Mitteilungen aus der pharmazeutischen Abteilung des
chemischen Instituts der Königlichen Universität Münster i. W.

Untersuchungen über die Orthoplumbate der Erdalkalien (V).

Ueber ein gemischtes Kalk-Blei-Orthoplumbat.

Von Georg Kaßner.

(Eingegangen den 20. II. 1903.)

Nachdem von mir¹⁾ bereits früher und später von Grützner und Höhnel²⁾ gezeigt worden war, daß aus dem Calciumorthoplumbat Ca_2PbO_4 durch Abspaltung von Kalk auf trockenem wie auf nassem Wege das entsprechende Metaplumbat CaPbO_3 erhalten werden kann, welches, nach dem Verfahren der beiden letztgenannten Autoren gewonnen, 4 Moleküle Krystallwasser enthält, erschien es mir aus mehreren Gründen wichtig, zu versuchen, ob sich nicht auch auf synthetischem Wege das Metaplumbat erzeugen lasse. Es schien mir auch technisch von gewissem Wert zu sein, wenn es gelänge, mit ähnlicher Leichtigkeit, mit der das Ca_2PbO_4 durch Glühen seiner Komponenten an der Luft erhalten werden kann, auch das entsprechende Metaplumbat CaPbO_3 zu erzeugen.

Ich ging dabei von dem Gedanken aus, daß sich die Vereinigung der Komponenten Kalk und Bleioxyd unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft zu Metaplumbat vielleicht bei einer Temperatur bewirken lasse, welche unter der Zersetzungstemperatur dieses Stoffes liegt, wobei daran erinnert³⁾ sein möge, daß beim Erhitzen wesentlich über 500°C. hinaus das Calciummetaplumbat im Sinne folgender Gleichung zerfällt:

Allein sämtliche auf das gesteckte Ziel gerichteten Versuche ergaben ein negatives Resultat. Obwohl beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Kalk und reinem Bleioxyd Sauerstoff aus der Luft aufgenommen wird, so war doch seine Menge unter den erwähnten Temperaturbedingungen nicht derartig groß, daß man aus ihr auf eine glatte Entstehung des Calciummetaplumbates schließen könnte. Es

¹⁾ Archiv der Pharm. 1895, Bd. 233, S. 503.

²⁾ Ebendasselbst S. 516 u. 518.

³⁾ Ebenda S. 504.

zeigte sich vielmehr, daß als Hauptprodukt nur ein gemischtes Kalkbleiorthoplumbat, offenbar der Formel $\text{Ca}_{\text{Pb}} > \text{PbO}_4$ entsprechend, erhalten wird, welchem der überschüssige Kalk als solcher beigemischt bleibt oder als Karbonat, wenn nicht sorgfältigst aller Zutritt von Kohlensäure fern gehalten wurde.

Experimenteller Teil.

Versuch 1. Es wurden 5,6 g ($= \frac{1}{10}$ Molekül) reiner Aetzkalk, wie man ihn leicht durch Glühen von reinem präzipitierten Calciumkarbonat vor dem Gebläse erhalten kann, mit 22,3 g ($= \frac{1}{10}$ Molekül) reinsten ausgeglühten gelben Bleioxyds (Massicot) innig gemischt und in einem aus schwer schmelzbarem Glase gefertigten Kölbchen mit flachem Boden innerhalb eines Luftbades erhitzt, während langsam ein Strom kohlensäurefreier Luft hindurchgeleitet wurde. Die Temperatur betrug 300–400° C. und dauerte dieser erste Versuch im ganzen 20 Stunden. Von Zeit zu Zeit wurden Proben entnommen und auf ihren Sauerstoffgehalt hin untersucht. Zu diesem Zwecke wurde eine abgewogene Probe der Substanz im Bunsenschen Apparat mit Salzsäure gekocht und das entwickelte Chlor in einer Lösung von jodsäurefreiem Jodkalium aufgefangen. Das ausgeschiedene Jod wurde mittelst $\frac{1}{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung titriert.

Den Fortschritt der Oxydation zeigen folgende Zahlen, welche die Anzahl der auf je 0,2 g des Produktes verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ N.- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung ausdrücken:

1,56, 3,16, 3,64, 4,87, 5,55, 5,43.

