

und die theoretische Zusammensetzung der Isacthion-
säure ist:

10 At. Wasserstoff . .	62,4	2,372
4 . Kohlenstoff . .	505,7	12,596
1 . Sauerstoff . . .	100,0	4,119
1 . Baryt	939,9	39,421
2 . Schwefelsäure	1002,3	41,292
	<u>2427,3</u>	<u>100,000.</u>

Aus der Vergleichung dieser Zahlen geht deutlich
hervor, dass diese vom Hrn. Regnault erhaltene Säure,
trotz der erwähnten Anomalie, mit der Isacthionsäure
identisch ist.

Ueber die essigsauren Bleioxydsalze und das Bleioxyd;

von Herrn *Payen*.

(*Vom Verfasser mitgetheilt.*)

—

Diese Substanzen fanden in den chemischen Labora-
torien, den Künsten und der Medicin so zahlreiche An-
wendungen, dass man hoffen kann, noch einiges Interesse
rege zu machen, wenn man nach den Beobachtungen von
so vielen anderen Chemikern neue Thatsachen in Bezug
auf sie vorlegt.

Zweck und Hauptresultate dieser Abhandlung.

Ich wurde zur Ausführung dieser Arbeit geführt, in-
dem ich die Mittel untersuchte, um die Kraft gegensei-

tig zu bestimmen, welche die Basis mit der Säure v u einem der essigsäuren Bleioxydsalze vereinigt, ein Resultat, welches mir besonders zur Bestimmung der Atomgewichte von mehreren unmittelbaren Pflanzenstoffe, von Nutzen zu seyn schien. Ich glaube zu dem mir vorgesteckten Ziele gelangt zu seyn und überdiess noch mehrere Methoden kennen zu lernen, mit deren Hülfe man sehr reines dreifach basisches essigsäures Bleioxyd erhält, dessen wirkliche Krystallisation man noch nicht kannte, die Bereitung des Bleioxyds auf nassem Wege in Gestalt von reinen wasserfreien durchsichtigen Krystallen zu zeigen, die bis jetzt zweifelhafte Existenz eines Bleioxydhydrats darzuthun, seine Bereitung in sehr deutlichen krystallinischen Formen, und leichte und sichere Mittel anzugeben, um die essigsäuren Bleioxydsalze und ihre Gemische von einander zu unterscheiden, endlich die Existenz eines essigsäuren Bleioxyd-Doppelsalzes zu bestätigen.

Ich werde zuerst mehrere neue Eigenschaften des neutralen essigsäuren Bleioxyds anführen, dann die Erscheinungen, welche bei seiner Zersetzung und der des dreifach basischen essigsäuren Bleioxyds auftreten, wenn sie den angegebenen Producten ihre Entstehung geben.

Krystallisation des neutralen essigsäuren Bleioxyds aus Alkohol.

Eine bei 22° C. gesättigte wässrige Auflösung des neutralen essigsäuren Bleioxyds, welche man einen Augenblick mit ihrem Volumen Alkohol von 0,93 schüttelt, trübt sich nicht, giebt aber nach Verlauf von mehreren Tagen eine Krystallisation von voluminösen, deutlich ausgebildeten Prismen. Es ereignet sich zuweilen, dass

nach 48 und selbst nach 96 Stunden die Krystallisation noch nicht begonnen hat, schüttelt man alsdann, so geht sie schnell in Gestalt eines krystallinischen Präcipitats vor sich.

Das neutrale essigsäure Bleioxyd bei 20° in den trockenen leeren Raum gebracht, fing bald an auszublühen und verlor seine Durchsichtigkeit; nach 12 Stunden wurde es gepulvert und wieder in den leeren Raum gebracht.

Entwicklung seines Krystallwassers im kalten leeren Raum.

Nach 48 Stunden wurden 5 Decigrammen der Calcination unterworfen; das Salz kam zum Flusse, kochte, wurde dann fest, verbrannte und hinterliess einen Rückstand, der zum grossen Theil aus metallischen Kügelchen bestand; man sah, dass es die Eigenschaften des wasserfreien essigsäuren Salzes besass, da in der That die Verbrennung durch Salpetersäure vollkommen bewirkt wurde; der Rückstand wog 205 Milligrammen, der Verlust betrug demnach 95 Milligr., woraus man erhält

$$205 : 95 = 1594,5 : 646,2.$$

Nach 24 Stunden hatte die in der Leere gelassene Portion noch einen geringen Verlust von Wasser, begleitet von Spuren Säure, erlitten, und eine zweite Einäscherung zeigte, dass das Verhältniss des Oxyds zu den beim Verbrennen entwickelten Substanzen war, wie 1594,5 : 641,5. Man wiederholte denselben Versuch nach 48 Stunden; der noch etwas gesteigerte Verlust gab das Verhältniss 1594,5 : 626. Es hinterliessen in der That 5 Decigr., vollkommen verbrannt, 207 Mgr. Bleioxyd = 207 : 95 = 1594,5 : 626; es scheint demnach evident, dass das

