

mutung nahe, daß die Fleitmann-Henneberg'schen Salze verhältnismäßig mehr, wenn auch nur wenig mehr, Säure enthalten haben, was, wie bereits oben erwähnt, bei dem sorgfältigsten Arbeiten leicht übersehen werden kann.

Das Ergebnis dieser Untersuchung ist dahin zusammenzufassen, daß

1. Tri-Natriumpyrophosphat durch Entziehung des Konstitutionswassers von mir nicht in ein einheitliches krystallinisches Salz $\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ von der oben angegebenen Konstitutionsformel übergeführt werden konnte,
2. daß das Fleitmann-Henneberg'sche Natronsalz $\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$, der Ausgangspunkt für deren tetraphosphorsaure Salze, nicht identisch mit Uelsmann's Salz, und wahrscheinlich nur letzteres eine einheitliche Verbindung ist.

Worms, im Juli 1894.

**Mitteilungen aus der pharmazeutischen Abteilung
des chemischen Instituts der Akademie
Münster i. W.**

**Untersuchungen über die Orthoplumbate der
Erdalkalien (I).**

Von G e o r g K a f s n e r.

(Eingegangen den 10. VII. 1894.)

Seit dem Jahre 1890, in welchem ich im Archiv der Pharmacie (Band 228, Seite 109—115) über „drei neue Bleiverbindungen“ berichtete, sind die Orthoplumbate der Erdalkalien wiederholt Gegenstand weiteren Studiums gewesen. Es liegt dabei in der Natur der Sache, daß die meisten der seither über den Gegenstand ausgeführten Arbeiten sich in technischer Richtung bewegten.

Diese haben vielfach eine Bestätigung der in meinen ersten*) Publikationen enthaltenen Angaben und Vermutungen erbracht. Es gilt dies zumal für die Verwendbarkeit des wichtigsten der drei Plumbate, nämlich des Calciumplumbats sowohl für die Zwecke der Glasfabrikation, als auch neuerdings der Keramik.

*) Dingler's polytechn. Journal, Bd. 274 u. 278.

Auch als Oxydationsmittel ist diesem Körper verschiedentliche Aufmerksamkeit geschenkt worden, zumal in der Fabrikation der Aluminium-Salze, bei deren Herstellung es sich als geeignet erwiesen hat, das in den Rohlaugen enthaltene Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln und dadurch mittelst Ferrocyanosalzen fällbar zu machen. Bei der Anwendung von Schwefelsäure entstehen nämlich aus den Plumbaten nach Abgabe des disponiblen Sauerstoffs lediglich unlösliche bzw. sehr schwer lösliche Körper (Bleisulfat und Erdalkalisulfat), sodaß die mit den Orthoplumbaten zu Oxydationszwecken vermischten Laugen durch das Oxydationsmittel bzw. seine Spaltungsprodukte selbst nicht verunreinigt werden.

Eine dankenswerte Studie über das Calciumorthoplumbat veröffentlichte unlängst H. Le Chatelier²⁾, welcher sich die Erforschung der Zersetzungs- bzw. Dissociationstemperatur des Körpers zur Aufgabe stellte. Der französische Gelehrte fand, daß das Ca_2PbO_4 bei seiner Erhitzung folgende Spannungen erzeugt:

bei Temperatur von: mm Quecksilberdruck:

880° C.	47
940° „	112
950° „	117
1020° „	350
1060° „	557
1070° „	570
1100° „	940
1110° „	1040

Die Beobachtungen Chatelier's zeigen recht deutlich, weshalb das bei höherer Temperatur (1000° C. und darüber) hergestellte Calciumplumbat gesintert erscheint und hartnäckig mit Bleioxvd und Calciumoxyd verunreinigt bleibt, solange man auch bei dieser Temperatur sauerstoffhaltige Luft darüber leitet, eine Erfahrung, welche namentlich anfangs bei der fabrikmäßigen Darstellung des Präparats gemacht wurde. Sie bieten auch die Erklärung für den Umstand, daß man nur bei Regulierung der Temperatur sofort ein hochprozentiges Präparat erhält und daß man überhaupt bei seiner Herstellung die Temperaturgrenze von ca. 850° C. nicht überschreiten sollte. Seither habe ich nun auch Gelegenheit gefunden, einige Be-

²⁾ Compt. rend. 1893, 117, 109.

obachtungen anzustellen, welche über die chemische Natur der Plumbate weiteres Licht verbreiten dürften.

