Über die Konstitution einiger Plumbate.

Von

I. BELLUCCI und N. PARRAVANO.

Die von einem von uns über die Platinat¹ und von beiden über die Stannat² ausgeführten Untersuchungen haben zum erstenmal die Existenz komplexer Oxysalze vom Typus $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{X}_2'$ und $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{X}_2'$ ins klare gestellt, welche durch enge genetische Beziehungen mit den entsprechenden Chlorsalzen $[\text{PtCl}^6]\text{X}_2'$ und $[\text{SnCl}^6]\text{X}_2'$ in Verbindung stehen. Die auf unsere Bitte von Dr. ZAMBONINI gütigst unternommenen kristallographischen Messungen haben erwiesen, daß zwischen den rhomboedrischen Formen beider Salze $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ und $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ Isomorphismus besteht.

Die Existenz dieser Oxyplatinate und Oxystannate hat uns veranlaßt, analoge Untersuchungen auf die Plumbate vom Typus des sogenannten Kalium-Metaplumbats $\text{PbO}^3\text{K}^2, 3\text{H}_2\text{O}$ auszudehnen; da es nicht unwahrscheinlich schien, daß dem letzteren, wegen der zwischen den Verbindungen von Sn^{IV} und Pb^{IV} herrschenden Analogie, vielmehr die Konstitution $[\text{Pb}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ zukomme. Dies will auch in diesem Falle soviel sagen, daß, dementsprechend, was wir schon für die Stannate vom Typus $\text{SnO}^3\text{X}_2', 3\text{H}_2\text{O}$ nachgewiesen hatten, die 3 Molekeln Wasser nicht als Kristallisation aufzufassen sind, sondern einen integrierenden Bestandteil der Konstitution des Plumbates bilden. Andererseits machten die bisher in Hinsicht des Plumbates $\text{PbO}^3\text{K}^2, 3\text{H}_2\text{O}$ vorliegenden kristallographischen Kenntnisse die von uns gegebene Erklärung unsicher. In der Tat war das Kristallsystem, dem dieses Salz angehört, noch nicht genau bestimmt, da FREMY es für rhomboedrisch hielt, während SEIDEL

¹ BELLUCCI, *Z. anorg. Chem.* 44 (1905), 168.

² BELLUCCI und PARRAVANO, *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 142.

dasselbe als in Formen des dimetrischen Systems kristallisiert beschrieben hat. Diese Ungewissheit, die dem Nachweise der Konstitution des Plumbats nach der Formel $[\text{Pb}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ seinen Wert geraubt hätte, riet uns an, das kristallographische Studium dieses Salzes wieder aufzunehmen. Nach langen Versuchen ist es uns gelungen, ein vortreffliches Material für diese Untersuchung zu gewinnen. Dr. ZAMBONINI, dem wir dieses Material für das kristallographische Studium übergeben haben, war so freundlich, uns die Resultate seiner Messungen mitzuteilen, aus denen unzweifelhaft hervorgeht, daß auch das Kaliumplumbat in den Formen des rhomboedrischen Systems kristallisiert und in engen isomorphen Beziehungen zu dem Platinate $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ und dem Stannate $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ steht. Mit den kristallographischen Messungen, auf Grund deren sich dieser Isomorphismus feststellen läßt, beschäftigen wir uns eingehend anderen Ortes.

Das gewonnene Resultat besitzt ein gewisses Interesse, da es die neue Erklärung nach der Formel $[\text{Pb}(\text{OH})^6]\text{X}_2'$ bestätigt, die wir nach den chemischen Versuchen, zu denen wir jetzt übergehen, den in Betracht gezogenen Plumbaten geben möchten.

Experimenteller Teil.

Im Gegensatz zu den Stannaten und noch mehr zu den Platinaten sind von den Plumbaten verschiedene Typen bekannt. Wir behandeln hier nur die auf den Typus $\text{PbO}^3\text{X}_2'$, $3\text{H}^3\text{O}$ bezüglichen Plumbate und werden besonders bei dem am meisten charakteristischen und beständigen Kaliumsalz verweilen.