Krystallwasser sich sehr nahe vollständig entwickelt, indem die Zersetzung einiger Salztheilchen bewirkt wird. Um sich davon zu überzeugen, liess man das essigsaurer Salz noch 12 Stunden bei einer Temperatur von 48° in der Leere, alsdann schritt man zu seiner Elementaranalyse durch Kupferoxyd und zu einem neuen Einäscherversuch. Die Resultate beider Operationen sind: Die Einäscherung an der Luft gab um 0,005 nahe dasselbe fixe Product als die vorhergehende. 12 Decigr. durch Kupferoxyd verbrannt gaben 6,24 Kohlensäure und 2,01 Wasser; woraus man für die Zusammensetzung dieses Bleisalzes erhält:

$$\left. \begin{array}{l} \text{C} = 1,726 \\ \text{H} = 0,223 \\ \text{O} = 1,787 \\ \text{Pb O} = 8,264 \end{array} \right\} = 12.$$

Wenn man in diesem Resultat das Gewicht des fixen Rückstandes mit dem der verflüchtigten Substanzen vergleicht, so wird man haben 8,264 : 5,736 :: 1394,5 : 630.

Man sieht einerseits, dass diese Analyse um 0,01 mit dem Product der Einäscherung an der Luft übereinstimmt, und anderseits, dass das durch den Kohlenstoff ausgedrückte Verhältniss der Essigsäure nur 609 für 1394,5 Bleioxyd betragen würde; es war also ein Verlust von 34 auf 645 oder ohngefähr 5 pCt., was noch gut mit der Beobachtung der sauren Reaction der in der Leere verflüchtigten Producte übereinstimmt; endlich muss der schwache Ueberschuss von Wasser (21 auf 630) von drei Ursachen abhängen: die Bildung einer äusserst geringen Menge dreifach basisch essigsaurer Salz mit 1 At. Wasser, das Vorhandenseyn eines kleinen Verhältnisses neutralen, noch nicht seines Wassers beraubten Salzes

und vielleicht der geringe Ueberschuss an Wasserstoff, welchen die Analyse gewöhnlich liefert.

Erscheinungen der Zersetzung des neutralen Salzes durch Ammoniak.

Nach dem Verhältniss der Temperatur und der Verfahrungsweise können die Resultate der Zersetzung des neutralen essigsauren Bleioxyds durch Ammoniak sehr verschieden seyn; wir beschreiben besonders die Methoden, durch welche man mittelst dieses Agens, das dreifach basische Salz, das Oxydhydrat und das wasserfreie Oxyd, alle drei im krystallisirten Zustande, erhält.

Wenn man unter Umschütteln tropfenweise Ammoniak in eine bei 22° gesättigte, und mit 2 Volumen Wasser verdünnte Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd giesst, so erzeugt jeder Zusatz zwei Aequivalente essigsaures Ammoniak und ein Aequivalent dreifach basisches essigsaures Bleioxyd allein alles bleibt aufgelöst.

Man kann selbst das Verhältniss des Ammoniaks, um die Umwandlung in die beiden neuen essigsauren Salze vollkommen zu bewirken, bis zu dem Punkte überschreiten, wo die Flüssigkeit einen bemerklichen Geruch nach Ammoniak entwickelt, ohne dass sich etwas niederschlägt.

Nach 12 Stunden indessen geht in verschlossenen Gefässen und ohne Veränderung der Temperatur eine sehr langsame Krystallisation vor sich.

Wenn .. auf folgende Weise verfährt, so kann man leicht diese Reaction beobachten.

Dreifach basisches Salz, als Krystalle unter Einfluss des
Ammoniaks erhalten.

Man bringt 100 Volume Wasser zum Kochen, welches man, um alles Gas zu verjagen, 20 Minuten lang unterhält, fügt dann 100 Vol. einer bei 50° gesättigten Auflösung von neutralem essigsauerm Salz zu, und dann, wenn die Flüssigkeit 80° C. zeigt, unter Umrühren 20 Vol. flüssiges mit 100 Vol. Wasser von 70° verdünntes, Ammoniak. Man setzt nun ruhig bei Seite und eine langsame Krystallisation setzt an den Wänden des Gefasses sehr feine, nadelförmige Prismen ab, die an verschiedenen Punkten Spitze an Spitze zusammenstossen, dann andere, welche an denselben Punkten convergiren. Man bemerkt eine wachsende Zahl von schönen, weissen atlasartigen Strahlenbüscheln.

Wenn man unter übrigens gleichen Umständen das Verhältniss des Wassers vermindert oder vermehrt, so kann die Krystallisation sehr verlangsamt oder beschleunigt werden; daher wird die bei + 20° gesättigte Auflösung von neutralem essigsauerm Salz selbst in der Kälte, wie wir anführten, und bei gleicher Temperatur der äusseren Luft erst nach einigen Stunden anfangen Krystalle abzusetzen, deren Zahl sich während mehreren Tagen vermehrt.

Wenn man das Ammoniak in der Kälte zu der nämlichen gesättigten Auflösung des neutralen essigsauern Salzes bringt, ohne jedoch Wasser zuzusetzen, so bildet sich im Augenblick ein reichlicher Niederschlag, der weiss, undurchsichtig und amorph erscheint; allein unter dem Mikroskop erkennt man, dass er wirklich aus prismatischen, verlängerten und durchsichtigen Krystallen besteht; fügt man alsdann ein wenig Wasser zu, erhitzt

zum Kochen und lässt ruhig erkalten, so erhält man noch die Krystallisation in atlasartigen, dem blossen Auge sichtbaren Büscheln.

