennungsröhre auf einem zweiten Verbrennungsofen trat. In derselben befand sich zunächst eine 10 Cm. lange Rolle aus blankem Kupferdrahtnetz, dann ein der Länge des später einzuführenden Porzellanschiffchens entsprechender leerer Raum, während der übrige Theil der Röhre mit reducirten Kupferdrehsplänen angefüllt war. Wenn das zweite Verbrennungsrohr mit Stickstoff erfüllt war, wurde es zum Glühen erhitzt und durch einen mässigen Gasstrom jede Spur von Wasserdampf aus demselben vertrieben. Darauf wurde, während der Stickstoffstrom langsamer ging, das Rohr an der für das Schiffchen freigelassenen Stelle erkalten gelassen und mittlerweile das Schiffchen mit der Substanz und ein Chlorecalciumröhrchen gewogen.

Nachdem es mit einem zweiten ungewogenen der Röhre am entsprechenden Ende angepasst war, wurde dieselbe am anderen Ende geöffnet, und nach momentaner Entfernung der Rolle die Substanz eingeführt. Die Kupferdrahtrolle wurde nun wieder zum Glühen erhitzt und dann das Salz durch allmählig zur Rothgluth gesteigerte Hitze in einem langsamen Stickstoffstrome zersetzt. Nachdem aller Wasserdampf im Absorptionsröhrchen war, wurde mittelst eines Aspirators durch dasselbe trockene Luft hindurchgesaugt, worauf es gewogen wurde. Unterdessen war das Bleioxyd in der Röhre: im Stickstoffstrome erkaltet und so eine Sauerstoffaufnahme völlig ausgeschlossen; es wurde nun im Schiffchen ebenfalls abgewogen. Bei diesem Vorgehen blieb der Apparat zur sofortigen Ausführung weiterer Analysen tauglich. In demselben Rohre lassen sich leicht ein halbes Dutzend Analysen ausführen, ohne dass das blanke Kupfer gegen das Ende der beiden Röhren verändert wird.

Um zu sehen, wie weit die Genauigkeit der Wasserbestimmung mit diesem Apparate getrieben werden könne, leitete ich die für eine Analyse nothwendige Stickstoffmenge (circa $1\frac{1}{2}$ Liter) über das vorher im Stickstoff ausgeglühte Kupfer, nachdem ich ein Chlorecalciumröhrchen vorgelegt hatte; das Gewicht des wieder mit Luft gefüllten Röhrchens hatte nur um

Bruchtheile eines Milligrammes zugenommen. Es ist klar, dass diese Methode einer Anwendung auf die Bestimmung des Hydrat- und Krystallwassers anderer ähnlich constituirter Verbindungen fähig ist.

Zur Bestimmung der salpetrigen Säure mittelst Titration mit Kaliumpermanganat sei Folgendes bemerkt: Wenn man in einer Lösung die salpetrige Säure aus einem ihrer Salze mit einer stärkeren Säure frei macht, so muss bedeutende Verdünnung (nach Fresenius auf ein Theil wasserfreier salpetriger Säure 5000 Theile Wasser) herrschen, damit nicht theilweiser Zerfall in Salpetersäure und Stickoxyd erfolgt, auf welches Gas das Permanganat nicht einwirkt.

Nachdem jedoch die letzten Antheile bei der vorhandenen Verdünnung nicht mehr oxydirt werden, so hat die Bestimmung etwas Zweifelhaftes an sich, aber nur, wenn der Titer der Chamäleonlösung mit Oxalsäure oder Eisenoxydul etc. gestellt ist. Um diese Unsicherheit zu eliminiren, wurde — nach dem Vorschlage von Mohr — die Titerstellung mit reinem Silbernitrit vorgenommen. Hiebei wurde das in Wasser suspendirte Nitrit durch verdünnte gegen Chamäleon indifferente Salpetersäure zersetzt, weil diese Säure auch bei den Bleisalzen angewendet wurde. Mittels dieser Titersubstanz kann man in der That vortreffliche Resultate erzielen, wenn man Folgendes berücksichtigt:

1. Am Schlusse jeder Bestimmung muss die Flüssigkeit, in die man Chamäleon eintropfen liess, annähernd dasselbe Volumen besitzen, als die Silbernitritlösung, mit welcher der Titer bestimmt wurde, unter diesen Umständen hatte. Die Menge der nicht oxydirten Säure ist dann in allen Fällen dieselbe und somit eine Fehlerquelle ausgeschlossen.

2. Die analysirte Substanz muss in einer solchen Quantität genommen werden, dass sie annähernd dieselbe absolute Menge salpetriger Säure wie das zur Titerstellung verwendete Silbernitrit enthält. Eine einfache Überlegung lehrt nämlich, dass hier die Grösse des Titers von der angewendeten Menge der Titersubstanz abhängig ist. Nehmen wir an, es hätten in einem Falle s Grm. Silbernitrit, q Cc. Chamäleonlösung, und in einem anderen Falle s_1 Grm. q_1 Cc. verbraucht, dann ist offenbar, wenn T respective T_1 den unter der Annahme, dass alles Nitrit

oxydirt worden sei, erhaltenen Titer, und wenn t den wahren (also z. B. mit Oxalsäure bestimmten) Titer der Chamäleonlösung darstellt

$$\frac{19}{77}s = (q + x)t = qT \text{ und } \frac{19}{77}s_1 = (q_1 + x)t = q_1T_1,$$

wobei x den in beiden Fällen gleichen Bruchtheil von Cubiccentimetern repräsentirt, der bis zur vollständigen Oxydation verbraucht worden sein müsste. Setzt man in diesen Gleichungen $T = T_1$, so folgt $s = s_1$, d. h. der Titer ist nur dann constant, wenn die angewandten Nitritmengen gleich sind.

Man kann sich übrigens von diesem kleinen Uebelstande unabhängig machen, wenn man in folgender Weise vorgeht.

Man berechnet den für ein constantes Flüssigkeitsvolum constanten Bruchtheil x nach der Formel $x = \frac{q}{t}(T-t)$, welche also eine Titerstellung mit Oxalsäure und eine zweite mit Silbernitrit voraussetzt, addirt ihn dann zu der bei der ausgeführten Analyse verbrauchten Anzahl von Cubiccentimetern und multiplicirt dieselbe mit dem Oxalsäuretiter. Das Product ist die gesuchte Menge der salpetrigen Säure. Sei ihre Menge M und n die Anzahl der Cubiccentimeter, welche die untersuchte Substanz verbrauchte, so hat man zur bequemen Rechnung die Formel

$$M = nt + q(T-t),$$

wobei die constanten Grössen t , T und q die obige Bedeutung besitzen.

3. Ist es nothwendig bei der Titerstellung mit Silbernitrit und bei den Analysen immer so lange Chamäleon zuzusetzen, bis der letzte Tropfen die Flüssigkeit etwa länger als 5 Minuten hellroth färbt. Bei gewissenhafter Einhaltung dieser Regel wird gleichfalls ein kleiner Fehler eliminirt. Ich erwähne noch, dass nach der Titerstellung mit Silbernitrit ein Cubiccentimeter meiner Chamäleonlösung 0.00383 Grm. N_2O_3 entsprach, während die Titerstellungen mit zweifach und vierfach oxalsaurem Kali übereinstimmend $t = 0.00376$ Grm. N_2O_3 ergeben haben.