Dieses Salz ist zuerst von FREMY¹ 1844 dargestellt worden. Er schmolz Bleibioxyd mit Kaliüberschuß, löste die geschmolzene Masse in etwas Wasser auf und verdampfte im Vakuum. FREMY teilte demselben die Formel $\text{PbO}^3\text{K}^2.3\text{H}^3\text{O}$ zu.

Später (1879) stellte SEIDEL² es aufs neue dar, und zwar nach derselben Methode und bestätigte FREMYS Formel.

Mit Hilfe der wenig bestimmten Angaben dieser Verff. ist es nicht möglich, das Salz leicht herzustellen. Wir haben zahlreiche Versuche ausführen müssen, um die Bedingungen festzustellen, unter denen seine Darstellung ohne Schwierigkeit gelingt. Wir sind nämlich in folgender Weise vorgegangen. Zu 100 g Kaliumhydrat setzten

¹ *Ann. chim. phys.* [3] 12, 488.

² *Journ. prakt. Chem.* 20, 200.

wir in einer Silberschale 20—30 g Wasser hinzu und begannen zu erhitzen; während die Auflösung des Kalis erfolgte, fügten wir zu der ununterbrochen geschüttelten Masse kleine Portionen eines wässerigen Breies von Bleibioxyd hinzu. Die Erhitzung wurde mit einem einfachen Bunsenbrenner ausgeführt, indem wir dafür Sorge trugen, daß die Temperatur nicht zu sehr anstieg. Mit dem allmählichen Zusatz von PbO^2 sättigt sich die geschmolzene Flüssigkeit mit dem Kaliumplumbat, das sich am Boden der Schale als mikrokristallinisches, etwas schmutzig weißes Pulver niederschlägt. Sobald PbO^2 sich nicht mehr lösen will, unterbricht man den Zusatz. Dann nimmt man die Schmelze mit ein wenig Wasser auf und filtriert. Das Filtrat kristallisiert im Vakuum über Schwefelsäure, nachdem es mit kleinen Kaliumstannat- oder Platinatkristallen besäet ist. So erhält man binnen kurzem eine gute Ausbeute von wohl kristallisiertem Kaliumplumbat. Falls man bei der Darstellung mit der Temperatur zu hoch geht oder die erwähnten Alkalikonzentrationen nicht beobachtet, so geht ein Teil von PbO^2 in PbO über, welches seinerseits sich im Kaliumhydrat auflöst, das mit dem schon gebildeten Kaliumplumbat Bleiplumbat in Form eines amorphen, unlöslichen, orange-gelben Pulvers gibt. In Anbetracht der äußerst starken Konzentration des Alkali erfolgt die Bildung dieses Niederschlages nicht unmittelbar. So kann es vorkommen, daß man bei Vernachlässigung der geeigneten Darstellungsbedingungen statt der Kristallisation des Kaliumplumbates die Bildung, sei es ausschließlich von Bleiplumbat, sei es von diesem mit dem alkalischen Salz vermischt, erhält.

Das auf diese Weise in kleinen, farblosen, glänzenden Kristallen gewonnene Kaliumplumbat wurde von uns aufgenommen, dann und wann schnell mit absolutem Alkohol gewaschen und zwischen Papier gut ausgedrückt. Wir bewahrten es im Exsikkator über Kali auf, um so weit als möglich seine Zersetzung bei Berührung mit dem atmosphärischen Kohlendioxyd zu verhindern. In Wasser unterliegt dieses Salz einer unmittelbaren Hydrolyse: zuerst scheidet sich Bleisäure ab, die sich in der Folge wieder kolloidal auflöst.¹

I. 0.5432 g Substanz, 0.4208 g PbSO_4 , 0.2516 g K_2SO_4 .

II. 0.5318 g Substanz, 0.4138 g PbSO_4 , 0.2449 g K_2SO_4 .

¹ BELLUCCI und PARRAVANO, *Rendic. Società Chimica di Roma*, Anno 2^o, (1904), p. 177.

