identisch mit dem aus dem Harne direkt gewonnenen Kreatinin anzusehen sein.

Pikrinsau' res Kreatinin.

(Pommerehne.)

Da die Platin- und Goldsalze der verschiedenen Kreatinine zwar im Wesentlichen ein durchaus gleiches Verhalten zeigten, indessen der Schmelzpunkt derselben kein ganz scharfer war, so stellte ich von den Kreatininen verschiedenen Ursprungs noch ein anderes Salz, das Pikrat, dar, welches einen scharfen Schmelzpunkt besitzt, um zu sehen, ob etwa hier irgendwelche Verschiedenheiten obwalteten. Ich löste zur Darstellung dieser Pikrate, unter gelindem Erwärmen, die freie Base der verschiedenen Kreatinine in wenig Wasser auf und versetzte diese Lösung mit Pikrinsäure in geringem Ueberschuß. Beim Erkalten der Lösung schied sich das Pikrat in schönen, gelben, nadelförmigen Krystallen ab.

Die Krystalle der verschiedenen Kreatinine, sowohl des naturellen, wie auch des aus dem Fleischkreatin, dem synthetischen Kreatin und dem Harnkreatin dargestellten Kreatinins, zeigten nun sowohl in der Form, sowie in der Art der Abscheidung, der Farbe und der Löslichkeit durchaus keine Unterschiede. In Wasser waren dieselben, namentlich beim Erwärmen, verhältnismäßig leicht löslich. Nach dem Trocknen bei 100° bestimmte ich den Schmelzpunkt derselben und fand:

beim naturellen Kreatinin	1. 212°.
	2. 211°.
beim Kreatinin aus Fleisch-Kreatin	1. 212°.
	2. 213°.
beim Kreatinin aus synth. Kreatin	1. 214°.
	2. 213°.
beim Kreatinin aus Harn-Kreatin	1. 213°.
	2. 213°.

Es ist also auch der Schmelzpunkt des Pikrats der verschiedenen Kreatinine der gleiche und dürfte daher dieses Verhalten als ein weiterer Beweis für die Identität der Kreatinine verschiedenen Ursprungs anzusehen sein.

Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Breslau.

Zur Kenntniss der Metaplumbate.

M. Hoehnel.

(Eingegangen am 8. 5. 1896.)

Von den Salzen der Metableisäure ist das von Fremy entdeckte Kaliumsalz $\text{PbO}_3 \text{K}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, schon längere Zeit bekannt, im übrigen war die Kenntniss der Salze dieser Säure bis vor kurzem sehr lückenhaft. Vor einiger Zeit berichtete ich in dieser Zeitschrift¹⁾

¹⁾ Diese Zeitschrift 1894, 222 Bd. 3. H.

über eine einfache Reindarstellung des nicht sehr beständigen Natriummetaplumbates $\text{PbO}_3 \text{Na}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ aus Bleioxyd mittels Natriumsuperoxyd. Ich zeigte ferner, daß dieses neutrale Salz durch Behandeln mit Wasser in saures Natriummetaplumbat $\text{PbO}_3 \text{HNa} + 3\text{H}_2\text{O}$ überginge. Später gelang es mir in Gemeinschaft mit Dr. Grützner,²⁾ das Calciummetaplumbat $\text{PbO}_3 \text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$ durch Einwirkung von Natronlauge oder schneller Natriumsuperoxyd auf Calciumorthoplumbat darzustellen. Das bisher unbekannte Calciumsalz unterschied sich von dem genannten Kalium- und Natriumsalz sehr vorteilhaft durch seine Beständigkeit. Werden letztgenannte Salze schon durch andauerndes Behandeln mit Wasser in ihre Komponenten, Bleisuperoxyd und Alkali, zerlegt, so erleidet das Calciumsalz selbst durch heißes Wasser keine Veränderung. Durch Wechselwirkung von Calciummetaplumbat mit Silbernitratlösung, konnten wir das schwarze Silbermetaplumbat $\text{PbO}_3 \text{Ag}_2$ erhalten. Von dem Calciummetaplumbat ausgehend, gelang es mir noch einige weitere Plumbate der Schwermetalle darzustellen und zwar durch Wechselwirkung des Kalksalzes mit den neutralen Acetaten.