Es ist klar, dass durch genaue Bestimmung des Bleioxydes, des Wassers und der salpetrigen Säure die Salpetersäure sich als Rest von 100 ergibt und somit die Bestimmung des Gesamtstickstoffes als überflüssig zu bezeichnen wäre. In der That würden aus meinen Zahlen auf diese Art der theoretischen Salpetersäuremenge meist viel näher kommende Zahlen hervorgehen als auf dem von mir eingeschlagenen Wege. Wenn ich trotzdem durchgehends noch den Gesamtstickstoff bestimmte und die Prozentzahlen für die Salpetersäure darnach berechnete, so geschah es um eine beruhigende Controle zu besitzen, welche einerseits die obwaltenden Verhältnisse zweifellos feststellt, und andererseits den den Bromeis'schen Untersuchungen anhaftenden Vorwurf der Anfechtbarkeit völlig ausschliesst.

Im Folgenden sei es uns gestattet die stufenweise Bildung der verschiedenen Salze synthetisch und analytisch zu verfolgen. Mit Rücksicht auf die erhaltenen Resultate will ich sechs Phasen des Einwirkungsprocesses von Blei auf Bleinitratlösung unterscheiden:

1. Einwirkung von 1 Atom Pb auf ein Molecul $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$,
2. „ von 1 Atom bis $1\frac{1}{4}$ Atom Pb,
3. „ von $1\frac{1}{4}$ — $1\frac{1}{2}$ Atom Pb,
4. „ von $1\frac{1}{2}$ — $1\frac{3}{4}$ Atome Pb,
5. „ von $1\frac{3}{4}$ —2 Atome Pb,
6. „ von mehr als 2 Atomen Pb auf ein Molecul $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Die erste dieser Phasen, welche wieder in mehrere Abschnitte zerfällt, möge nun erledigt werden. Um sicher zu sein, dass die Bildung keiner einzigen Verbindung übersehen werden könne, wurde folgender Versuch angestellt. 50 Grm. reines Bleinitrat wurden in einem Liter luftfreien Wassers von 60 — 70° C. gelöst, dann 31.27 Grm. feiner Bleidrehspäne, welche Menge unter der Annahme, dass 50 Grm. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ einem Molecul entsprechen, ein Atom Pb vorstellt, zugegeben, und auf dem Sandbade solange innerhalb des angegebenen Temperaturintervalles unter fleissigem Umschütteln behandelt, bis alles Blei in Lösung gegangen war. Von 5 zu 5 Minuten wurden kleine Proben herausgenommen, im Probirröhrchen erkalten gelassen und die

eintretenden Erscheinungen beobachtet; hiebei zeigt sich Folgendes.

Schon nach einer Viertelstunde scheiden sich aus der sehr rasch hellgelb gewordenen Lösung farblose Blättchen ab, deren Menge stetig zunimmt bis zu dreiviertelständiger Dauer der Reaction; sie werden unter I näher behandelt. Von da an mischen sich gelblich weisse kleine Nadeln bei, und nach $1\frac{1}{2}$ Stunden sind die Blättchen zum grössten Theile verschwunden; diese Nadeln sind unter II abgehandelt. Bei weiter fortschreitender Reaction bilden sich hellgelbe, sehr zarte, schief rhombische Tafeln von schwefelgelber Farbe unter gleichzeitiger Abnahme der vorhergehenden Ausscheidung. Dieses dritte Reactionsproduct hat nach $2\frac{1}{2}$ Stunden seine vollste Ausbildung erreicht und ist unter III charakterisirt. Dann treten sechsstellige citronengelbe Tafeln auf und nach circa 6 Stunden, wo alles Blei aufgezehrt ist, erhält man aus der heissfiltrirten Flüssigkeit beim Erkalten eine reichliche Krystallisation dieser Tafeln. Sie sind unter IV abgehandelt.

Diesen Beobachtungen entsprechend, wurden folgende Versuche ausgeführt: Es wurden 1. einige Darstellungen vorgenommen, bei welchen die Reaction in den ganzen Flüssigkeiten nach 40 Minuten unterbrochen wurde; 2. andere mit Unterbrechung nach $1\frac{1}{2}$ Stunden, und 3. solche mit Unterbrechung der Reaction nach $2\frac{1}{2}$ Stunden, wobei sich die vorher an den Proben eingetretenen Erscheinungen getreu wiederholen. Es ist wohl kaum nöthig zu bemerken, dass den absoluten Werthen dieser Zeitangaben keine allgemeinere Bedeutung beizumessen ist, als sie für die unter den angegebenen Bedingungen gemachten Versuche besitzen. Gleichwohl sind ihre relativen Werthe aus folgendem Grunde von einem gewissen Interesse. Um nämlich zu erfahren, ob der Einwirkungsprocess des Bleies auf die Bleinitratlösung bei Siedetemperatur in derselben Weise vor sich geht, wie zwischen 60 und 70° C., wurden die vorigen Versuche bei 100° C. ausgeführt.

Bei nicht zu starkem Kochen der Flüssigkeit bei constantem Volumen ist nach circa 2 Stunden alles Blei verschwunden, und aus der gelben klaren Lösung, die sich während des Erkaltes häufig trübt, scheidet sich dem Augenscheine nach genau dasselbe

Salz ab, welches vorhin zuletzt erhalten wurde. Dieser Beobachtung gemäss wurden identische Mischungen durch Zeiten, welche der Bildungsdauer der einzelnen vorhin erwähnten Salze proportional waren, gekocht, wobei sich zeigte, dass dem Anscheine nach genau dieselben Verbindungen entstehen; doch treten die einzelnen Abschnitte weniger scharf von einander getrennt auf.

Was nun die zweite Phase anlangt, so entsteht zunächst ein Gemenge der Verbindung V mit einer anderen von gleicher Form aber etwas satter gelber Farbe; die letztere tritt schliesslich bei $1\frac{1}{4}$ Atom Blei allein auf und ist unter VIA abgehandelt. Die erkaltende Flüssigkeit setzt neben einer reichen Salzmenge ziemlich viel Bleihydroxyd ab, das sich jedoch schon durch Abschlämmen ganz gut entfernen lässt. Bisher kann man die Einwirkung des Bleies auf die Lösung bei einer Temperatur von $60\text{--}70^\circ\text{C}$. treiben. In der 3. Phase färben sich die auftretenden Blättchen dunkler gelb und nähern sich in der Form immer mehr und mehr dünnen langgestreckten Tafeln, während gleichzeitig hellorangefarbene compacte rundliche Nadeln auftreten, deren Menge bei dem Punkte $1\frac{1}{2}$ Pb am bedeutendsten ist, während die Menge der gelben Tafeln abgenommen hat. Die bei verschiedenen Darstellungen immer paarweise aufgetretenen Verbindungen dieser 3. Phase sind unter VIB und VIIB, VIC und VIIC, VID und VIID, VIE und VIIE untersucht.

In der 4. Phase treten bei der bisher eingehaltenen Concentration (50 Grm. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in einem Liter Wasser) immer gleichzeitig 3 verschiedene Verbindungen auf. Man erhält nämlich neben den Verbindungen VI und VII noch rosettenförmig dicht gruppirte Nadeln von lebhafter rother Farbe, ähnlich der des Kaliumbichromates. Ihre Menge nimmt bis gegen $1\frac{3}{4}$ Pb stetig zu, ohne dass die orangerothern Nadeln bedeutend abnehmen, dagegen schwinden die dunkelgelben Nadeln auf eine kleine Menge zusammen. Dieses rosettenförmige Salz ist unter IX abgehandelt.