Zum Zwecke der Untersuchung stellte ich mir mit grosser Sorgfalt aus reinsten Materialien im gewöhnlichen Gasmuffelofen eine Quantität Calciumorthoplumbat her. Dasselbe wurde solange bei mittlerer Rotglut erhalten, unter Zutritt der Luft, bis es weder Aufbrausen mit verdünnter Salpetersäure zeigte, noch im Filtrat hiervon durch Schwefelwasserstoffwasser mehr als schwach bräunlich gefärbt wurde. Die auf jodometrischem Wege ausgeführte Analyse ergab einen Gehalt von 97 Proz. Ca_2PbO_4 ; das spez. Gewicht des Präparats wurde zu 5,71 ermittelt.

Verhalten des Calciumplumbats gegen Wasser.

a) In der Kälte.

Verschiedentliche Beobachtungen führten schon längst dazu, anzunehmen, daß sich das Ca_2PbO_4 direkt mit Wasser zu verbinden vermag. Läßt man nämlich das Präparat, mit wenig Wasser zu einem Brei angerührt, unter Ausschluss von Kohlensäure ruhig stehen, so backt es allmählich zu einer festen Masse zusammen. Am besten glückt der Versuch mit einem bei mäßiger Glühtemperatur hergestellten Präparate, welches unter allen Umständen die größte Reaktionsfähigkeit besitzt und sich hierin deutlich von einem stärker gebrannten Präparate unterscheidet, welches gegen alle Einwirkungen viel widerstandsfähiger ist. Die stattgefundene Aufnahme des Wassers ist auch an der Veränderung der Farbe von gelbrot in gelblichweiß, das nach mehrtägigem Stehen mit Wasser schließlich resultiert, zu erkennen; ebenso ergiebt das mikroskopische Bild die stattgehabte Umwandlung.

Aus den undurchsichtigen Substanzteilchen des gewöhnlichen Ca_2PbO_4 sind nämlich allmählich gröfsere Krystallaggregate gebildet worden, welche den Oxalatdrusen in den Pflanzenzellen ziemlich ähnlich sehen. Die aus den Drusen hervorstehenden Krystallindividuen sind nahezu farblos und durchsichtig.

Daß diese Krystalle nicht durch eine Zersetzung des Ca_2PbO_4 entstanden sind und nicht etwa aus Calciumhydrat bestehen, wie man vielleicht annehmen könnte, zeigt sowohl die Einheitlichkeit der Masse, als auch ihr Verhalten gegen verdünnte Salpetersäure. Mit diesem Reagens vorsichtig unter dem Mikroskop zusammengebracht, färben

sich die Krystalle, und zwar zunächst unter Erhaltung ihrer Gestalt in allen Schattierungen braun, ehe sie in ein sehr zartes Pulver von Bleisuperoxyd zerfallen. Erhitzt man die über 100° C. getrocknete Masse im Glühröhrchen, so spaltet sie erhebliche Mengen von Wasser ab. Die Krystalle sind also eine einheitliche Verbindung von Kalk, Bleisuperoxyd und Wasser.

Behufs Analysierung wurde der mit wenig Wasser nach mehrtägigem Stehen unter zeitweiliger Agitation erhaltene Krystallbrei im Vakuum über Schwefelsäure eingetrocknet. Die Bestimmung des Wassergehalts wurde durch schwaches Glühen einer gewogenen Probe in bedecktem Tiegel ausgeführt; der Gewichtsverlust ergab die Menge gebundenen Wassers. Dasselbe wird ziemlich fest von dem Körper festgehalten, da es beim Trocknen desselben bis zu 145° C. noch nicht entweicht.