	Gefunden:		Von FREMY gefunden	Berechnet für $\text{PbO}^6\text{K}^2.3\text{H}^2\text{O}$
	I	II		
Pb	52.91	53.15	52.57	53.43
K	20.80	20.68	20.67	20.22
H ₂ O	—	—	14.40	13.96

Unseren Analysen haben wir die von FREMY gefundenen Prozentsätze an die Seite gestellt, aus denen hervorgeht, daß es diesem gelungen ist, daß Wasser im Salze genau zu dosieren. Jedoch können wir den Prozenten Wasser keinen Wert beimessen, aus den Gründen, die wir angeben werden.

Das in einem indifferenten Gas lange Zeit hindurch bei 100° gehaltene Kaliumplumbat erleidet keinen wesentlichen Gewichtsverlust (0.9423 g Substanz, 0.0031 g = 0.32 %). Erhöht man die Temperatur, so beginnt es Wasser zu verlieren, aber zu gleicher Zeit geht seine Molekel zugrunde unter Abscheidung von Kali und PbO^2 , welches nachher in PbO übergeht. Glüht man das Salz immer in indifferentem Gas, so schwankt das Maximum der Verluste, das sich uns ergeben hat, zwischen 13.65 und 14.26 %. Diese Zahlen würden, wie man sieht, eine gewisse Übereinstimmung mit den von FREMY gefundenen Prozenten Wasser und den für $3\text{H}^2\text{O}$ berechneten erweisen. In der Tat tritt in diesem Rückstand, wenn man ihn mit Salpetersäure aufnimmt, die Gegenwart von PbO^2 durchaus nicht hervor; er zeigt die gelbe Farbe des Bleioxydul und teilt dem Alkohol die durch das Kaliumhydrat hervorgerufene alkalische Reaktion mit. Folglich ist dieser Rückstand nichts anderes als ein Gemisch von Bleioxyd und Kali und die Zerstörung des Plumbates durch die Hitze wird durch folgendes Schema ausgedrückt:

Glüht man das Plumbat nach unserer Gleichung in indifferentem Gas, so müßte sich ein $2\text{H}^2\text{O} + \text{O}$ entsprechender Gewichtsverlust ergeben. In der Tat läßt sich in diesem Falle ein Verlust von 13.43 % berechnen, der, zieht man die Schwierigkeiten des Experimentes in Betracht, mit dem von uns gefundenen (13.65, 14.26 %) ungefähr übereinstimmt.

Das Verhalten des Kaliumplumbates unter Einwirkung der Hitze ist also demjenigen des Stannates $\text{Sn}(\text{OH})^6\text{K}^2$ und des Platينات $\text{Pt}(\text{OH})^6\text{K}^2$ völlig analog. Es muß hier auch darauf hingewiesen werden, daß FREMY bei dem Stannat $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{K}_2$ durch übertriebene

Einwirkung der Hitze nicht imstande gewesen ist, einen $3\text{H}_2\text{O}$ entsprechenden Gewichtsverlust zu erhalten, was von uns (loc. cit.) hinlänglich erklärt worden ist. Im Falle des Plumbates $[\text{Pb}(\text{OH})^6]\text{K}_2$, dagegen würde er Daten gefunden haben, die mit den für $3\text{H}_2\text{O}$ berechneten in Einklang stehen, ohne jedoch der Zerstörung, der das Salz unterliegt und folglich des Sauerstoffverlustes von Seiten des PbO^2 Rechnung zu tragen, eines Verlustes von Sauerstoff, der im Falle von SnO^2 bei der identischen Zerstörung des Stannates nicht stattfindet. Dies erklärt zur Genüge, weshalb FREMY das Wasser im Plumbat, aber nicht im Falle des Kalium-Stannat als Gewichtsverlust dosieren zu können geglaubt hat.

Gerade aus diesem Verhalten des Kaliumplumbates unter der Einwirkung der Hitze leiten wir den ersten Beweis zugunsten der Konstitutionsformel $[\text{Pb}(\text{OH})^6]\text{K}_2$ ab, die wir diesem Salze beilegen.