Wir treten nun in das 5. Stadium ein, in dem bereits eine bedeutendere Verdünnung der Nitratlösung herrschen muss, damit noch mehr als $1\frac{3}{4}$ Atome Blei in Reaction treten können. Befinden sich bei der bisherigen Concentration in der Flüssigkeit

ungefähr 2 Atome Blei auf ein Nitratmolecul, so überzieht sich das restirende Blei allmählig mit Kryställchen der Verbindung IX und eine weitere Einwirkung findet nicht mehr statt. Die erkaltende Lösung, welche nun bedeutend heller gefärbt ist als in der 1. und 2. Phase, scheidet ein Salz aus, das die orangerothe Farbe der Verbindung VII besitzt, jedoch breitere Formen aufweist und unter VIII abgehandelt ist. Die Trennung der gelben Nadeln VI von den orangefarbenen VII lässt sich leicht durch nichtüberschüssiges vorher ausgekochtes Wasser von höchstens 60° C. bewerkstelligen, worin VI bedeutend leichter löslich ist als VII. Wurde mit etwas zu heissem Wasser operirt, so ist das Orangesalz an seiner Oberfläche zersetzt. Die Trennung der rosettenförmigen Verbindung IX von VI und VII geschieht mechanisch, indem man die ganz lose am Glase sitzenden isolirten Rosetten mit einer Messerspitze abnimmt, mit der Spritzflasche abspült und über Schwefelsäure legt. Bei grösserer Verdünnung, z. B. bei der Concentration 1:35, werden auch 2 Atome Blei gelöst, und man erhält dann ziemlich rein das rosettenförmige Salz IX.

Es erübrigt nun noch die vorhin bezeichnete 6. Phase, in welcher das Product der am weitesten gehenden Einwirkung von Blei auf Bleinitrat gebildet wird, etwas näher zu detailliren. Schon Péligré erhielt es, als er eine Nitratlösung von der Concentration 1:50 mit 1½ Theilen Blei bis zur Lösung desselben kochte. Auch Bromeis und ich haben dieses Salz so dargestellt und in hellrosafarbenen, weichen seidenglänzenden feinen Nadeln erhalten, welche sich in zahlreichen lockeren Büscheln gruppiren. Bromeis spricht auch von einer grünbraunen Varietät, deren Darstellung mir nicht gelungen ist. Um zu erfahren wie weit das Lösungsvermögen des Bleinitrates für Blei geht, wurden Nitratlösungen von der Concentration 1:50 und 1:100 mit einem bedeutenden Überschusse von feinen Bleidrehspähnen 6 und 10 Stunden lang gekocht, die heisse Lösung filtrirt, das ungelöste Blei mit Essigsäure blank gewaschen und nach dem Trocknen gewogen. Es ergab sich stets, dass 5 Molecul Nitrat im äussersten Falle 11 Atome Blei zu lösen vermögen.

Im Folgenden gebe ich die Daten der Analysen dieser Salze in der Reihenfolge ihres Entstehens in den eben betrachteten

Phasen. Sie wurden fast ausnahmslos sowohl umkrystallisirt als auch nicht umkrystallisirt und sowohl über Chlorcalcium als auch über Schwefelsäure getrocknet zur Analyse gebracht.

I.

Darstellung A wurde zwischen 60 und 70° vorgenommen. Die heisse Flüssigkeit wurde nach 40 Minuten filtrirt und nach dem Erkalten von der ausgeschiedenen weissen Salzmasse decantirt, das restirende schwerlösliche Salz einigemal mit luftfreiem Wasser digerirt, zwischen Filtrirpapier abgepresst und getrocknet. Trocken war es gelblich weiss und reagirte ein wenig gegen Chamäleonlösung; es wurde nicht umkrystallisirt.

Darstellung B geschah bei Siedehitze. Das zweimal umkrystallisirte Salz ist völlig weiss und unempfindlich gegen Chamäleonlösung

Darst.:	PbO	H ₂ O	N
A	77·79	3·26	5·04
	77·79	8·37	
B	77·98	3·18	4·98.

Daraus ergeben sich folgende Mittelwerthe, welche der Formel Pb $\begin{cases} \text{NO}_3 \\ \text{OH} \end{cases}$ entsprechen.

	Mittel aus A und B	Theorie
N	5·01	4·89
PbO	77·85	77·97
H ₂ O	3·27	3·15
N ₂ O ₅	19·32 ¹	18·88
	<u>100·44</u>	<u>100·00</u>

Dieses erste Einwirkungsproduct ist also einfach basisches Bleinitrat.

¹ Aus dem gefundenen Mittelwerthe N=5·01 berechnet.

II.

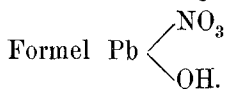
Darstellung A wurde zwischen 60 und 70° vorgenommen.

Die mikroskopische Untersuchung zeigt, dass den compacten rundlichen Nadeln immer ein wenig der Blättchen I, sowie der Verbindung III beigemischt ist, die sich auch durch Umkrystallisation nicht völlig beseitigen lassen, wohl aber dadurch, dass man das Salz auf einem feinen Drahtsieb schüttelt, wo dann nur die grössten der Nadeln zurückbleiben, die unter dem Mikroskope völlig homogen sind.

Darstellung B, durch halbstündiges Kochen von 50 Grm. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ mit 31·3 Grm. Pb bewerkstelligt, gab genau dasselbe Reactionsproduct wie A

Darst.:	PbO	H ₂ O	N ₂ O ₃	N
A	78·19 78·21	3·17 3·14	0·39	4·98
B	78·05 78·16 ¹	3·15	0·52	4·95.

Hieraus ergeben sich folgende mittlere Werthe und die



	Mittel von A und B	Theorie
N	4·96	4·89
PbO	78·15	77·97
H ₂ O	3·15	3·15
N ₂ O ₅	18·49 ²	18·88
N ₂ O ₃	0·45	—
	<hr/> 100·24	<hr/> 100·00.

Da eine homogene Verbindung analysirt wurde, so muss der Gehalt an N₂O₃ thatsächlich den Nadeln selbst zukommen; doch ist er so gering, dass kaum eine Formel berechtigt sein dürfte,

¹ Rührt von einer separaten Bleioxydbestimmung durch Glühen im Porzellantiegel her.

² Ergibt sich aus der Differenz des gefundenen Gesamtstickstoffes und des Nitritstickstoffes der bekannten salpetrigen Säure.

welche ihn berücksichtigt. Dazu kommt noch, dass, je öfter man das Salz umkrystallisirt, desto überwiegender die Blättchen I neben den Nadeln entstehen; nach viermaligem Umkrystallisiren war II völlig in I übergegangen.

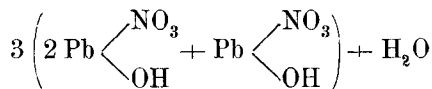
III.

Darstellung A zwischen 60 und 70° C. vorgenommen. Den zerbrechlichen Tafeln III ist eine geringe Menge von II beigemischt, welche, wie die mikroskopische Untersuchung zeigt, durch Umkrystallisiren nicht ganz entfernt werden kann.