Zusammensetzung des dreifach basischen krystallisirten essigsauren Salzes.

Die durch langsame oder rasche Krystallisation erhaltenen Producte werden mit aller nöthigen Vorsicht gewaschen, um ihre Veränderung durch Kohlensäure zu verhindern; gut abgetropft und zwischen Filtrirpapier gepresst, enthalten sie alsdann kein essigsaures Ammoniak mehr, da Kali in grossem Ueberschuss keine Spuren dieser flüchtigen Base entwickelt.

Nach 12stündiger Austrocknung im leeren Raume bei 45° gaben sie bei der Einäscherung, durch Salpetersäure vervollständigt, die folgenden Resultate: 3 Decigr. hinterliessen 250 Milligr. Rückstand, woraus man erhält: 235:45::4135,5:758 und die theoretische Zusammensetzung = $5\text{Pb O}, \text{C}_4 \text{H}_6 \text{O}_3 + \text{H}_2 \text{O}$; bei weiterer Untersuchung unter dem Mikroscope, nachdem sie 48 Stunden in der trockenen Leere geblieben waren, konnte man keine Effloreszenz bemerken; die Prismen hatten ihre Form und ihre Durchsichtigkeit behalten.

Die Flüssigkeiten, in welchen die Krystallisation dieses essigsauren Salzes statt gefunden hatte, enthielten noch eine beträchtliche Menge davon; ein Theil wurde wirklich davon getrennt durch einfache Verminderung der auflösenden Kraft mittelst Alkohol oder Holzgeist, die in gleichem Volum zu diesen Auflösungen gesetzt wurden; das dreifach basische essigsaure Bleioxyd setzte sich noch in nadelförmigen, mehr oder weniger feinen

oder mikroskopischen Prismen ab; gut gereinigt und getrocknet besass es überdiess dieselbe Zusammensetzung.

Bis jetzt hatte man das dreifach basische essigsäure Bleioxyd als wasserfrei und unkristallisirbar, oder in undurchsichtigen Tafeln kristallisirbar betrachtet; es war demnach wichtig, um meinen Beobachtungen einigen Werth zu geben, die Ursache der so beträchtlichen Verschiedenheiten und die Mittel zu untersuchen, um die neuen Krystallisationen wieder zu erzeugen, indem man weniger von den bis jetzt befolgten Wegen abwich.

Identität der Form und Zusammensetzung des vermittelst Ammoniak und direct dargestellten dreifach basischen essigsauren Salzes.

Ich bereitete zu dem Ende reines dreifach basisches essigsäures Salz durch Behandeln von einem Theil neutralem kristallisirtem Salz mit 1,5 aus kohlensaurem Bleioxyd dargestellten Bleioxyd und 10 Th. Wasser; die Einwirkung wurde durch halbstündiges Kochen begünstigt, und die Flüssigkeit filtrirt, als sie im Begriff war, undurchsichtige krystallinische Häutchen zu geben. Beim Erkalten setzte sich indess nach 2 Tagen nichts ab; man bemerkte einige weisse undurchsichtige Punkte, die das Ansehen kleiner, rundlicher, unregelmässiger Concretionen hatten, unter dem Mikroscope untersucht zeigten sich nadelförmige durchsichtige Prismen, welche ein constantes Kennzeichen des kristallisirten dreifach basischen essigsauren Salzes sind.

Ein Theil der Flüssigkeit wurde in trockener, von Kohlensäure befreiter Luft und ein anderer im leer n Raume aufbewahrt, sie lieferten undurchsichtige Nadeln ohne bestimmte Formen und amorphe Concretionen;

aber mittelst des Mikroskops unterschied man deutlich die nadelförmige Krystallisation dieses Salzes.

Ein Zusatz von einem halben Volum Alkohol oder Holzgeist bedingte (langsam, besonders letzterer) dieselbe Krystallisation und Anhäufung von feinen Prismen in mit der Loupe oder dem unbewaffneten Auge sichtbaren warzenförmigen Büscheln.

Wehrere Analysen dieser verschieden erscheinenden Formen des dreifach basischen essigsauen Salzes gaben dieselben Resultate. Es war immer die durch 3Pb O , $\text{C}_4 \text{H}_6 \text{O}_3 + \text{H}_2 \text{O}$ ausgedrückte Zusammensetzung.

Es bleibt noch übrig, die so leicht vor sich gehende Bildung der Krystalle in schönen, seidenartigen Büscheln, durch Zersetzung des neutralen Salzes mittelst Ammoniak, zu erklären: zwei Ursachen können hierbei mitwirken, einerseits könnte man eine stufenweise Einwirkung annehmen, die, indem sie das dreifach basische Salz langsam erzeugt, seine Theilchen und seine Krystalle leicht und symmetrisch absetzen lässt; wir haben auch in der That gesehen, dass diese Ablagerung selbst in der Kälte statt fand. Allein es könnte auch seyn, dass bei der in der Wärme noch reichlicher erhaltenen Krystallisation das gebildete essigsauere Ammoniak gleichzeitig mitwirkt, indem es die auflösende Kraft des Wassers vermehrt.