Ich fand einen Gehalt von 16,42 Proz. Wasser. Die Verbindung entspricht somit der Formel $\text{Ca}_2\text{PbO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, für welche sich der berechnete Gehalt auf 17,02 Proz. beläuft.

Ein anderes, durch geringe Mengen Eisen verunreinigtes Präparat, welches ich von der chemischen Fabrik Marquart & Schulz in Bettenhausen erhielt, von der es unter der Bezeichnung „hydratisierter bleisaurer Kalk“ zu gewissen technischen Zwecken dargestellt wird, zeigte einen Gehalt von 17,1 Proz. Wasser. Auch dieses Präparat war durch Stehenlassen des Ca_2PbO_4 mit Wasser in der Kälte gewonnen worden.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß das nach der unlängst im pharmaceutischen Institut zu Breslau auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Poleck durch Herrn B. Höhnelt*) dargestellte Natriummetaplumbat ebenfalls mit 4 Mol. Wasser krystallisiert und sich also nach der Formel $\text{Na}_2\text{PbO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt zeigte.

b) In der Hitze und unter Druck.

Ganz verschieden von der Einwirkung, welche kaltes Wasser auf das Ca_2PbO_4 ausübt, ist die Reaktion, welche das erheblich über den Siedepunkt erhitzte, also unter mehrfachem Atmosphärendruck stehende Wasser mit dem Calciumplumbat hervorbringt. Das Ca_2PbO_4 nimmt zwar unter diesen Bedingungen ebenfalls Wasser

*) Archiv d. Pharmacie, Bd. 232, Seite 223—225.

auf, nämlich so viel, als der Zusammensetzung $\text{Ca}_2\text{PbO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ entspricht, doch ist hier die Anlagerung des Wassers mit einer Spaltung des Moleküls der Verbindung verbunden, unter Bildung eines komplizierteren Produkts.

Ich verfuhr in der Weise, daß ich reines, trocknes Calciumplumbat (97 Proz.) in einer silbernen Büchse, deren Deckel fest zu verschrauben ging, mit etwas destilliertem Wasser zu dünnem Brei anrührte und alsdann in dem verschlossenen Gefäße innerhalb eines Digestors erhitze, bis die Temperatur von 150°C . erreicht war. Nach dem Erkalten wurde der zu einem steifen Teige veränderte Inhalt mit einem dicken Glasstabe sorgfältig durchgerührt, um alle etwa vorhandenen Klümpchen zu verteilen und zu zerdrücken und alsdann noch ein zweites Mal bis auf 150°C . erhitzt.

Hierauf wurde der gesamte Inhalt der Büchse in ihr selbst bei lose aufgesetztem Deckel durch Erhitzen im Trockenschrank bei circa 110°C vom mechanisch beigemengten Wasser befreit, sodafs bei dieser Art des Trocknens eine Anziehung von Kohlensäure ausgeschlossen war.

Das Produkt stellte ein im Vergleich zum Ausgangsmaterial sehr voluminöses lockeres Pulver von schmutzig gelber Farbe, mit einem Stich ins Grünliche, dar. Mit Wasser angerührt reagierte es sehr stark alkalisch und zeigte unter dem Mikroskop betrachtet kein einheitliches Aussehen.

Ich beobachtete in einer Grundmasse gefärbter Körper von äußerster Feinheit hier und da gröfsere farblose Gebilde. Dieselben zeigten krystallinischen Charakter, waren aber ohne Einfluß auf das polarisierte Licht, indem sie zwischen gekreuzten Nikols dunkel blieben.

Die Wasserbestimmung wurde auch hier durch gelindes Glühen in bedecktem Tiegel und Wägen des erkalteten Rückstandes ausgeführt.