Darstellung B bei 100° C. vorgenommen. Die analytischen Daten sind folgende:

Darst.:	PbO	H ₂ O	N ₂ O ₃	N
A	79·03	3·67	3·93	4·91
B	78·98	3·71	4·03	5·06.

Die Zahlenmittel führen zur Formel:



	Mittel von A und B	Theorie
N	4·98	4·95
PbO	79·00	78·90
H ₂ O	3·69	3·89
N ₂ O ₅	13·54	12·73
N ₂ O ₃	3·98	4·48
	<hr/> 100·21	<hr/> 100·00

Die theoretischen Zahlen stimmen mit den Mitteln aus meinen Analysen hinreichend, wenn man berücksichtigt, dass die Verbindung III durch II verunreinigt war, wodurch die Zahl für die salpetrige Säure gedrückt werden musste.

IV.

Dieses Salz entsteht, wenn ein Molekül Pb(NO₃)₂ genau ein Atom Pb gelöst hat. Das Verhältniss des Bleies zum Nitrat muss hier strenge eingehalten werden.

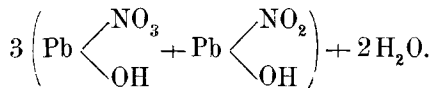
Darstellung A: zwischen 60 und 70° C.

Darstellung B: bei 100° C.

Es ist viel zweckmässiger dies Salz aus heissem Wasser von 70—80° umzukrystallisiren als aus kochendem, weil im letzteren Falle die erkaltende Lösung sich durch plötzliche Ausscheidung von Bleihydroxyd trübt. Die analytischen Daten sind folgende:

Darst.	Pb O	H ₂ O	N ₂ O ₃	N
A	78·51	5·29	6·83	4·86
	78·79	5·37	6·86	5·14
	78·63			
	78·75			
	78·79			
	78·77			
B	78·62	5·34	6·78 6·76	4·99.

Die Bleioxydbestimmungen ohne correspondirende Wasserbestimmungen repräsentiren Daten, welche nach der Bunsenschen Methode resultirten; die fehlenden Wasserbestimmungen ergaben durchgehends um 0·2 bis 0·4⁰/₀ höhere Zahlen, als das von mir benützte Verfahren. Die Zahlenmittel führen zur Formel:



	Mittel von A und B	Theorie
N	5·00	4·93
Pb O	78·69	78·52
H ₂ O	5·33	5·28
N ₂ O ₅	9·55	9·50
N ₂ O ₃	6·81	6·70
	<hr/> 100·38	<hr/> 100·00.

Unter V möge eine Reihe von Analysen eines Salzes folgen, das ich sehr oft erhalten habe, als ich Anfangs einen kleinen Überschuss über ein Atom Blei (statt 31·3 Grm. etwa 34 Grm.)

gab, weil ich meinte, dass die Bildung von IV dann rascher und vollständiger erfolgen werde.

V.

Darstellung A, zwischen 60 und 70° bei siebenstündiger Dauer der Einwirkung bewerkstelligt.

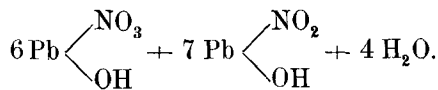
Darstellung B: genau wie A.

Darstellung C: bei 100° C. vorgenommen.

Darstellungen D und E genau wie C.

Darst.	PbO	H ₂ O	N ₂ O ₃	N
A	78·70	5·11	7·28	4·86
	78·85	5 19	7·17	4·83
	78·72		7·33	
	78·86			
	78·97			
B	78·89		7·28	
C	78·95		7·28	
D	78·89		7·26	
E	78·68		7·27.	

Diese Zahlen führen zur Formel:

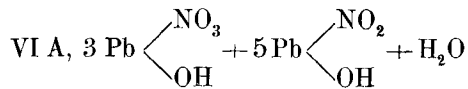


	Mittel von A, B, C, D, E	Theorie
N	4·85	4·95
PbO	78·82	78·82
H ₂ O	5·15	5·14
N ₂ O ₅	8·37	8·81
N ₂ O ₃	7·27	7·23
	<hr/> 99·61	<hr/> 100·00.

Das äussere Ansehen von V bietet kein Unterscheidungsmerkmal gegenüber IV dar; unter dem Mikroskop ist es, wie IV, völlig homogen. Gleichwohl lassen die übereinstimmenden Daten

zahlreicher verschiedener Darstellungen seine Berechtigung als chemisches Individuum neben IV nicht wohl in Zweifel ziehen.

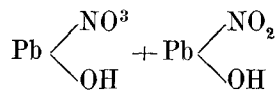
Die nun folgenden analytischen Daten der Salze der Gruppe VI sind mit folgendem Vorbehalte aufzunehmen. Aus ihrer Entstehungsweise ist ersichtlich, dass keines derselben isolirt von einem gleichzeitig entstandenen anderen erhalten wird. Die mikroskopische Untersuchung hat jedoch ergeben, dass das Salz VI A noch die wohlcharakterisirte Form von IV und V besitzt; VI B und VI C könnten vielleicht mechanische Gemenge gewesen sein von VI A mit zerbrochenen Kryställchen des durch seine Krystallform wohl definirten Salzes VI D. An isomorphe Gemische in dem Sinne, dass ein Bestandtheil einen anderen in ganz unbestimmten Verhältnissen vertritt, ist nach den Winkelmessungen, die Herr Dr. Becke vorzunehmen die Güte hatte, nicht zu denken. Da es zu weit führen würde, wenn in dieser Gruppe alle einzelnen Versuchsdaten angeführt würden, so folgen nur Mittelwerthe, welche aus Daten gezogen wurden, die unter einander ebenso befriedigend stimmten wie die bisher gegebenen.



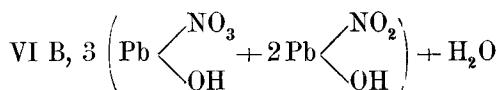
mit $1\frac{1}{3}$ Atom Pb auf ein Molecül $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ hergestellt; die Mittel sind aus Daten eines umkrystallisirten und eines nicht umkrystallisirten genommen.

	Mittel	Theorie
N	5·12	5·04
Pb O	79·98	80·14
H ₂ O	4·04	4·04
N ₂ O ₅	7·44	7·28
N ₂ O ₃	8·66	8·54
	<hr/> 100·12	<hr/> 100·00

Es ist jene Verbindung, der Bromeis die Formel

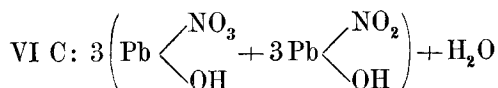


mit $6\cdot84\%$ N₂O₃ zugeschrieben hat, wie bei der Kritik der Bunsen'schen Methode gezeigt wurde.



aus 42 Grm. Pb und 50 Grm. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ entstanden; es zeigt ungefähr dieselbe Farbe und Form wie VI A;

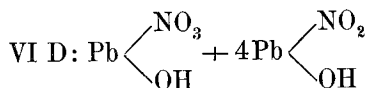
	Mittel von 2 Darst.:	Theorie
N	4·97	5·05
PbO	80·29	80·41
H ₂ O	3·82	3·97
N ₂ O ₅	6·26	6·48
N ₂ O ₃	9·08	9·14
	<hr/> 99·45	<hr/> 100·00



aus 46·9 Grm. Pb und 50 Grm. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ($1 \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 : 1\frac{1}{2} \text{Pb}$) entstanden.