Zinkmetaplumbat $\text{PbO}_3 \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Fein geschlemmtes Calciummetaplumbat wurde mit einer Zinkacetatlösung, dargestellt durch Sättigen von Zinkkarbonat mit Essigsäure, in schwachem Ueberschuß mehrere Stunden digeriert. Das Reaktionsprodukt wurde ausgewaschen, das Waschwasser enthielt nur Spuren von Blei hingegen große Mengen von Calcium. Die Reaction mußte sich daher nach folgender Formel vollzogen haben.

Um es von Zinkhydroxyd, entstanden durch Zersetzung des Zinkacetats beim langen Digerieren, zu befreien, wurde das mit Wasser von Zinkacetat befreite Präparat mit verdünnter Natronlauge digeriert und nochmals ausgewaschen. Das Waschwasser enthielt kein Blei, wohl aber etwas Zink. Der rotbraune Niederschlag wurde abgesaugt und zwischen Fließpapier über Chlörcalecium getrocknet. Das getrocknete Zinkmetaplumbat war ein schön rotbraunes krystallinisches Pulver. Das mikroskopische Bild war ein durchaus einheitliches, es waren kleine rotbraune, kochsalzähnliche Würfel zu erkennen, wie ja auch das Silbermetaplumbat im regulären System krystallisiert. Es gab sämtliche Reaktionen der Plumbate, mit Salzsäure Chlor, mit konzentrierter Schwefelsäure Sauerstoffentwicklung. Verdünnte Säuren z. B. Salpetersäure, Essigsäure schieden aus der Verbindung alles Blei als Bleisuperoxyd ab, im Filtrate war Blei nur in Spuren, dagegen große Mengen von Zink nachweisbar. Daß wirklich alles Zink in die chemische Verbindung eingetreten war, ging ferner daraus hervor, daß beim Digerieren mit Natronlauge im Filtrate kein Zink nachweisbar war. Wasser schien selbst in der Hitze ohne Einwirkung zu sein. Zur quantitativen Analyse bestimmte ich das Blei, indem ich die Ver-

²⁾ Diese Zeitschrift 233 Bd. 7. Heft, 1895.

bindung mit Salpetersäure übergoss, unter Zusatz von Oxalsäure so lange erwärmte, bis alles Superoxyd reduziert war, fügte Schwefelsäure hinzu, verjagte durch Erwärmen die Salpetersäure und verfuhr zur weiteren Bestimmung als Bleisulfat in der üblichen Weise. Im Filtrate vom Bleisulfat wurde das Zink mit Natriumkarbonat ausgefällt, aufgeköcht, filtriert, ausgewaschen und nach dem Glühen als Zinkoxyd gewogen. Das Wasser wurde bestimmt durch Erhitzen in einem trockenen Luftstrome, das entweichende Wasser wurde in einem Chlorcalciumrohre aufgefangen und letzteres gewogen.

	Gefunden			Berechnet für die Formel	
	I	II		$\text{PbO}_3 \text{ Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$	
PbO_2	67.52	67.68	Proz.	PbO_2	67.13 Proz.
ZnO	22.93	23.01	"	ZnO	23.76 "
H_2O	9.65	9.62	"	H_2O	10.11 "
				<hr/> 100.00 Proz.	

Aus den gefundenen Werthen geht hervor, daß in der erhaltenen Verbindung das Zinkmetaplumbat $\text{PbO}_3 \text{ Zn}$ vorliegt, welche mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisiert.

Kupfermetaplumbat $\text{PbO}_3 \text{ Cu}$.

Das metableisaure Kupfer wurde dergestalt durch Digerieren von Calciummetaplumbat mit einer überschüssigen Kupferacetatlösung. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser ausgewaschen. Das Waschwasser enthielt viel Calcium, Blei aber nur in Spuren. Zum Schluß behandelte ich das entstandene Kupfermetaplumbat mit verdünntem Ammoniak bei mäßiger Wärme und wusch aus. Tiefschwarzes amorphes Pulver, welches die schon oben genannten Reaktionen der Plumbate gab. Mit Essigsäure digeriert, schied sich alles Blei als Bleisuperoxyd ab, im Filtrate war Kupfer leicht nachzuweisen. Durch Digestion mit verdünntem Ammoniak wurde der Verbindung kein Kupfer entzogen. Es muß daher das Kupfer an Bleisäure gebunden sein, und konnte nicht etwa ein Gemisch von Bleisuperoxyd mit Kupferoxyd oder Kupferhydroxyd vorliegen.