Gefunden
Prozente Wasser 10,06

Berechnet für $\text{Ca}_2\text{PbO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
10,2

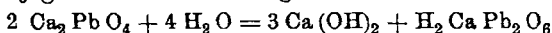
Eigentümlich ist das Verhalten des Produkts gegen Säuren.

Wenn man letztere in der Kälte und nicht zu starker Konzentration anwendet, so bewirken sie nämlich nicht, wie man erwarten sollte, die Abscheidung von braunem Bleisuperoxyd, sondern führen zunächst nur zur Bildung eines gelben Körpers, welcher erst all-

mählig dunklere Töne annimmt und durch Gelbbraun, Braun endlich in Schwarz übergeht, was zuweilen erst nach langem Stehen der Fall ist. Am langsamsten wirkt verdünnte Essigsäure ein, und bediente ich mich deshalb derselben zur Ermittlung der Natur und Zusammensetzung des gelben Produkts. Kocht man freilich den durch Hydrolyse bei 150° C erhaltenen schmutzig gelben Körper mit verdünnter Essigsäure, so geht er fast augenblicklich in Schwarz bzw. Grauschwarz über.

Es sei darauf hingewiesen, daß im Gegensatz hierzu das nicht mit Wasser behandelte Calciumplumbat, sowie auch die auf kaltem Wege erhaltene Verbindung $\text{Ca}_2\text{PbO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ von allen Säuren, selbst verdünnter Essigsäure rasch und bereits in der Kälte zersetzt wird, und daß das hierbei abgeschiedene Bleisuperoxyd stets nur eine braune, niemals aber eine schwarze Farbe zeigt.

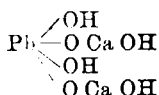
Es liegt daher in dem in der Hitze erhaltenen Produkt eine wesentlich andere Verbindung vor, als sie das Ausgangsmaterial darstellt. Die hier angeführten Thatsachen und die Resultate der weiter unten mitgetheilten Analysen führen zu dem Ergebnis, daß das Ca_2PbO_4 durch Hydrolyse bei 150° C gespalten wird in freies Calciumhydrat und eine neue Verbindung von der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{CaPb}_2\text{O}_6$ gemäß der Gleichung:



Der neue Körper $\text{H}_2\text{CaPb}_2\text{O}_6$ ist eine verhältnismäßig stabile Verbindung, welche das Calcium hartnäckig gebunden hält, und es daher in der Kälte nur schwer und ganz allmählich an Säuren abtritt, in welchem Falle der Körper schrittweise eine dunklere Färbung annimmt. Aber auch der nach dreitägigem Stehen mit einem Ueberschuß 8prozentiger Salpetersäure erhaltene schwarzgefärbte Niederschlag enthielt z. B. trotz sorgsamten Auswaschens noch 0,69 Proz. CaO (Versuch 6). Das wasserhaltige Calciumsalz ist meines Erachtens als das saure Salz einer Dibleisäure $\text{H}_4\text{Pb}_2\text{O}_6$ aufzufassen, welches unter weiterer Wasser- und Kalkabspaltung noch höhere Kondensationsprodukte zu liefern vermag.

Experimenteller Teil.

Es war zunächst zu untersuchen, ob das Produkt der in der Hitze bewirkten Hydrolyse in der That Calciumhydrat enthielt und nicht etwa nach der Formel



zusammengesetzt war.

Gegen letztere Auffassung spricht zunächst die Ungleichmäßigkeit des Präparates, wie sie die mikroskopische Besichtigung ergab, mehr aber noch der Umstand, daß bereits reines Wasser das berechnete Quantum Calciumhydrat zu entziehen vermag.

Versuch 1.