Die Farbe ist die von VI A mit einer tieferen Nuance, die Form nähert sich gestreckten dünnen Tafeln.

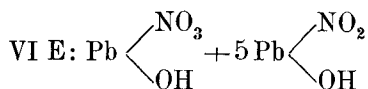
	Mittel von 2 Darst.:	Theorie
N	5·06	5·08
PbO	81·09	80·94
H ₂ O	3·61	3·81
N ₂ O ₅	4·58	4·90
N ₂ O ₃	10·51	10·35
	<hr/> 99·79	<hr/> 100·00



aus der Einwirkung von gleichen Gewichtstheilen Blei und Bleinitrat hervorgegangen, also in die vierte Phase fallend; Farbe schön dunkel honiggelb; Form lange dünne Tafeln.

	Mittel von 2 Darst.:	Theorie
N	5·10	5·12
PbO	81·95	81·62
H ₂ O	3·26	3·30
N ₂ O ₅	3·79	3·95
N ₂ O ₃	$\frac{11·17}{100·17}$	$\frac{11·13}{100·00}$

Das Salz hält — wie I, II und III — beim Erhitzen seine Form bei, während IV, V und VI A, B, C in ihrem Krystallwasser schmelzen.



entstammt der Einwirkung von 50 Grm. Nitrat auf 54·7 Grm. Blei, respective dem Verhältnisse $1\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 : 1\frac{3}{4}\text{Pb}$, und entspricht somit der Grenze zwischen der vierten und fünften Phase. Form und Farbe sind identisch mit VI D.

Das bei einer Darstellung gleichzeitig entstandene Orangesalz ist unter VII E, ferner das ebenfalls auskrystallisirte rosettenförmige Salz unter IX A behandelt.

	Mittel von 2 Darst.:	Theorie
N	5·25	5·14
PbO	81·82	81·79
H ₂ O	3·18	3·30
N ₂ O ₅	4·00	3·30
N ₂ O ₃	$\frac{11·43}{100·43}$	$\frac{11·61}{100·00}$

Dies ist die Verbindung, welche von allen von mir erhaltenen den absolut grössten Gehalt an N₂O₃ aufweist.

Ein Blick auf die percentische Zusammensetzung der Salze der Gruppe VI zeigt, dass der Bleigehalt mit der aufgezehrten Bleimenge stetig zunimmt, ebenso der Gehalt an salpetriger Säure; das Wasser vermindert sich dabei stetig und ebenso die

Salpetersäure; der Stickstoffgehalt dagegen ist, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, in allen Gliedern dieser Gruppe nahezu constant; wenn wir gleichzeitig die geringe Variation des Sauerstoffs bemerken wollen, so haben wir

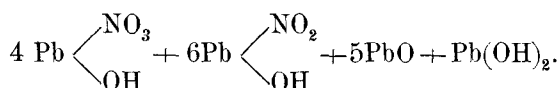
	N	O
VI A :	5·04	10·78
VI B :	5·05	10·57
VI C :	5·08	10·17
VI D :	5·12	9·96
VI E :	5·14	9·77.

Die Differenzen zweier aufeinander folgenden Zahlen liegen fast ausnahmslos innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler und zeigen zur Genüge, dass eine Methode, welche die Daten zur Feststellung von N_2O_5 und N_2O_3 in diesen Verbindungen in solcher Form darbietet, nur allzuleicht unzuverlässige Resultate geben wird.

Es folgen nun die analytischen Daten der mit den Gliedern der Gruppe VI correspondirenden orangegelben Salze VII. Die Bedingungen ihres Entstehens sind schon bei VI angeführt worden. Dass dieser Gruppe die Bezeichnung VII A fehlt, rührt daher, dass mit VI A noch kein orangegelbes Salz auftritt.

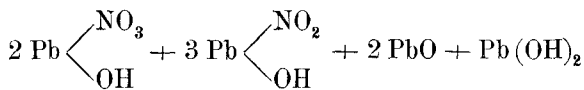
Darst.:	Pb.O	H ₂ O	N ₄ O ₃	N
VII B	86·78	2·73	5·40	3·26
	86·78		5·41	
VII C	86·84	2·86	5·47	3·34
VII D	86·85	2·81	5·52	3·35
VII E	86·82	2·87	5·52	3·43
	86·76	2·86	5·49	3·52
VII F	86·85	2·84	5·49	3·49.
	86·84			

Nachdem es evident ist, dass alle diese Zahlen einer identischen Verbindung angehören, ziehen wir die Mittel und erhalten die Formel:



	Mittel von B, C, D, E, F	Theorie
N	3·40	3·39
PbO	86·81	86·60
H ₂ O	2·83	2·62
N ₂ O ₅	5·33	5·25
N ₂ O ₃	5·47	5·53
	<hr/> 100·44	<hr/> 100·00.

Die etwas einfachere Formel



würde erfordern N 3·38, PbO = 86·23, H₂O = 3·04, N₂O₅ = 5·22, N₂O₃ = 5·51.

Die grosse Constanz des Bleioxydgehaltes spricht für die erstere Formel. Wenn die Kryställchen des orangefarbenen Salzes mit siedendem Wasser übergossen werden, zerfallen sie in ein weisses oder röthlich weisses Pulver, das hauptsächlich Bleioxyd ist. Die filtrirte eingeeengte Lösung gibt neben VII vorwiegend Salze der Gruppe VI; gleichwohl lässt sich VII umkrystallisiren, wenn man die Kryställchen gepulvert in kleinen Portionen in kochendes Wasser einträgt; sobald sich grössere Mengen von Bleihydroxyd ausscheiden, filtrirt man rasch und erhält nach 24 Stunden eine grosse Menge der Verbindung unverändert wieder.

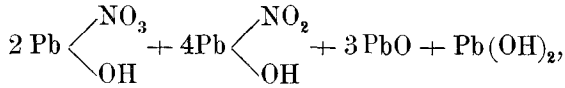
Ich habe öfter den Versuch gemacht, Bleinitratlösung mit einem grossen Überschusse von Blei tagelang zu kochen; doch zersprangen fast immer die Glaskolben schon vor Ablauf von 12 Stunden in Folge des fest am Boden haftenden Bleies; als es einmal glückte, eine Flüssigkeit länger als 24 Stunden zu kochen, zeigte sich allem Anscheine nach nur die Verbindung VIII, von der wir jetzt zu sprechen haben.

VIII.

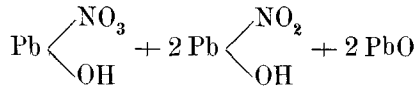
Dieses Salz ist, wie schon erwähnt, bei mindestens vierstündigem Kochen einer Nitratlösung von der Concentration $\bar{1} : 20$ mit 2 Atomen Blei entstanden.

PbO	H ₂ O	N ₂ O ₃	N
86·95	2·86	6·08	3·36
87·03	2·91	6·09	3·37.

Diesem Salze kommt folgende Formel zu:



die ohne Rücksicht auf das Wasser des Bleihydroxydes in



übergeht.

	Mittel	Theorie
N	3·36	3·28
PbO	86·99	87·04
H ₂ O	2·88	2·81
N ₂ O ₅	4·32	4·22
N ₂ O ₃	6·08	5·93
	<hr/> 100·27	<hr/> 100·00.

IX.