Bei den Platinaten und Stannaten haben wir uns auch mit dem Natriumsalze beschäftigt. Mit Anwendung derselben Darstellungsmethode des Kaliumplumbates erhält man eine Lösung von Natriumplumbat, die, im Vakuum über Schwefelsäure nur bei Gegenwart einiger Kristalle von Kalium-Stannat (die darin wachsen) eine sehr schwache Tendenz zeigt, sich als fein kristallisches Pulver niederzuschlagen, jedoch mit einer keineswegs hinreichenden Ausbeute, um Analysen zu erlauben. Denselben Schwierigkeiten begegnete auch SEIDEL (loc. cit.) bei ähnlichen Versuchen.¹

¹ HÖHNEL, *Archiv für Pharm.* 232, 233, gibt an, daß er ein Natriumplumbat ($\text{PbO}_3\text{Na}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dargestellt hat, indem er einen Brei von PbO mit Natriumperoxyd oxydierte und die Masse mit Alkohol von verschiedener Konzentration extrahierte. Wir haben die Darstellung HÖHNELS wiederholt und haben feststellen können, daß es nicht gelingt, das Salz vollständig zu reinigen, ohne seiner Hydrolyse entgegenzugehen. Wir setzen HÖHNELS analytische Daten hierher:

	Gefunden:		Berechnet für	
	I	II	$\text{PbO}_3\text{Na}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{PbO}_3\text{Na}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Pb	55.43	54.20	55.50	58.27
Na	14.07	14.21	12.33	12.98

Man sieht, daß die von HÖHNEL gefundenen Prozente sich in Betreff des Bleis der Formel $[\text{PbO}_3\text{Na}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ annähern, aber in Hinsicht des Natriums ihr sehr fern bleiben, was beweist, daß das Salz noch mit Alkali verunreinigt war, wodurch natürlich die Ergebnisse für das Blei heruntergesetzt sind. Bedenkt man ferner, daß das Wasser von HÖHNEL aus der Differenz berechnet ist, so kann man die von ihm festgestellte Formel $\text{PbO}_3\text{Na}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ keineswegs für sicher halten. Alles führt zu der Annahme, daß, falls es so nicht gelänge, ein analysierbares Produkt zu gewinnen, dasselbe mit dem von uns behandelten Plumbattypus zusammenfallen würde.

Ein anderes wichtiges Merkmal zum Erweis der Formel $[\text{Pb}(\text{OH})_6]\text{K}_2$ bestand in der Zusammensetzung der aus demselben abzuleitenden metallischen Salze.

Bei der tiefgehenden Hydrolyse, der das Kaliumplumbat in wässriger Lösung unterliegt, war es notwendig, dasselbe in stark alkalischer Lösung zu halten, und die Doppelumsetzungen waren nur bei den Lösungen der metallischen Oxyde möglich, die im Überschufs des alkalischen Hydrats löslich sind. Von den verschiedenen Niederschlägen, die man unter diesen ausnahmsweisen Bedingungen mit den metallischen Lösungen erhalten kann, ist derjenige von Pb'' der einzige, den wir der Analyse haben unterziehen können.

Bleisalz, $[\text{Pb}(\text{OH})_6]\text{Pb}$.

FREMY (l. c.) mischte eine alkalische Lösung von Kaliumplumbat mit einer alkalischen Lösung von PbO und erhielt einen gelben Niederschlag, den er irrtümlich als Mennigehydrat ansah, ohne jedoch irgend eine Analyse oder Formel desselben zu geben. SEIDEL (l. c.) stellte diese Verbindung unter denselben Bedingungen aufs Neue dar und überzeugte sich davon, daß es sich um ein Hydrat von Pb^2O^3 und nicht von Pb^3O^4 handelte. Er legte ihr daher die Formel $\text{Pb}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bei, indem er sie als Bleisalz $\text{PbO}_3\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ der Metableisäure PbO^3H^2 betrachtete.

Wir haben diese Verbindung wieder dargestellt. Zu einer frisch dargestellten und zur Vermeidung der Hydrolyse durch Kaliumhydrat alkalisch gemachten Kaliumplumbatlösung wurde eine Lösung von PbO in Kali hinzugefügt, indem wir das Ganze in einem geschlossenen Gefäße stehen ließen. Je nach der Konzentration geht die Fällung des Bleiplumbats mehr oder weniger schnell vor sich; bei den konzentrierten Lösungen erfolgt die Fällung mit der Zeit, bei den verdünnten unmittelbar.