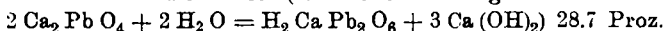
Eine abgewogene Quantität des Präparats wurde mehrmals mit kohlensäurefreiem destillierten Wasser bei Abschluß der Luft bezw. ihrer Kohlensäure ausgezogen, solange als das Waschwasser noch alkalisch reagierte. Der verbliebene Rest wurde auf tariertem Filter gesammelt, bei 105° C getrocknet und gewogen: der Körper blieb bei dieser Behandlung von Anfang an bis nach dem Trocknen von gelblicher Farbe.

Von 1,1894 g Substanz blieben zurück 0,8516

Mithin betrug der ausgewaschene Teil 0,3378 g.

Gefunden also Prozente des Verlustes 28,4.

Berechnet (für die Umsetzung



Mit dem auf dem Filter verbliebenen Körper wurde eine Wasserbestimmung ausgeführt und zwar durch Erhitzen desselben in einem Strome trockner und kohlensäurefreier Luft, Aufsaugen des ausgetretenen Wassers im Chlorcalciumrohr und Wägen der Gewichtszunahme des letzteren.

0,7965 g Substanz gaben 0,0275 g Wasser.

Gefunden Prozente Wasser 3,45.

Berechnet für den Körper $\text{H}_2 \text{CaPb}_2 \text{O}_6$ 3,2 Proz.

Bei der Erhitzung des schmutzig gelben Präparats im Glühröhr wurde, wie auch in allen folgenden analogen Fällen, die Beobachtung gemacht, daß der Körper zunächst Wasser abspaltete, sich alsdann tiefdunkel färbte, welche Erscheinung jedenfalls auf einer Abspaltung von Bleisuperoxyd beruht, und daß er erst am Schluß nach Entwicklung von freiem Sauerstoff wieder heller wurde. Die Farbe des geglühten Präparats war nach dem Erkalten blafsleberbraun.

Versuch 2.

Hier wurde das Präparat mit circa einprozentiger Essigsäure im Ueberschuß behandelt und nur 20 Minuten mit derselben in Berührung gelassen.

2,0662 g Substanz verloren hierbei 0,6241 g.

Der Verlust ist also größer als in Versuch 2; die Farbe des ausgewaschenen Präparats war hellbraun.

Versuch 4.

Hier wurde das Präparat nach dem Anreiben mit Wasser kurze Zeit mit ca. 8prozentiger Salpetersäure maceriert, bis sich eben Dunkelfärbung (dunkelbraungelb) einzustellen begann. Es wurde alsdann rasch abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

0,6024 g Substanz verloren hierbei 0,1978 g.

Gefunden also Prozente Verlust 34,2

Berechnet unter Berücksichtigung der Korrektur (nach

Anmerkung) 30,8

0,3467 g des trockenen Körpers verloren beim Glühen im Luftstrom 0,008 g Wasser und 0,0172 g Sauerstoff

Der Glührückstand ergab, mit Salpetersäure behandelt, 0,0637 g PbO_2 .

Gefunden also Prozente Wasser . . . 2,3

" " " Sauerstoff . . 5,35

" " " Bleisuperoxyd. 18,3

Versuch 5.

Um zu zeigen, wie verschieden sich das gewöhnliche Calciumplumbat Ca_2PbO_4 und das unter Druck in der Hitze hydratisierte ($\text{Ca}_2\text{PbO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$), enthaltend den Körper $\text{H}_2\text{CaPb}_2\text{O}_6$ gegen Säuren verhalten, wurde von jedem der Präparate eine Probe nach dem Anreiben mit wenig Wasser mit einem Ueberschuß 10proz. Salpetersäure angerührt und 10 Minuten damit in der Kälte stehen gelassen.

A. Gewöhnliches Calciumorthoplumbat (Ca_2PbO_4).

0,8561 g Substanz erlitten einen Verlust von 0,2765 g.