Darstellung A ist mit VIE und VIIE gleichzeitig aus einer Lösung hervorgegangen, die im Liter 50 Grm. Pb(NO₃)₂ und 55 Grm. Pb enthält.

B enthält die Zahlen für den umkrystallisirten Theil von A.

Darstellung C ist durch Auflösen von 2 Atomen Blei in einer Lösung von der Concentration 1:35 entstanden.

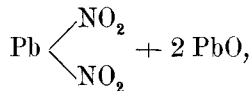
Darstellung D ist in der Weise vorgenommen, dass Bleinitratlösung von der Concentration 1:20 mit etwas mehr als 1³/₄ Atomen Blei bei constantem Volumen gekocht wurde, bis auf den restirenden Bleispähnen die Kryställchen von IX entstanden. Hierauf wurde im Kolben bis auf ²/₃ des ursprünglichen Volumens eingekocht und das reichlich angeschossene Salz umkrystallisirt.

Darst.	PbO	H ₂ O	N ₂ O ₃	N
A	89·43	0·28	10·30	3·98
	89·47		10·37	
B	89·34	0·31	10·39	
C	89·22	0·22	10·31	3·94
	89·45		10·37	
D	89·29	0·31	10·35	3·88.
	89·39		10·38	

Hieraus ergeben sich folgende Mittelzahlen:

Mittel von A, B, C, D	1. Theorie	2. Theorie
N	3·93	3·89
PbO	89·37	89·31
H ₂ O	0·29	0·22
N ₂ O ₃	10·36	10·47
	<u>100·02</u>	<u>100·00</u>

Den Zahlen unter der Rubrik „1. Theorie“ entspricht die von Bromeis herrührende Formel:

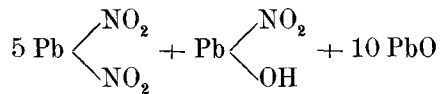


welcher sich jedoch die Zahlen, die Bromeis und ich übereinstimmend gefunden haben, nicht in vollkommen befriedigender Weise anschliessen. Bromeis findet 0·35—0·93% Wasser in dem Salze und rechtfertigt diesen Gehalt an Wasser gegenüber seiner davon freien Formel damit, dass er diese Analysen zu einer Zeit ausgeführt habe, wo er bei der noch geringen Bekanntheit mit der Bunsen'schen Methode keine genaueren Resultate erwarten konnte. Ich habe den Wassergehalt dieses Salzes immer unter Modalitäten gefunden, welche zu beweisen scheinen, dass er dem Salze wesentlich zukommt. Einige der angeführten Daten wurden aus Rosetten erhalten, die sich 12 Stunden lang über Chlorcalcium befanden; andere von zerschlagenen Kryställchen, die tagelang über Schwefelsäure lagen; wieder andere rühren von Proben her, die so fein als möglich gepulvert monatelang

über concentrirter Schwefelsäure trockneten. Auch dieses feinste Pulver decrepitirt beim langsamen Erwärmen ziemlich heftig, wahrscheinlich in Folge plötzlicher Zersetzung einzelner Theilchen.

Die Daten für Bleioxyd wurden desshalb durch Glühen des Salzes im bedeckten Porzellantiegel gewonnen.

Alle diese Erscheinungen drängen zur Annahme, dass IX ein wenig chemisch gebundenes Wasser enthält und dass ihm etwa die Formel



zukommt, welcher die Zahlen der „2. Theorie“, sowie meine Zahlenmittel sehr gut entsprechen. Bromeis sagt, IX könne bei verschiedenen Darstellungen bald von lebhaft feuerrother, bald von grüner Farbe mit hohem Glanze oder aber in allen Übergängen zwischen diesen Farben auftreten, ohne dass man voraussagen könne, welche Farbennuance entstehen werde. Ich kam im Verlaufe dieser Arbeit wohl fünfzigmal in die Lage, Bleilösungen mit Blei unter Bedingungen zu kochen, welche dem Entstehen des grünen Salzes günstig waren, ohne es jemals erhalten zu können. Da alle diese Salze von dem Momente an, wo sie wie IX wasserfreies Bleioxyd enthalten, den röthlichen Farbenton der Glätte aufweisen, so ist es kaum wahrscheinlich, dass auch eine grüne Verbindung darunter auftreten könne. Beim Umkrystallisiren zeigt sich, dass dieses auch in kochendem Wasser ziemlich schwer lösliche Salz sehr langsam auskrystallisirt; nach 24 Stunden zeigen sich meist erst kleine Würzchen, die nach 3 bis 4 Tagen concentrisch strahlige Drüsen von oft 2 Cm. Durchmesser bilden.

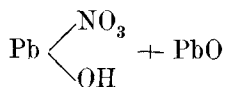
X.

Darstellung A. $1 \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2 : 2\frac{1}{2} \text{ Pb}$, respective auf 20 Grm. Nitrat, 31 Grm. metallisches Blei im Liter Wasser. Nach vierstündigem Kochen ist die Flüssigkeit nur mehr schwach gelb gefärbt und gibt ein Präparat, das nicht selten mit einigen Kryställchen von VIII oder IX vermenget ist; durch einmaliges Umkrystallisiren wird es jedoch völlig rein erhalten.

Darstellung B. 10 Grm. Bleinitrat wurden mit 20 Grm. Blei bei der Concentration 1:100 10 Stunden lang gekocht; das homogene Präparat wurde nicht umkrystallisirt.

Darst.	PbO	H ₂ O	N ₂ O ₃	N
A	90·36	1·60	7·76	2·97
	90·40	1·86	7·79	
B	90·29	1·68	7·76	2·91.
	90·40	1·83	7·76	

Diese Zahlen geben die schon von P é l i g o t aufgestellte und von Bromeis bestätigte Formel:



Mittel von A und B		Theorie
N	2·94	2·84
PbO	90·36	90·47
H ₂ O	1·74	1·82
N ₂ O ₃	7·77	7·71
	<hr/> 99·87	<hr/> 100·00

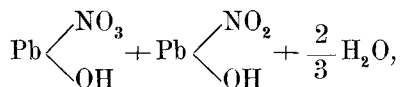
Hiemit sind im Einzelnen die mannigfaltigen Formen erledigt, in welchen die Producte der Einwirkung von Blei auf Bleinitratlösung erhalten wurden. Durch die grosse Zahl identischer Daten, welche theils aus sehr differenten, theils aus denselben Bedingungen hervorgingen, ist dem Einwurfe, dass diese Salze in verschiedenen Fällen oder auch unter denselben Umständen mit schwankender Zusammensetzung entstehen könnten, begegnet.

Die Krystallform ist wegen Kleinheit der Individuen und Mattheit ihrer Oberflächen schwierig festzustellen. So viel aber steht fest, dass die Angabe von Bromeis, nach welcher das System der ganzen Reihe das rhombische ist, auf einem Irrthume beruht.

Die Verbindung IV wurde nämlich von Dr. Becke, welcher die Güte hatte, diese Salze optisch zu untersuchen, unzweifelhaft monoklin gefunden.

Die Löslichkeit in kaltem oder heissem Wasser ist ebenfalls nicht mit Sicherheit zu ermitteln, weil hiebei immer eine geringe partielle Zersetzung in der Weise vor sich geht, dass etwas Bleihydroxyd ausgeschieden wird. In kochendem Wasser sind die einfach basischen Doppelverbindungen leicht und beinahe unzerstört löslich. Die mehrfach basischen sind in heissem Wasser viel schwerer löslich und nur unter partieller mit Ausscheidung von Hydroxyd verbundener Zersetzung. Die überbasischen Verbindungen sind in kaltem Wasser fast gar nicht löslich.