**Die Wirkung des essigsauen Ammoniaks auf dreifach basisches
essigsaueres Bleioxyd vermehrt dessen Löslichkeit und
Beständigkeit.**

Ein einfacher Versuch beweist diess: Man behandelte in der Wärme dreifach basisches Salz mit Wasser, das essigsauers Ammoniak in dem Verhältniss von 2 Atomen

des letzteren auf 1 Atom des ersteren enthielt, und nach Erkalten erhielt man die Büschel der strahlenförmigen Prismen. Diess ist ein neuer Beweis der Identität des nach beiden Methoden erhaltenen Salzes. Hier bestätigt sich noch, dass das essigsäure Ammoniak nur als Auflösungsmittel wirkt, denn die gut gewaschenen Krystalle hielten keine bemerkbaren Spuren davon zurück. Das nämliche Salz vermehrt durch seine Gegenwart die Stabilität des dreifach basischen Salzes, denn ein Ueberschuss von 1 Atom Ammoniak zersetzt es nicht während ein um die Hälfte geringeres Verhältniss augenblicklich in der gesättigten Auflösung desselben Salzes einen reichlichen Niederschlag erzeugt, wenn es von essigsäurem Ammoniak frei ist.

Löslichkeit des dreifach basischen Salzes in verdünntem Alkohol und Holzgeist; es ist unlöslich in Alkohol.

Holzgeist und Alkohol lösen das reine dreifach basische essigsäure Bleioxyd in um so grösserem Verhältniss, je verdünnter sie mit Wasser sind; man versicherte sich davon sowohl mittelst Dextrin und Ammoniak, als auch durch einen Strom von Kohlensäure. Holzgeist in der Wärme mit diesem Salz in Berührung gebracht, löst es noch auf; dann filtrirt und mit einem Volum Wasser verdünnt wird er durch obige Reagentien präcipitirt, die bei Alkohol unter gleichen Umständen nichts Bemerliches zeigten.

Löslichkeit in Wasser.

100 Theile reines Wasser von 100° lösen 18 Theile dreifach basisches Salz auf; beim Erkalten scheiden sich nur langsam Spuren davon ab

Krystallisirtes Bleioxydhydrat.

Wir haben angeführt, dass man durch Zersetzung des neutralen essigsauen Salzes mit Ammoniak krystallisirtes Bleioxydhydrat erhalten könne, anstatt dem dreifach basischen essigsauen Salze: in der That, wenn man kalt die Auflösung des neutralen oder des dreifach basischen essigsauen Bleioxyds in einem grossen Ueberschuss von reinem, flüssigen Ammoniak giesst, so bringt jeder Zusatz einen weissen, undurchsichtigen, pulverförmigen Niederschlag hervor.

Unter dem Mikroscope betrachtet besteht er gänzlich aus farblosen, durchsichtigen, sternförmigen Krystallen (kurze vierseitige Prismen, begrenzt von 4seitigen Pyramiden und rechten Winkeln); man unterschied ihre Begrenzungslinien und ihre Dimensionen von einer Spitze zur andern betrußen $\frac{1}{300}$ bis $\frac{1}{100}$ Millimeter; diese Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, gewaschen und nach dem Abtropfen bei Abschluss der Luft, bei $+ 15^{\circ}$ und leerem Raum 24 Stunden lang getrocknet.

In einer verschlossenen Röhre geglüht entwickelten sie Wasser ohne saure Reaction und nehmen die verschiedenen Färbungen des wasserfreien Oxyds, zwischen gelb und orange an. Dieser in Essigsäure vollkommen lösliche Rückstand enthielt dennoch keine Spur von Kohle oder metallischem Blei. 756 Milligr. verloren 20 Milligr. Wasser, der Rückstand wog $756; 756:20=4183:113,60$; ihre Zusammensetzung entspricht also 3 Atomen Bleioxyd auf 1 Aequivalent oder 2 Atomen Wasser, und sie wird durch $3 \text{ PbO}, \text{H}_2 \text{O}$ ausgedrückt¹⁾.

¹⁾ Man muss hauptsächlich die Kohlensäure der Luft vermeiden, denn 0,01 verändert bedeutend diese Verhältnisse.

Der unter dem Mikroskop untersuchte Glührückstand zeigte dieselben Krystalle, allein sie hatten ihre Durchsichtigkeit und die Deutlichkeit ihrer Umrisse verloren. Behandelt man das dreifach basische Salz auf gleiche Weise kalt mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniak, so erhält man das nämliche Oxydhydrat, aber in kürzeren Sternen, die unter dem Mikroskop als durch Vereinigung von 4 Octaedern gebildet erscheinen.

**Gleichzeitige Bereitung der Krystalle des Oxydhydrats
und des wasserfreien Oxyds.**

Man kann zu gleicher Zeit Krystalle von wasserfreiem Oxyd und Oxydhydrat erhalten, wenn man in der Wärme einen Ueberschuss von Ammoniak auf das neutrale essigsaure Bleioxyd einwirken lässt. — In der That, wenn man zu 100 Volumen kochenden Wasser 4 Volum einer bei $+ 50^{\circ}$ gesättigten Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd setzt und dann das Ganze mit 45 Volum Ammoniak von 20° mischt, so beginnt nach einer halben Minute in der Flüssigkeit ein Regen von sehr dünnen Lamellen von glänzend weissgelblichem Reflex und bald gruppiren sich ähnliche Lamellen in strahlenförmigen Büscheln von gemeinschaftlichem Mittelpunkte, welche bei ihrer Berührung mit den Gefässrändern ein strahliges Moirée von lebhaftem Glanze darbieten.