Gefunden also Prozente Verlust 32,3 *)

Berechnet für die Formel Ca_2PbO_4 auf wasserfrei PbO_2 33,9

Der hier erhaltene Niederschlag besaß ganz die dem Bleisuperoxyd zukommende dunkelchokoladenbraune Farbe, änderte dieselbe auch nicht beim Trocknen bei 110°C . Vom Trockenrückstand gaben 0,5232 g 0,0079 g Wasser und 0,0335 g Sauerstoff.

Gefunden also Prozente Wasser 1,5

" " " Sauerstoff 6,4.

Berechnet für reines, d. h. wasserfreies Bleisuperoxyd

Prozente Sauerstoff 6,6.

Der Glührückstand besaß nach stärkerem Glühen eine rein gelbe Farbe, löste sich klar in verdünnter Salpetersäure, ohne braune Flocken von PbO_2 abzuschcheiden. Er enthielt demnach kein Calcium mehr wie

*) Rechnet man hier den wenige Zeilen später erwähnten, im Bleisuperoxyd gefundenen Wassergehalt von 1,5 Proz. hinzu, so erhöht sich der Betrag des Verlustes, entsprechend der Berechnung auf 33,8 Proz.

auch noch durch das Fehlen jeder Flammenfärbung bei der mit der sauren Lösung ausgeführten Platindrahtprobe konstatiert wurde.

Die in diesem Versuche abgeschiedene braune Verbindung bestand somit aus reinem Bleisuperoxyd.

B. Durch Hydrolyse gespaltenes Präparat.

0,5577 g Substanz erlitten einen Verlust von 0,1897 g.

Gefunden also Verlust in Prozenten 34,3

Berechnet für den Körper $H_2CaPb_3O_8$ unter Berücksichtigung

der Korrektur (nach Anmerk. 1 Seite 382) 30,8

Berechnet für den Körper $H_2CaPb_3O_8$ unter Berücksichtigung

der Korrektur 33,9

Das Produkt der Einwirkung der Salpetersäure war ein grau-brauner, fast aschfarbener Körper, welcher nach dem Trocknen bei $110^{\circ}C$. etwas heller (braun) gefärbt erschien.

Der Trockenrückstand ergab beim Glühen von 0,3210 g Substanz 0,0088 g Wasser auf 0,0171 g Sauerstoff.

Mit verdünnter Salpetersäure behandelt ergab der Glührückstand 0,0445 g PbO_2 , woraus sich ein Gehalt von 0,0236 CaO berechnet.

Gefunden also Prozent Wasser 2,74

" " " Sauerstoff 5,3

" " " CaO 7,3

Berechnet für die Formel $CaPb_3O_7 + H_2O$:

Prozente Wasser 2,27

" Sauerstoff 5,00

" CaO 7,14

Aus diesen Ziffern dürfte hervorgehen, daß in dem vorliegenden Körper das Calciumsalz einer Triblesäure $H_4Pb_3O_8$ ermittelt wurde.

Es sei bemerkt, daß das Resultat dieses Versuches ziemlich mit dem des Versuches 4 übereinstimmt, nur ist dort der aus dem abgeschiedenen Bleisuperoxyd berechnete Kalkgehalt etwas zu hoch.

Versuch 6.

Um zu sehen, wie weit die Zersetzung des gelben hydrolysierten Calciumplumbats in der Kälte gehen kann, wurde dasselbe mit einem Ueberschuß 10proz. Salpetersäure 3 Tage lang unter bisweiligem Umrühren stehen gelassen. Der Niederschlag war alsdann in feuchtem Zustande tiefschwarz, zeigte aber nach dem Trocknen bei $110^{\circ}C$. eine mehr bräunliche Farbe.

1,7303 g Substanz erlitten hierbei einen Verlust von 0,6998

Gefunden also Prozente Verlust 40,4

Vom Trockenrückstand gaben 0,6567 g Substanz 0,0066 g Wasser, ferner 0,0431 g Sauerstoff und 0,0126 g PbO_2 . im Filtrat wurden auf

gewichtsanalytischem Wege durch Ueberführung ins Oxalat u. s. w. 0,0042 g Ca O ermittelt.