Das Produkt unterschied sich im Aussehen nur wenig von dem der Rohmischung; in den späteren Versuchen wurde es immer deutlicher rot gefärbt.

Versuch 2. Hier wurde die Temperatur höher gewählt; sie wurde auf 450–475° C. gehalten, da der langsame Fortschritt der Oxydation im Versuch 1 mit dem Fehlen der richtigen Hitze in Zusammenhang gebracht wurde. Außerdem wurde die Mischung vor dem Erhitzen schwach mit Wasser befeuchtet, in der Meinung, daß sich das Metaplumbat aus Calciumhydrat leichter bilden lasse wie aus dem Anhydrid. So wurde wiederum 20 Stunden lang im Strome kohlensäurefreier Luft erhitzt.

Nach dieser Zeit beobachtete ich, daß die Mischung in der überwiegenden oberen Hälfte (a) des Gefäßes eine rötliche Farbe angenommen hatte, während sich am Boden des Glasgefäßes eine niedrige Schicht eines helleren Produktes (b) befand; offenbar war hier die Temperatur ein wenig zu hoch gewesen, da das Glasgefäß auf der Asbest-Wandung des geheizten Luftbades direkt aufgelegt hatte.

Es verbrauchten nun 0,2 g des rötlichen Präparates (a) aus der oberen Hälfte des Kolbeninhalts 5,88 ccm $\frac{1}{10}$ N.- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung und 0,2 g des helleren Präparates (b) 5,33 ccm. Es war also die Oxydation nicht wesentlich über das Resultat des ersten Versuches hinausgekommen.

Versuch 3. Die aus dem vorigen Versuch stammende Masse wurde nochmals gründlich gemischt, mit Wasser befeuchtet, wobei wegen des in derselben enthaltenen Aetzkalks Erwärmung beobachtet wurde, und alsdann wiederum zwischen 450 und 475° C. erhitzt.

Nach 3stündigem Erhitzen entsprachen 0,2 g des Präparates 6,34 ccm $\frac{1}{10}$ N.- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung, nach weiteren 5 Stunden Erhitzungsdauer 6,9 ccm.

Auch hier war am Boden des Glasgefäßes eine geringe Abblassung der Färbung zu erkennen; 0,2 g dieses helleren Produktes verbrauchten nur 6,62 ccm $\frac{1}{10}$ N.- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung.

Versuch 4. Eine neue Portion der ursprünglichen Mischung wurde 40 Stunden lang auf 460—480° C. im Luftstrome erhitzt. Es wurde auf diese Weise ein ziegelrotes Pulver erhalten, von welchem 0,2 g ebenfalls wie in Versuch 3 6,9 ccm $\frac{1}{10}$ N.- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung verbrauchten.

Damit schien mir nun das Maximum der Sauerstoffaufnahme erreicht zu sein. Nichtsdestoweniger zeigte sich die Masse doch nicht homogen, da man schon mit bloßem Auge weißliche Körperchen in derselben erkennen konnte. Wurde das Präparat auf 540° C. erhitzt, so fand offenbar eine Umlagerung statt, die mit Sauerstoffverlust verknüpft ist; denn nach dem Erhitzen sah das vorher rote Produkt in kaltem Zustande dunkelfleischfarben aus und statt 6,9 ccm wurden dann nur noch 5,33 ccm $\frac{1}{10}$ N.- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung auf 0,2 g Substanz verbraucht.

Da ich die erwähnten helleren Körperchen für ungebundenen Kalk hielt, so wurde das Präparat durch Macerieren mit Wasser von demselben zu befreien gesucht.

0,5 g des Präparats wurden zu diesem Zwecke mit kohlensäurefreiem destillierten Wasser angerieben, rasch in einen Maßkolben von 100 ccm Inhalt gespült und mit demselben Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Nach längerem Stehen bei wiederholtem Umschütteln wurde durch ein trockenes Filter filtriert. 25 ccm des Filtrats verbrauchten zur Neutralisation 1,6 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure; im ganzen war also eine 6,4 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entsprechende Menge Kalk (= 0,0179 Ca O) durch Wasser ausgezogen worden. Der Gehalt an ungebundenem Kalk ist also nur gering und entspricht somit nur 3,58% des Präparats. Das letztere enthielt indessen auch trotz aller bei der Herstellung

beobachteten Vorsicht eine geringe Menge Kohlensäure. Dieselbe wurde aus einer gewogenen Probe mit verdünnter Salpetersäure in der Wärme ausgetrieben, durch ein Chlorcalciumrohr getrocknet und in einem Liebig'schen Kaliapparat aufgefangen.