In derselben Zeit, wo diese sonderbare Krystallisation, auf die wir wieder zurückkommen, statt findet, sieht man kleine weisse körnige Körper niederfallen, die sich dann unter sich in geraden oder gekrümmten linienförmigen Reihen vereinigen, dem blossen Auge erscheinen sie krystallinisch und unter dem Mikroskop haben sie die

Form von kurzen rectangulären Prismen von vierseitigen Pyramiden begrenzt. Diese kleinen Prismen sind oft in rechten Winkeln vereinigt.

Beim Glühen zeigen sie dieselben Erscheinungen wie die weissen, kleineren, in der Kälte erhaltenen Krystalle, ihre Zusammensetzung wird genau durch die Formel $Pb_2 O + H_2 O$ ausgedrückt. Das weiss krystallisirte Bleioxydhydrat hält demnach sein Atom Wasser stärker zurück, als das neutrale essigsäure Salz.

Die wie oben angeführt erhaltenen glänzenden Lamellen können durch Schlemmen von den Krystallen des reinen Hydrats getrennt werden, da ihre Gestalt ihre Ablagerung verlangsamt; auf einem Filter gesammelt, mit kochendem Wasser gewaschen, zwischen Filtrirpapier gepresst, dann 12 Stunden lang im leeren Raume getrocknet, behalten sie ihre gelbliche silberfarbige Schattirung mit einem schwachen grünlichen Reflex und den metallischen Glanz, unter dem Mikroscope sind sie so durchsichtig, dass man sehr gut die einen durch die andern unterscheiden kann, selbst zu sechs aufeinander gelagert; ihre Bruchflächen sind gerade, eckig und deutlich; ganz sind sie durch spitze und stumpfe Winkel, die die Seiten eines Parallelogrammes bilden, begrenzt.

In einer Glasröhre erhitzt lassen sie nichts fahren, wenn diess nicht bisweilen eine unbedeutende Menge von eingeschlossenem Wasser ist, welches eine deutliche Decrepitation hervorbringt; das Glühen verändert ihre Farbe in orangegelb, welches beim Erkalten etwas blass wird; es bildet sich dabei weder Kohle noch Gas oder metallisches Blei; die Durchsichtigkeit der Krystalle erhält sich eben so wie ihre Löslichkeit in essigsäure und in der Auflösung von neutralem essigsäurem Bleioxyd, durch Wasserstoff reducirt lieferten 15,4 Mgr. 10,04

Milligr. Metall, was für 1595 : 1295 entspricht; ihre Zusammensetzung ist demnach evident, die des wasserfreien Oxyds = PbO .

Wasserreiches Oxyd allein und krystallisirt erhalten.

Es scheint mir gewiss, dass die Temperaturerhöhung die Ursache der Abscheidung des Oxyds im wasserfreien Zustande ist, weil die kalte Zersetzung sowohl des neutralen als auch des dreifach basischen essigsaauren Salzes mit einem grossen Ueberschuss an Ammoniak das Hydrat allein liefert, und man kann annehmen, dass bei der gleichzeitigen Bereitung der beiden Oxyde die weniger erhitzten Theile der Flüssigkeit im Augenblicke des Mischens Oxydhydrat erzeugen.

Ich versuchte nun das wasserfreie Oxyd isolirt zu erhalten, indem ich seine Abscheidung bei einer höheren Temperatur bewerkstelligte. Ich wählte das dreifach basische essigsaurer Salz, weil es weniger Ammoniak erfordert.

100 Volumina der gesättigten Auflösung des dreifach basischen Salzes wurden mit 50 Volum Wasser gemischt und alles zum Kochen gebracht; anderseits wurden 80 Vol. Wasser auf 80° erhitzt, dann mit 8 Vol. Ammoniak gemischt, und beide Gemische in dem ersten Gefässe, welches in ein 100° heisses Wasserbad getaucht war, vereinigt.

Nach einer Minute sah man einige glänzende Lamellen sich an den Wänden und der Oberfläche der Auflösung gruppiren; in weniger als einer halben Stunde bildete sich eine Krysalisation von gelber, etwas dunklerer Farbe, als das vorübergehende bei niedriger Temperatur erhaltene

Oxyd. es waren zahlreiche den Wänden adhaerente, metallisch-glänzende Strahlenbüschel, aus langlichen, mit ihren Spitzen nach einem gemeinschaftlichen Centrum convergirenden Lamellen bestehend; es befanden sich keine Krystalle von Oxydhydrat dabei; man wird finden, dass sich dieser artige Versuch der Krystallisation des wasserfreien Oxyds in einer Vorlesung eben so leicht vornehmen lässt, als die Krystallisation des dreifach basischen Salzes und auf eine deutlichere und schnellere Weise als die meisten der bekannten Krystallisationen.

Nach dem bei der Darstellung des wasserfreien krystallisirten Oxyds erhaltenen Erfolg, unternahm ich es, das Oxydhydrat zu bereiten in Gestalt von voluminöseren, deutlicheren und mehr isolirten Krystallen, die dem unbewaffneten Auge sichtbar waren, so dass ein Theil davon sich in mikroskopischen Dimensionen darbot, wenn man einen Tropfen dreifach basisches essigsames Bleioxyd in dem 10fachen Volum Ammoniak, mit 2 Vol. Wasser verdünnt, unter dem Mikroscope zersetzt.