Gefunden also in Prozenten	Wasser	1,00
" " " "	Sauerstoff	6,50
" " " "	Calciumoxyd	0,69
(aus dem Pb O_2 ermittelt 0,89).		

Es zeigt sich also, daß selbst nach tagelangem Stehen des hydrolysierten, bezw. kondensierten Präparats mit überschüssiger Salpetersäure noch nicht alles Calcium entfernt worden war, während das gewöhnliche Calciumplumbat ($\text{Ca}_2 \text{Pb O}_4$) bereits nach 10 Minuten (Versuch 4 A) alles Ca abgetreten hatte.

Zusammenfassung der Resultate.

Aus den vorliegenden Untersuchungen ergibt es sich, daß durch die Einwirkung von Wasser auf $\text{Ca}_2 \text{Pb O}_4$ zwei verschiedene Produkte entstehen, je nachdem, ob man in der Kälte oder in der Hitze arbeitet.

In ersterem Falle resultiert das krystallinische Präparat $\text{Ca}_2 \text{Pb O}_4 + 4 \text{H}_2 \text{O}$; in der Hitze dagegen findet eine Hydrolyse und Spaltung der Verbindung statt, verbunden mit einer Kondensation, als deren Produkt der neue Körper $\text{H}_2 \text{Ca Pb}_2 \text{O}_6$ entsteht. In Bezug auf ihr Verhalten gegen Säuren sind das gewöhnliche Calciumorthoplumbat $\text{Ca}_2 \text{Pb O}_4$ und das wasserhaltige $\text{Ca}_2 \text{Pb O}_4 + 4 \text{H}_2 \text{O}$ einerseits und das durch Hydrolyse entstandene Produkt



andererseits, ein Gemenge von Calciumhydrat und dem Körper $\text{H}_2 \text{Ca Pb}_2 \text{O}_6$, wesentlich von einander unterschieden.

Erstere beiden Körper wurden durch Säuren sofort in braunes (wasserhaltiges) Pb O_2 zerlegt, aus letzterem entsteht dagegen zunächst unter Beseitigung des bloß beigemischten $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ die gelbe Verbindung $\text{H}_2 \text{Ca Pb}_2 \text{O}_6$ in reinem Zustande.

Daß in der That das $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nur beigemischt ist, die Verbindung $\text{H}_2 \text{Ca Pb}_2 \text{O}_6$ also das direkte Produkt der in der Hitze ausgeführten Hydrolyse ist, ergibt auch der Umstand, daß bereits kohlensäurefreies destilliertes Wasser alles $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ausziehen vermag (Versuch 1).

Bei längerer Einwirkung von Säuren wird aber auch die Verbindung $\text{H}_2 \text{Ca Pb}_2 \text{O}_6$ zerlegt; indessen wird nur schrittweise, je nach der Länge der Einwirkung und der Konzentration der Säure.

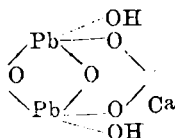
das Calcium entzogen, weshalb dann auch der Gesamtverlust wie der Gehalt an disponiblen Sauerstoff bzw. Pb O_2 steigt, umgekehrt aber der an Ca und H_2O fällt, wie folgende Zahlen zeigen:

Versuche:	2.	3.	4.	5B.	6.
Gesamtverluste:	30,2	32,4	34,2	34,3	40,4
disponibler Sauerstoff	4,9	—	5,35	5,3	6,5
Wassergehalt	3,09	—	2,3	2,74(?)	1,0

Die schrittweise Zersetzung ist äußerlich an der Zunahme der Färbung zu verfolgen, welche von Gelb durch Graubraun bis zu tiefem Schwarz vor sich geht. Am mildesten wirkt Essigsäure, doch führt auch diese Säure schließlich zur Bildung eines rein schwarzen Körpers.