Der Niederschlag ist amorph und von orangegelber Farbe. Nachdem er aufgenommen und gewaschen war, wurde er über Schwefelsäure getrocknet. Es war karbonatfrei:

- I. 0.3821 g Substanz, 0.3079 g PbO .
- II. 0.4789 g Substanz, 0.2056 g PbO , 0.2831 g PbSO_4 .
- III. 0.6265 g Substanz, 14.8 ccm di O (764.2 mm; 17.9°).
- IV. 0.5127 g Substanz, 0.0514 g H_2O .

	Gefunden:				Berechnet für
	I	II	III	IV	$\text{Pb(OH)}_6\text{Pb}$
Pb (gesammt)	80.59	—	—	—	80.22
Pb^{IV}	—	39.82	—	—	40.11
Pb^{II}	—	40.38	—	—	40.11
O	—	—	3.18	—	3.10
H_2O	—	—	—	10.03	10.48

Das Bleisalz entspricht also der Formel $[\text{Pb(OH)}_6]\text{Pb}$. Der Wirkung der Hitze ausgesetzt, verliert dieses Salz bei 170° nur 3.62% H_2O und bei weiterer Erhöhung der Temperatur gelangt man dazu, alle 3 Molekeln Wasser zu entfernen. Es ist nicht sicher, das Wasser in diesem Salze, wie es SEIDEL (l. c.) getan hat, durch Glühen an der Luft, folglich nur nach dem Gewichtsverlust, zu dosieren, weil wir, obwohl SEIDEL behauptet, daß das rot gefärbte Salz keinen Sauerstoff entwickelt, dagegen haben feststellen können, daß bei derselben Temperatur, bei der die letzten Portionen Wasser verschwinden, schon kleine Mengen Sauerstoff zu entweichen beginnen, und daß beim Rotglühen das Salz völlig in PbO verwandelt ist.

Es ist uns nicht möglich gewesen, andere unlösliche Plumbate durch doppelten Umsatz aus dem Kaliumsalze zu erhalten, die sich in einem für die Analyse völlig ausreichenden Zustande der Reinheit befanden. Die alkalische Lösung des Kaliumplumbats gibt, mit einer Lösung von Thallonitrat behandelt, einen kastanienbraunen Niederschlag, der jedoch während der Waschungen der Hydrolyse verfällt. Trotzdem haben wir ihn gesammelt und über Schwefelsäure getrocknet. Verschiedene Darstellungen beweisen, daß derselbe immer Wasser enthält, das er nur in ganz geringen Mengen bei 100° verliert und daß es durch Erhitzung verdampft, sobald das Thallium anfängt, sich reichlich zu verflüchtigen. Die mit diesem Salze angestellten Analysen stimmten nicht völlig untereinander überein und ergaben einen Bleigehalt, der über den nach der Formel $\text{Pb(OH)}_6\text{Pb}$ berechneten hinausgeht, offenbar infolge der erwähnten Hydrolyse.

Es finden sich in der Literatur andere unlösliche Plumbate $\text{PbO}_3\text{X}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ beschrieben. So die von GRÜTZNER und HÖHNEL¹ dargestellten Metaplumbate von Zink, Mangan, Silber und Kupfer, die gewonnen wurden, indem sie mehrere Stunden lang einen Brei von Calcium-Metaplumbat mit den Lösungen der entsprechenden

¹ *Archiv der Pharmacie* 233, 512; 234, 397.

metallischen Acetate und Nitrate digerierten. Natürlich lag es uns nicht ob, diese Salze in Betracht zu ziehen, weil sie nicht unter solchen Bedingungen dargestellt wurden, die uns erlauben würden, daraus Schlüsse zum Zweck unserer Arbeit zu ziehen, selbst wenn sie (was fast unmöglich ist) mit der oben angedeuteten Darstellungsmethode in einem analysierbaren Zustande hätten erhalten werden können. Jedenfalls ist es nützlich zu bemerken, daß alle diese Salze, wie sie sich beschrieben finden, mehr oder weniger grofse Mengen Wasser enthalten, welches bei einigen derselben eine außerordentliche Widerstandskraft gegen die Hitze zeigt.¹