Manganmetaplumbat. Dasselbe wurde wie das Zink und Kupfersalz durch Wechselwirkung von Calciummetaplumbat und Manganacetatlösung dargestellt. Es bildet ein grauschwarzes krystallinisches Pulver. Unter dem Mikroskop erschien es in olivfarbenen durchscheinenden sechseitigen Tafeln. Auch hier wurden Reaktionen wie oben auf Bleisäure und Mangan angestellt.

Bleimetaplumbat $\text{PbO}_3 \text{ Pb}$.

Als ich Calciummetaplumbat mit einer neutralen Bleiacetatlösung digerierte, mußte entweder die Reaktion ausbleiben, oder es mußte nach obigen Analogien metableisaures Bleioxyd entstehen, und tatsächlich war Letzteres der Fall. Ich erhielt bei dieser Wechselwirkung eine amorphe Bleiverbindung von der Farbe des Eisenhydroxyds, während im Filtrate neben überschüssigem Blei Calcium in beträchtlicher Menge nachweisbar war. Die Verbindung wurde ausgewaschen und zwischen Fließpapier über Chlorcalcium getrocknet.

Als ich sie mit Essigsäure digerierte, schied sich ein Teil des Bleies als Bleisuperoxyd ab, ein anderer Teil war im Filtrate als Bleioxydsalz nachweisbar, demgemäfs mufs auch die Verbindung konstituiert sein. Um das Verhältniss zu bestimmen, in welchem Bleisuperoxyd zum Bleioxyd stand, wurde quantitativ die abgewogene Menge in Wasser verteilt, mit Essigsäure stark angesäuert, erhitzt und nach der Zersetzung sofort das abgeschiedene Bleisuperoxyd abfiltriert, ausgewaschen und bei 110° getrocknet; im Filtrate wurde das übrige Blei in üblicher Weise als Bleisulfat bestimmt. Die Analyse ergab:

Gefunden		Berechnet für die Formel
I	II	$\text{PbO}_3 \text{ Pb}$
PbO_2 52,55	52,48 Proz.	PbO_2 51,73
PbO 47,33	47,43 „	PbO 48,27

Es kann nach den gefundenen Werten kein Zweifel sein, daß auf 1 Mol. Bleisäureanhydrid 1 Mol. Bleioxyd gebunden ist, es liegt demnach metableisaures Bleioxyd vor. Dieselbe Formel und chemische Eigenschaften gegen Reagentien wie die hier erhaltene Verbindung besitzt das von Winkelblech¹⁾ entdeckte Bleisesquioxid, sie besitzt auch dieselbe Farbe wie das Bleisesquioxid, welches Jacquelin²⁾ durch Eingießen einer Lösung aus Mennige und Eisessig in Ammoniak darstellte. Die Verbindung ist demnach mit dem Bleisesquioxid identisch. Es wird aus obigen Versuchen wiederum bestätigt, daß das Bleisesquioxid metableisaures Bleioxyd ist, denn in anderer Weise als nach folgender Formel läßt sich die Wechselwirkung von Calciummetaplumbat und Bleiacetat nicht erklären:

Ein direkter experimenteller Beweis, daß die Mennige Bleiorthoplumbat sei, fehlt bekanntlich noch immer.

Daß in Wasser lösliche Salze der Schwermetalle sich wie das Kupfer, Zink, Mangan und Bleisalz gegen Calciumplumbat verhalten, glaube ich mit Sicherheit annehmen zu dürfen, dagegen gelang es mir nicht, die analoge Reaktion bei den Baryum-, Magnesium- und Strontiumsalzen herbeizuführen.

Es geht auch aus obiger Untersuchung hervor, daß nur das Natrium- und Kaliumsalz der Metableisäure so leicht zersetzbar sind, während das Calcium, Kupfer, Zink, Mangan und Bleisalz beständige Verbindungen darstellen. Ich will noch bemerken, daß auch andere lösliche Salze des Zinks und Kupfers gegen Calciummetablumbat sich analog verhalten, wie die Acetate.

1) Annalen 21, 21.

2) Annalen 91, 235.