Es schien mir hierzu zweckmässig, die Energie des zersetzenden Agens zu verringern, um die Einwirkung zu verlangsamen und den Theilchen Zeit zu lassen, sich regelmässiger nebeneinander zu lagern und eben deswegen jede Erschütterung und jede rasche Temperaturveränderung zu vermeiden.

120 Cub. Cent. einer gesättigten Auflösung von dreifach basischem essigsamem Bleioxyd wurden mit 60 Th. Wasser vermischt, das vorher eine halbe Stunde gekocht hatte. Anderseits wurden 4 Cub. Cent. Ammoniak mit 30 Cub.-Cent. ausgekochtem Wasser von 50° verdünnt. beide Flüssigkeiten wurden in dem ersten Gefässe, das in einem Wasserbade von 50° stand, bei einer Tempe-

ratur von $+ 28^{\circ}$ vereinigt, einen Augenblick geschüttelt, und sich selbst überlassen.

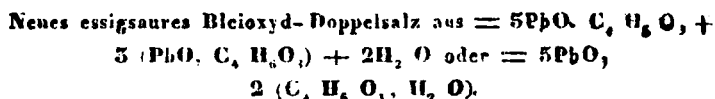
Die Auflösung behielt ihre Durchsichtigkeit während der ganzen Dauer der Einwirkung und diese kündigte sich erst nach einer Stunde durch den Absatz einiger Krystalle an, die nach und nach an Zahl und Umfang zunehmen. Nach 12 Stunden war besonders ihre lichtbrechende Kraft auffallend, welche erlaubte, sie sowohl im Sonnenlicht als auch noch im Kerzenlicht in den farbigen Strahlen des Spectrums spielen zu machen. 48 Stunden nachher waren diese Eigenschaften noch deutlicher. Unter einer schwachen Vergrößerung des Mikroscoops untersucht besaßen sie die Gestalten regelmässiger Octaeder, welche gegen die Wände des Gefässes hin abgestumpft waren, ohne alle sternartige Anhäufung und ohne alle gerade isolirte oder kreuzweise verbundenen Prismen.

Obschon diese verschiedenen Gestalten bestimmt aus den nämlichen, isolirt erhaltenen Krystallen hervorgegangen zu seyn schienen, so könnte man doch glauben, dass das geringe Verhältniss Ammoniak, das in dem letzteren Versuch angewendet wurde, sechsfach basisches essigsaures Salz gebildet habe (einer der früheren Niederschläge hatte mir, vielleicht zufällig, dessen Zusammensetzung ergeben). Ich musste zur Analyse schreiten.¹⁾

Nach 24stündigem Austrocknen im leeren Raume bei 45° wurden sie in einer verschlossenen Röhre geglüht;

¹⁾ Die Flüssigkeit, aus der sich bei diesem letzteren Versuche das Oxydhydrat abgesetzt hatte, hielt unzersetztes dreifach basisches essigsaures Salz in Auflösung, den Zusatz von 2 Vol. wasserfreiem Alkohol schied es. grösstentheils langsam krystallisirt an.

es entwickelte sich Wasser ohne saure Reaction; der während dem Glühen orangefelbe Rückstand wurde nach dem Erkalten rein gelb, er enthielt keine Spuren von metallischem Blei; das Gewicht war um 2 Milligr auf 656 geringer als die der Formel $5\text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$ entsprechende Qualität; man glaubte desshalb das Austrocknen im leeren Raum bei 100° wiederholen zu müssen, das Hydrat verlor diesesmal nur 0,001: was, bis auf 1 Tausendtel, ohne Zweifel von Spuren kohlensauren Salzes herrührend, die Zusammensetzung des dreifach basischen Hydrats wiederherstellt.



Indem ich nach den vorstehenden Angaben die Zusammensetzung mehrerer käuflichen, reiner oder gemengter Producte und die Ursache gewisser Zufälligkeiten in ihrer Fabrikation auszumitteln suchte, erkannte ich, dass die den beiden essigsäuren Salzen, dem neutralen und dreifach basischen, zugeschriebenen Kennzeichen ungenügend waren, um ihre Gegenwart und ihre Verhältnisse in Flüssigkeiten darzuthun, in denen sie vorhanden sind; ich vermuthete und entdeckte ein neues essigsäures Bleioxyd, das ich willkürlich wieder darstellte und welches mehrere scheinbare Anomalien aufklärt.

Folgendes sind die Zusammensetzung, die Kennzeichen, die Bereitung dieses Productes und die Hauptschlüsse, welche man aus seiner Bildung unter gewissen Umständen ziehen kann.

Es enthält 5 Atome neutrales und 1 Atom dreifach basisches Salz + 2 At. Wasser, oder 2 At. neutrales

als 4 1 At. Bleioxyd. — Man unterscheidet es von dem neutralen und dem dreifach basischen Salz durch seine eigenthümliche Krystallisation in farblosen, durchsichtigen, sechseckigen Blättchen, die bei langsamer Bildung sich überlagern und in strahligen Warzen gruppiren und an den Wänden der Gefässe ein weiss glänzendes moirirtes Ansehen darbieten. Es krystallisirt sehr reichlich, so dass es beim Erkalten zu einer Masse wird, während das dreifach basische Salz kaum bei einer Temperaturerniedrigung von 100 auf 20° krystallisirt.