Wenn die soeben erwähnten Plumbate nicht aus Kaliumplumbat durch doppelten Umsatz nach den Alkalitätsbedingungen, unter denen zu verfahren ist, dargestellt werden konnten, so beweist doch jedenfalls die Möglichkeit, unter solchen Bedingungen ein Bleisalz $[\text{Pb}(\text{OH})_6]\text{Pb}$ zu erhalten, daß in den Plumbatlösungen das Anion $[\text{Pb}(\text{OH})_6]''$ vorhanden ist.

Im Falle der Platinate $\text{Pt}(\text{OH})_6\text{X}_2'$ ist gezeigt worden, daß man mit einer Säure die entsprechende Säure $\text{Pt}(\text{OH})_6\text{H}_2$, die hinreichend beständig an der Luft ist, in Freiheit setzen kann; im Falle der Stannate wird dagegen eine Stannisäure in Freiheit gesetzt, die auch unter den geringsten Bedingungen der Austrocknung nie den $\text{Sn}(\text{OH})_4$ entsprechenden Hydratationsgrad überschreitet; daß endlich im Falle der Plumbate $\text{Pb}(\text{OH})_6\text{X}_2'$ die weit geringere Beständigkeit dieser Salze im Vergleich zu den vorhergehenden sich uns auch in der geringeren Beständigkeit des Hydratationsgrades der von ihnen herstammenden Bleisäure offenbart.

Wir haben in der Tat zu einer stark mit Eis abgekühlten Lösung von Kaliumplumbat verdünnte und gleichfalls abgekühlte Essigsäure bis zum Eintritt der neutralen Reaktion hinzugefügt. Man erhält so zunächst einen flockigen Niederschlag von einer klareren Farbe als Eisenhydrat, der jedoch später nach und nach braun wird. Auf dem Filter gesammelt und an der Luft getrocknet, nimmt er die dunkle Kastanienfärbung des Bleibioxyds an, und die mit diesem nur an der Luft getrockneten Körper angestellten Analysen haben uns gezeigt, daß er mit der Zeit in die anhydrische Form PbO^2 übergeht. Unzweifelhaft ist es zu erwarten, daß der

¹ GRÜTZNER und HÜHNEL, *Archiv der Pharmacie* **233**, 516. — KASSNER, *Archiv der Pharmacie* **237**, 409.

Veränderung der Farbe auch die Abnahme und das Verschwinden des Grades der an Veränderungen von Eigenschaften gebundenen Hydratation entspreche. Und wirklich, während sich die sogleich nach den oben angegebenen Bedingungen niedergeschlagene Bleisäure in den Lösungen von Alkalihydrat äusserst leicht auflöst, sobald sie aufgenommen und ihre Färbung dunkler geworden ist, nimmt der Widerstand gegen das Alkali immer mehr zu, bis man, bei dem anhydriſchen PbO^2 angelangt, zur Schmelzung greifen muſs. Wir haben also diese fortschreitende Verminderung des Hydratationsgrades der Säuren gegenüber der abnehmenden Beständigkeit der entsprechenden Oxyſalze.

Die Abnahme der Beständigkeit dieser Oxyſalze geht übrigens parallel mit derjenigen der betreffenden Chlorsalze. Während nämlich die Chlorplatinsäure PtCl_6H_2 beſtändig iſt und man aus ihren Salzen durch doppelten Umsatz unlösliche Chlorplatinate gewinnen kann, geht die Chlorſtanniſäure (SnCl_6H_2), wie wir haben erweiſen können, auch an der Luft in SnCl_4 über, und die Chlorſtannate befinden ſich in wäſſeriger Löſung molekular und hydrolytiſch geſpalten, folglich in der Unmöglichkeit, doppelte Umsätze zu machen; die Chlorbleiſäure endlich iſt nur in der Form ihrer Salze, der Chlorplumbate, bekannt, die mit Waſſer einer unmittelbaren und vollſtändigen Zerſetzung ausgeſetzt ſind. Wir wollen jedoch hervorheben, daſs auch im Falle von Pb^{IV} wie in denen von Pt^{IV} und Sn^{IV} ſich eine gröſſere Beſtändigkeit der hydroxylhaltigen gegenüber derjenigen der chlorhaltigen Komplexe, nämlich der von $[\text{Pb}(\text{OH})_6]''$ ergibt, welche uns jedoch einen doppelten Umsatz erlaubt hat, im Gegenſatz zu dem ſehr unbeſtändigen von $[\text{PbCl}_6]''$.