Bromeis führt an, dass die Salze über Schwefelsäure verwittern; ich habe dies bei keinem einzigen bestätigt gefunden. Selbst die Verbindung



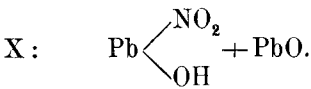
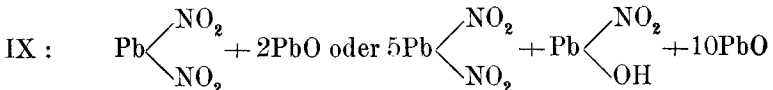
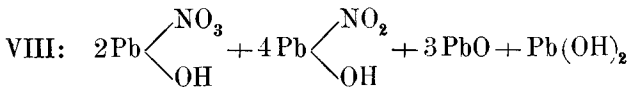
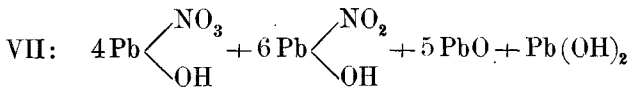
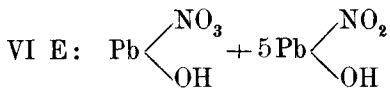
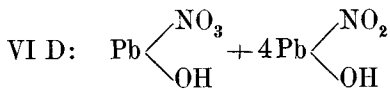
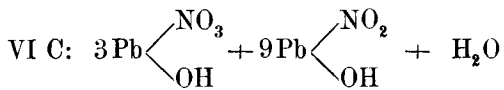
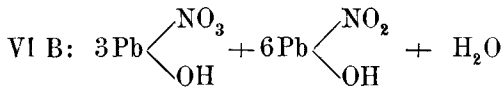
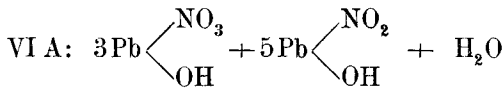
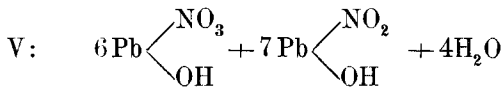
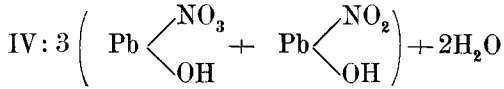
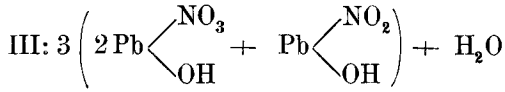
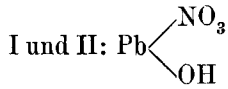
welche also eine nicht unbedeutende Quantität Krystallwasser enthält, kann beliebig lang über Schwefelsäure liegen, ohne einen Wasserverlust zu erleiden.

Man könnte die Frage aufwerfen, ob nicht vielleicht bei noch weitergehenden Variationen der Versuchsbedingungen andere Verbindungen erhalten werden könnten. Was die Temperatur anbelangt, so ist bemerkenswerth, dass schon bei Zimmertemperatur eine Einwirkung erfolgt; nach mehrtägigem Stehen unter fleissigem Umschütteln ist die Lösung gelb gefärbt und scheidet geringe Mengen von basischem Bleinitrat aus; das Blei ist oberflächlich oxydirt und wirkt bald nicht mehr auf die Lösung.

Concentrationsänderungen haben nichts Neues ergeben.

Bezüglich der Dauer der Einwirkung des Bleies ist keine neue Variation von Belang, es sei denn die mir nie gelungene Ausdehnung der Einwirkungsdauer auf mehrere Tage, die nach Bromeis eine neue Verbindung liefert. Somit dürften — Salze der Gruppe VI ausgenommen — kaum neue von den festgestellten wesentlich verschiedene Verbindungen auf diesem Wege zu erreichen sein.

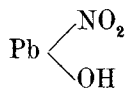
Es folgt eine Übersicht der aufgestellten Formeln, aus der der zunehmende relative Gehalt an Basis und salpetriger Säure mit fortschreitender Einwirkung des Bleies auf die Nitratlösung anschaulich hervorgeht.



I, II und III sind vorher auf diesem Wege nicht dargestellt worden.

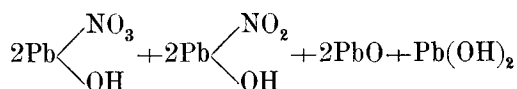
Den folgenden gelben einfach basischen Doppelsalzen ist zwar eine Formel (nämlich IV exclusive Krystallwasser) zugeschrieben worden, die, abgesehen vom Krystallwasser, einem derselben wirklich zukommt; aber gerade dieses Salz (IV) ist aller Wahrscheinlichkeit nach noch nicht ganz rein dargestellt worden, obgleich die Vorschrift zur Darstellung ganz präcise von Pélilot gegeben worden ist. Die Verbindungen, denen man die in Rede stehende Formel zuerkannt hat, müssen, wie eingangs gezeigt wurde, in Wirklichkeit mehr salpetrige Säure enthalten haben als ihr entspricht; es waren die ersten Salze der folgenden Gruppe VI.

Die Verbindung VI D oder VI E ist höchst wahrscheinlich mit dem Bromeis'schen „halbsalpetrigsauren Blei“



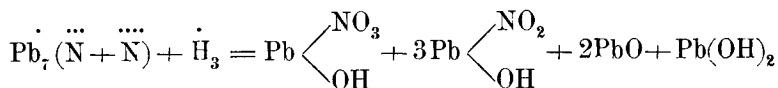
identisch.

VII ist entschieden mit dem Bromeis'schen „zwei siebentel untersalpetersaurem Blei“, das modern geschrieben die Formel



besitzt, identisch; doch enthält es mehr salpetrige Säure, als die Bromeis'sche Formel erfordert.

VIII ist wahrscheinlich mit Bromeis'

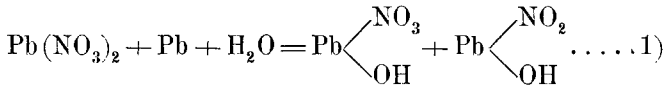


identisch, doch enthält es weniger salpetrige Säure, als dieser Formel zukommt.

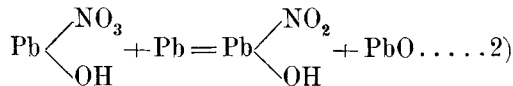
IX ist das wahrscheinlich schon von Berzelius dargestellte Bromeis'sche „dreifach basische salpetrigsaure Bleioxyd“.

X endlich ist das von Pélilot entdeckte Bromeis'sche „vierfach basische salpetrigsaure Bleioxyd“.