Die Löslichkeit des neuen essigsauen Bleioxyds in Wasser und Alkohol ist viel grosser als die der beiden anderen essigsauen Salze, bezüglich auf die Quantität des in der Flüssigkeit enthaltenen wasserfreien Salzes. Es reagirt alkalisch, ist beständiger als das neutrale, aber weniger beständig als das dreifach basische Salz. In gesättigter wässriger Auflösung kann es jedes der beiden anderen Salze auflösen und eine syrupartige Beschaffenheit annehmen, welche aldann jede Krystallisation verlangsamt oder auch verhindert.

Ein gleiches Volum wasserfreier Alkohol schlägt seine Auflösung nicht nieder, während diess in den Auflösungen der beiden anderen Salze der Fall ist. Beim Erhitzen gerathen die Krystalle in feurigen Fluss, während das neutrale krystallisirte Salz 2 Schmelzungen erleidet und das dreifach basische Salz gar nicht schmilzt: im leeren Raume verliert es nichts von seiner Säure, während das neutrale Salz einen Antheil davon beim Effloresciren abgibt. Kohlensäure zersetzt es und verwandelt es gänzlich in neutrales essigsaures Bleioxyd. Dagegen kann es wasserleeres Bleioxyd oder Bleioxydhydrat auflösen und sich vollständig in dreifach basisches Salz umwandeln. Durch Zusatz von Ammoniak liefert das neue essigsauere

Bleioxyd nach den Verhältnissen und der Temperatur willkürlich dreifach basisches Salz, wodurch es sich noch von diesem unterscheidet, oder wasserfreies Oxyd oder endlich krystallisirtes Oxydhydrat.

Das einfachste Verfahren zur Darstellung des neuen essigsäuren Salzes besteht darin, eine Auflösung von einem Atomgewicht dreifach basischen Salz lebhaft einzudampfen und dann 5 Atome neutrales essigsäures Salz nach und nach zuzusetzen. Bei jedem Zusatz der Krystalle dieses letzteren bemerkt man, dass die flockigen Haufwerke der nadelförmigen Prismen des dreifach basischen Salzes, welche die Flüssigkeit trüben und Stossen verursachen, bis zu dem Momente verschwinden, wo in Folge der Verdampfung eine neue Präcipitation des überschüssigen dreifach basischen Salzes sich zeigt und durch dasselbe Mittel verschwindet. Wenn das Volum der gesammten Auflösung $\frac{1}{5}$ des ursprünglichen Volums der dreifach basischen Auflösung beträgt, so überlässt man das Ganze in verschlossenen Gefässen 5 oder 4 Tage lang sich selbst; die nach dem Erkalten begonnene Krystallisation schreitet vor und lässt eine syrupartige Mutterlauge zurück.

Man presst die Krystalle nach dem Abtropfen zwischen Filtrirpapier, und trocknet sie im leeren Raume bei 100°.

Die Existenz des neuen essigsäuren Salzes erklärt sehr gut, dass mehrere Chemiker angeben konnten, das basisch essigsäure Bleioxyd sey beständiger, als das neutrale, während andere das Gegentheil zeigten. Die ersten hatten die Löslichkeit des neuen essigsäuren Salzes oder seiner Gemische beobachtet, und die anderen hatten mit dem dreifach basischen Salze gearbeitet. Man begreift selbst, warum das neutrale Salz, indem es einen Theil

seines Wassers und seiner Säure verliert, an der Luft efflorescirt, eine alkalische Reaction annimmt, Kohlensäure anzieht, und sich nach und nach in das neue essigsaure Bleioxyd-Doppelsalz und dann in kohlensaures Bleioxyd umwandelt.

Diese Veränderung, deren erster Theil selbst im leeren Raum und in von Kohlensäure befreiter Luft vor sich geht, liefert den Schlüssel zu der Schwierigkeit, eine Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd zu erhalten, die nicht durch Kohlensäure niedergeschlagen wird. Es ist endlich die Bildung des neuen essigsauren Bleioxyd-Doppelsalzes durch freiwillige Entwicklung der Säure, welche in Bleizuckerfabriken die Mutterlaugen syrupartig macht und beträchtliche Verluste verursacht, wenn man nicht einen Ueberschuss an Essigsäure zusetzt. Man begreift in der That, dass das Verschwinden von einem Theile Säure ungefähr 20 Theile essigsaures Salz sehr schwer krystallisirbar macht. Das einzige Mittel, diese Verluste zu vermeiden oder sehr zu vermindern, besteht darin, das neutrale essigsaure Bleioxyd in verschlossenen Gefässen zu behandeln, zu krystallisiren und aufzubewahren.

Zusammensetzung des neuen essigsauren Bleioxyds.

Vier Analysen durch Verbrennung an der Luft gaben nach unter sich wenig verschiedenen Resultaten das mittlere Verhältniss von Oxyd zur verbrannten Substanz = 74, 8 : 25, 2.

Zwei Elementaranalysen gaben zwischen dem Kohlenstoff und Wasser das Verhältniss = 17, 13 : 20, 95.