Dieſer ſoeben von uns angeſtellte Vergleich zwiſchen metalliſchen Verbindungen wie Pt^{IV} , Sn^{IV} und Pb^{IV} möchte gewagt ſcheinen; aber man muſs in Betracht ziehen, daſs wir uns deſſelben nur für Verbindungen von entſchiedenem Isomorphismus bedienen, welcher ſich in einer groſſen Analogie ihres Verhaltens und in der vollkommenen Identität ihrer chemiſchen Konſtitution ausprägt.

Den von uns in dieſer Mitteilung unterſuchten Plumbaten gehört demnach die Formel $\text{Pb}(\text{OH})_6\text{X}_2$ an. Während man im Falle der Platinate wohl behaupten kann, daſs ſie lediglich durch den

Typus $\text{Pt}(\text{OH})_6\text{X}_2'$ vertreten werden, und bei den Stannaten (Typus α) neben dem Typus $\text{Sn}(\text{OH})_6\text{K}^2$ keine anderen als die bisher nur auf trockenem Wege erhaltenen Stannate $\text{SnO}^3\text{X}''$ zum Vorschein kommen, haben wir im Falle der Plumbate an der Seite des Typus $\text{Pb}(\text{OH})_6\text{X}_2'$ zwei weitere Grundtypen $\text{Pb}(\text{OX})_4$ und $\text{PbO}_3\text{X}_2'$.

Alles zusammengefaßt, besitzen wir also für die drei in Betracht gezogenen Metalle drei Salztypen:

1. $[\text{Me}(\text{OH})_6]\text{X}_2'$; 2. $\text{Me}(\text{OX})_4$; 3. $\text{MeO}(\text{OX})_2$,

die man als entweder aus dem Orthohydrate $\text{Me}(\text{OH})_4$ oder aus dem Metahydrate $\text{MeO}(\text{OH})_2$ abgeleitet ansehen kann:

1. $\text{Me}(\text{OH})_4 + 2\text{XOH} = [\text{Me}(\text{OH})_6]\text{X}_2'$,
2. $\text{Me}(\text{OH})_4 + 2\text{XOH} = \text{Me}(\text{OX})_4 + 2\text{H}_2\text{O}$,
3. $\text{MeO}(\text{OH})_2 + 2\text{XOH} = \text{MeO}(\text{OX})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$,

jedoch handelt es sich im ersten Falle um Addition und Bildung eines komplexen hydroxylhaltigen Salzes, im zweiten und dritten um Substitution.

In dieser Reihe dreier sehr verschiedener Salztypen kann man, soweit bis jetzt unsere Kenntnisse reichen, nicht vom Typus 1 zum Typus 2 übergehen; in vielen Fällen dagegen ist dies vom Typus 1 zum Typus 3 möglich.

Binnen kurzem werden wir die Ergebnisse anderer von uns ausgeführter Untersuchungen allgemeineren Charakters veröffentlichen, die wir in bezug auf diesen neuen Typus von Oxyalzen $[\text{Me}(\text{OH})_6]\text{X}_2'$ unternommen haben, um die unbestrittene Existenz desselben immer mehr hervorzuheben. Zugleich halten wir es für zweckmäßig, bekannt zu machen, daß es einen Plumbattypus $\text{Pb}(\text{OH})_6\text{X}_2'$ gibt, welcher dem früher von uns für die Stannate $\text{Sn}(\text{OH})_6\text{X}_2'$ und Platinat $\text{Pt}(\text{OH})_6\text{X}_2'$ nachgewiesenen analog ist.

Roma, Istituto di Chimica generale della R. Università.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Mai 1906.