Da nun auch nach längerem Stehen mit kalter Salpetersäure der Kalkgehalt nicht vollständig herausgezogen wird, andererseits das gewöhnliche $\text{Ca}_2\text{Pb O}_4$ seinen Kalkgehalt ziemlich rasch und vollständig verliert, so muß man annehmen, daß die aus dem Ausgangsprodukt $\text{H}_2\text{Ca Pb}_2\text{O}_6$ unter Abspaltung von Wasser und Calciumoxyd entstehenden Produkte nichts anderes als Salze von Polybleisäuren sind.

Der Körper $\text{H}_2\text{Ca Pb}_2\text{O}_6$ ist daher selbst als das saure Calciumsalz einer Dibleadure $\text{H}_4\text{Pb}_2\text{O}_6$ aufzufassen, etwa entsprechend beistehender Konstitution:



Er kann daher nicht als bloßes saures Calciumorthoplumbat gelten. Denn gegen den Charakter als saures Monoplumbat spricht der Umstand, daß die Verbindung außer Wasser successive Calcium verliert, und daß man aus gewöhnlichem krystallischen $\text{Ca}_2\text{Pb O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ auch bei vorsichtigem Zusatz von Säuren und bei noch so langem Stehen mit viel Wasser in der Kälte diese Verbindung nicht erhält. Höchstens resultiert dabei ein braunes, Pb O_2 enthaltendes Endprodukt

Außer dem Calciumdiplumbat ist auch noch das Calcium triplumbat $\text{H}_2\text{Ca Pb}_3\text{O}_8$ (Versuch 5B) dargestellt worden. Es dürfte somit die Existenz einer Di- und Tribleadure, zunächst wenigstens

in ihren Calciumsalzen nachgewiesen sein. Andere Polyplumbate konnten bisher nicht gefasst werden, doch erscheint ihre Existenz wahrscheinlich, wenn es auch in der Natur der Sache liegt, daß ihre Isolierung bei dem successiven Uebergange dieser Körper ineinander große Schwierigkeiten machen wird und auf dem bisher von mir eingeschlagenen Wege mehr Sache des Zufalls ist.

Für die Existenz von Polyplumbaten spricht auch noch der Umstand, daß sämtliche vorstehend analysierten Verbindungen, in trockenem Zustande gelb, hellbraun bis braun, sich beim Erhitzen von einem gewissen Temperaturgrade an plötzlich tief dunkel färben, indem sie dann offenbar, ehe der disponible Sauerstoff abgetreten wird, reines Pb O_2 abscheiden; erst bei höherer Temperatur wird auch letzteres zerlegt.

Läge in obigen Verbindungen nur eine Mischung von Plumbat mit Bleisuperoxyd vor, so würden sie schon bei gewöhnlicher Temperatur dunkel gefärbt erscheinen und außerdem auch beim Erhitzen die Farbe nicht wesentlich bis zum Zeitpunkt der Sauerstoffabgabe ändern.

Zum Schlusse sei darauf hingewiesen, daß ja auch bei den verwandten Elementen Silicium und Zinn Salze von Polysäuren konstatiert worden sind. Es bietet somit der Nachweis der Existenz von Polybleisäuren eine weitere Bestätigung der Zugehörigkeit des Bleis in seiner höchsten Oxydationsstufe zur Gruppe der vierwerthigen Elemente, bezw. zur Gruppe des Kohlenstoffes oder Siliciums.

Mitteilung aus dem chem.-pharmac. Laboratorium der Herzogl. technisch. Hochschule in Braunschweig.

Beiträge zur Verunreinigung und Selbstreinigung von Flußläufen.

I.

Ueber die Veränderung, welche das Wasser der Oker und Aller durch die Abwässer der Chlor- kaliumfabrik der Gewerkschaft Thiederhall erleidet.

Von H. Beckurts.

I. Einleitung.

Auf der Feldmark Thiede bei Braunschweig ist durch die Gewerkschaft Thiederhall vor einigen Jahren ein mächtiges Kalisalz-