Beide Versuche stimmen mit der Verbindung von 1 At. dreifach basischen Salz, 5 Atomen neutralem Salz und 2 Atomen Wasser überein, woraus man sieht, dass die Basis 3 Atome, die Säure 2 und das Wasser 1 At. ausmacht. Diese theoretische Zusammensetzung giebt in der That zwischen dem Oxyd und der durch Verbrennung verflüchtigten Materie das Verhältniss von 74,9 : 23,1 und zwischen dem Kohlenstoff und Wasser das Verhältniss von 122,4 : 13,73 oder 171,3 : 21,7.

Die Formel dieses essigsuren Bleioxyds entspricht noch einem intermediären Salze, zwischen dem neutralen und dem dreifach basischen, oder wenn man das Wasser als die Rolle der Basis spielend betrachtet, so würde es ein zweifach basisches Salz seyn.

Das in heissem wenig verdünntem Alkohol aufgelöste neue essigsaurer Bleioxyd krystallisirt beim Erkalten in derselben Form von sechseckigen Blättchen, die deutlicher ausgebildet und leichter vollkommen deutlich und isolirt zu erhalten sind als aus Wasser.

Da ich versuchen wollte, diesem Salze die 2 Atome Wasser zu entziehen, brachte ich es in einer Röhre mit wasserfreiem Alkohol in Berührung; einige Augenblicke gekocht, löste sich eine beträchtliche Quantität davon und die kochend abgegossene Flüssigkeit setzte beim Erkalten einen weissen Niederschlag ab, der mir krystallinisch zu seyn schien.

Unter dem Mikroscope untersucht bestand er in der That aus durchsichtigen Lamellen, deren beide Winkel durch gekrümmte Seiten gebildet waren.

Zur Bestätigung, ob diese Form zum Theil von der Heftigkeit der Krystallbildung abhinge, genügte es, die Krystallisation sehr zu vermindern. Ich kochte zu dem Ende 100 C. C. wasserfreien Alkohol mit einem Ueber-

schuss des Salzes, und filtrirte kochend, indem ich die Flüssigkeit in einem in 6 Decilitr. Wasser von 70° getauchten Gefässe aufhing; nach der Filtration wurde das Gefäss verschlossen und in Ruhe gelassen. Bald darauf und während dem Erkalten sah man sehr dünne, glänzende, durchsichtige Lamellen sich in der Auflösung absetzen und an den Wänden und dem Boden des Gefässes gruppiren; ihre Gestalt war sechseckig und ihre Gruppirungsweise schien, verglichen mit der Krystallisation aus Wasser, etwas verschieden zu seyn. Gesammelt und zweimal im leeren Raume getrocknet und dann an der Luft geträgt, kamen sie in Fluss und hinterliessen als Rückstand das Aequivalent von 0,235 Bleioxyd. Die Krystalle hatten also dieselbe Zusammensetzung, wie die aus Wasser erhaltenen.

Elementaranalyse des dreifach basischen Salzes.

Nachdem es bei einer Temperatur von 100° unter der Glocke der Luftpumpe 2 Tage lang geblieben war, gab die Elementaranalyse folgende Resultate:

1,05 Grm. Substanz gehen:

Kohlensäure . . . 0,245

Wasser 0,093. Hieraus erhält man:

Kohlenstoff . . . 0,0672

Wasserstoff . . . 0,0104

Sauerstoff . . . 0,0826

Bleioxyd = 0,89

$$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} = 1,06.$$

89 : 16 = 4183 : 732; was die Formel

$5\text{PbO}, \text{C}_4 \text{H}_6 \text{O}_3 \text{H}_2 \text{O}$ liefert.

Wenn man von dem durch den Versuch gefundenen Kohlenstoff das Verhältniss der Essigsäure und des Was-

sers ableitet, indem man von der Zusammensetzung von einem Atom eines jeden dieser beiden Körper ausgeht.

$$\left. \begin{array}{l} \text{C}_4 = 506 \\ \text{H}_6 = 57 \\ \text{O}_2 = 300 \\ \text{H}_2 \text{ O} = 112 \end{array} \right\} = 755.$$

so wird man haben: $506 : 755 = 0,6672 : 0,16$, was die Formel dieses wasserhaltigen dreifach basischen essigsauren Salzes bestätigt, indem es beweist, dass die verbrannten und verflüchtigten Producte 1 At. Wasser plus 1 At. Säure betragen.

Zweiter Versuch über die Efflorescenz des neutralen essigsauren Bleioxyds in der Kälte.

Das neutrale krystallisirte essigsaure Bleioxyd einen Monat lang in dem trockenen leeren Raum bei + 40 bis 12° gelassen, gab bei der Einäscherung:

Angewandte Substanz 1 Grm.

1ter Rückstand = $\text{PbO} + \text{Pb} = 0,6385$.

2ter = $\text{Pb} \quad \quad \quad = 0,426$,

woraus man ersieht, dass das Oxyd sich verhielt zur organischen Materie wie 1594,3:656. Es scheint demnach evident, dass unter diesen Umständen nur ein kleiner Theil der Säure sich entwickeln kann, und dass das so entzogene Verhältniss auch von der Temperatur abhängen kann, während alles Krystallisationswasser durch dieses Mittel ausgetrieben wird.