Ich will nun daran gehen eine Erklärung des Bildungsprocesses dieser Verbindungen zu versuchen, die, wenn sie auch nicht Anspruch auf völlige Exactheit erheben darf, doch dem Wesen der Sache näher kommen dürfte als die bisher versuchten Erläuterungen des Reactionsverlaufes. Schon Berzelius hat beobachtet, dass, wenn die Einwirkung des Bleies auf die Bleinitratlösung bei Siedehitze vor sich geht, eine Entwicklung von Stickoxyd erfolgt. Péligot und Bromeis bestätigen die von Berzelius gemachte Beobachtung und geben — ohne einen directen Versuch dafür anzuführen — gleichzeitig an, dass eine Gasentwicklung zwischen 60 und 70° nicht erfolge und somit der Process lediglich gemäss der Gleichung:



vor sich gehen müsste. Bei der weiteren Einwirkung werde aus dem vorhandenen basischen Nitrat und dem Blei nach der Gleichung:

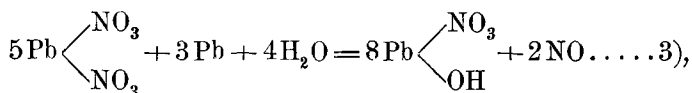


allmählig mehr und mehr Bleioxyd und basisches Nitrit gebildet, welches mit den noch vorhandenen Bestandtheilen zu überbasischen Verbindungen zusammentrete — eine Erklärung, die in dieser Allgemeinheit wohl richtig ist. Bromeis lässt aus dem einfach basischen Salze zuerst jenes überbasische entstehen, das er erst nach tagelanger Einwirkung des Bleies erhielt; aus diesem entwickelt er dann diejenigen, die schon nach kurzem Kochen der Lösung des gelben Salzes mit Blei gebildet sind.

Schon diese Umstände lassen eine Modification der Bromeis'schen Theorie angezeigt erscheinen; am evidentesten geht dies jedoch aus Folgendem hervor.

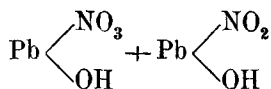
Ich habe den einfachen Versuch von Berzelius bei 100° und 60° C. wiederholt und in beiden Fällen eine gleichmässige Entwicklung von Stickoxyd gefunden. Hiezu kommt folgende Thatsache: Im Anfange des Einwirkungsprocesses scheidet sich

nitritfreies basisches Nitrat aus. Diese zwei Beobachtungen führen mit Nothwendigkeit zur Reaction:

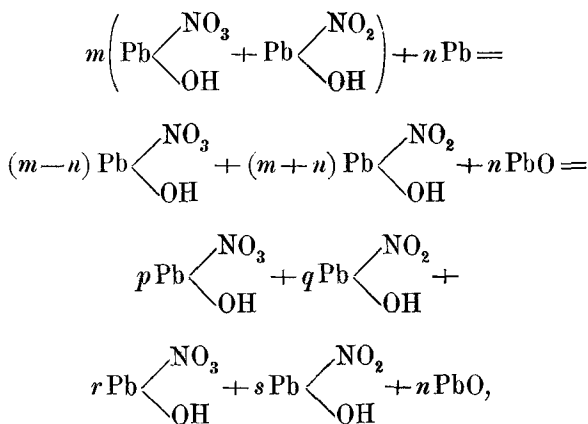


die also von Anfang an neben 1) Giltigkeit haben muss. Auch die Bildung von III kann nur unter Zuhilfenahme von 3) erklärt werden.

Die während der Phasen 2, 3, 4 und 5 vor sich gehende gleichzeitige Bildung von einfach basischen Doppelsalzen mit stufenweise zunehmendem Nitritgehalte und von mehrfach basischen Verbindungen aus m Moleculen des Complexes:

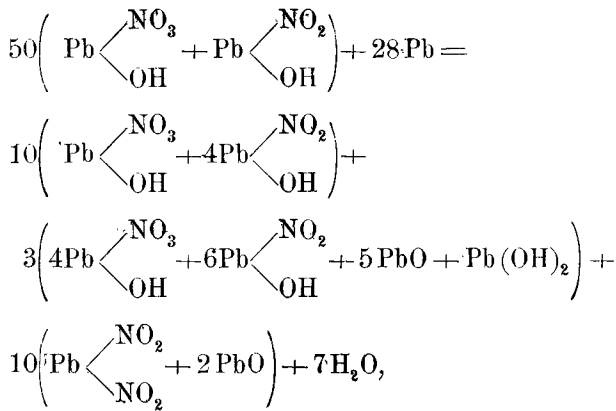


und n Moleculen Blei drückt sich in folgender allgemeinen Gleichung aus:



worin also die vorletzte Zeile ein einfach basisches und die letzte ein überbasisches Salz repräsentirt; p , q , r , s sind natürlich beliebig, aber es muss $p + r = m - n$ und $q + s = m + n$ sein und n kleiner oder höchstens gleich m .

Es lassen sich in allen speciellen Fällen befriedigende Gleichungen aufstellen, z. B.:

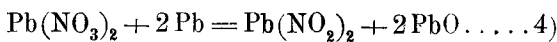


welche Gleichung den complicirten Process der vierten Phase, wo die hier abgeleiteten Producte VI D, VII und IX gleichzeitig entstehen, in befriedigender Weise erklärt.[†]

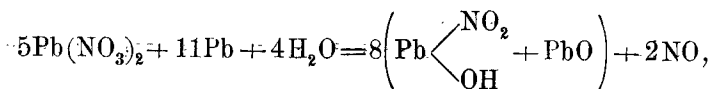
Ähnlich lässt sich die in die fünfte Phase fallende Bildung von VIII erklären.

Auch VII kann glatt in VIII übergehen.

Der Beginn der sechsten Phase ist dadurch charakterisirt, dass zwei Atome Blei bei der Concentration 1 : 50 gelöst worden sind. Dies würde zur Gleichung

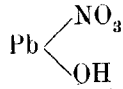


führen, welche den thatsächlichen Verhältnissen nicht vollkommen entspricht, indem hier bereits ein Gemenge von IX mit dem basischen Salze X resultirt. Dieser Umstand erklärt sich gleichfalls durch das Stattfinden der Reaction 3), aus welcher bei gleichen Bleimengen stärker basisches Nitrit hervorgeht, als aus 4). Da nachgewiesen wurde, dass 5 Molecüle $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ im äussersten Falle 11 Atome Pb aufzuzehren vermögen und hiebei lediglich das Salz X entsteht, so erhalten wir dafür die Bildungsgleichung:

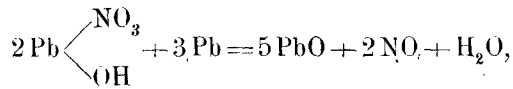


[†] Eine Gleichung, in der die zweite möglicherweise der Verbindung IX zukommende Formel auftritt, wäre eben so leicht hinzuschreiben.

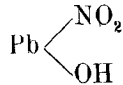
mit welcher noch die zwischen Anfangs- und Endzustand obwaltenden Verhältnisse zu vereinbaren sind. Dies ist leicht durchzuführen, wenn man annimmt, dass das nach 1) und 3) gebildete



zum Theile nach 2) zersetzt wurde (also X bildete), zum anderen Theile aber durch den Process:



welcher eine Fortsetzung der Reaction 3) darstellt, in Bleioxyd und mit dem noch vorhandenen basischen Nitrit in die Verbindung X übergegangen ist. Ein Zerfall von



in ähnliche Producte, worunter vielleicht auch Stickoxydul auftreten könnte, ist gleichfalls mit der Erklärung des Bildungsprocesses von X vereinbar.

Die endgiltige Entscheidung darüber, welche dieser möglichen Auffassungen der Wirklichkeit entspricht, ist erst von der näheren Untersuchung der bei diesen Vorgängen auftretenden gasförmigen Producte zu erwarten.