In 1,5824 g Substanz wurden auf diese Weise 0,023 g Kohlensäure gefunden, sodaß sich hieraus ein Gehalt des Präparats an $3,28 \text{ CaCO}_3$ berechnet.

Das Präparat war demnach um die Summe beider Verunreinigungen ($3,58\% \text{ CaO} + 3,28\% \text{ CaCO}_3 = 6,86$) zu vermindern und somit auf ein nur $100 - 6,86 = 93,14\%$ iges Präparat die gefundene Sauerstoffmenge zu übertragen.

Würde man nun die Entstehung des Calciummetaplumbats CaPbO_3 annehmen nach der Gleichung

so müßten auf 0,2 g eines derartigen $93,14\%$ igen Präparats 12,57 ccm $\frac{1}{10} \text{ N-Natriumthiosulfatlösung}$ verbraucht werden zur Titrierung des davon im Destillationsprozeß mit Salzsäure ausgeschiedenen Jods.

Für den Verlauf der Oxydation nach der Gleichung

würden dagegen für 0,2 g eines $93,14\%$ igen Präparats 7,19 ccm $\frac{1}{10} \text{ N-Natriumthiosulfatlösung}$ erforderlich sein.

Bei der Entstehung einer bloßen Mischung von Mennige und Kalk nach der Gleichung

berechnet sich auf 0,2 g eines $93,14\%$ igen Präparats nur ein Verbrauch von 5,48 ccm $\frac{1}{10} \text{ N-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

Schließlich könnte auch noch die Gleichung

in Betracht kommen; ein nach dieser entstandenes Produkt müßte für 0,2 g eines $93,14\%$ igen Präparats 8,07 ccm $\frac{1}{10} \text{ N-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung erfordern.

In den vorstehenden 4 Fällen ist bei der Berechnung zunächst immer nur der reine kalkfreie Körper, also in a) CaPbO_3 , in b) $\overset{\text{Ca}}{\text{Pb}} > \text{PbO}_4$, in c) Pb_3O_4 und in d) Pb_2O_3 als $93,14\%$ iges Präparat in Rechnung gezogen worden.

Berechnet man dagegen, was allein nur zur Vergleichung herangezogen werden kann, die immer für die ganze rechte Seite obiger Gleichungen, also in b—d für die betreffenden Mischungen in Betracht kommende Menge $\frac{1}{10} \text{ N-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, so erhält man

in a) für 0,2 g CaPbO_3 ($93,14\%$) 12,57 ccm (100%) 13,49 ccm

„ b) „ 0,2 „ $\overset{\text{Ca}}{\text{Pb}} > \text{PbO}_4 + \text{CaO}$ ($93,14\%$) 6,49 „ (100 „) 6,97 „

„ c) „ 0,2 „ $\text{Pb}_3\text{O}_4 + 3 \text{CaO}$ ($93,14\%$) . . 4,37 „ (100 „) 4,69 „

„ d) „ 0,2 „ $\text{Pb}_2\text{O}_3 + 2 \text{CaO}$ ($93,14\%$) . . 6,49 „ (100 „) 6,97 „

Es käme also hiernach nur die Bildungsgleichung b) und d) in Betracht, da bei den besten der erhaltenen Präparate für 0,2 g nicht mit Wasser ausgezogene Substanz 6,9 ccm $\frac{1}{10}$ N.- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung verbraucht wurden.

Da indessen der Betrag an mit Wasser ausziehbarem Kalk nur $3,58 + 1,838\%$ (letzte Zahl aus den gefundenen $3,28\%$ CaCO_3 berechnet) beträgt, also $= 5,418\%$, während sich für die Reaktionsgleichung d) ein Gehalt von $19,54\%$ freiem Kalk berechnet, so kann tatsächlich nur die Bildungsgleichung b) berücksichtigt werden.

Es ergibt sich also, daß aus der Mischung von Bleioxyd und Aetzkalk bei niedriger Erhitzungstemperatur von $450-480^\circ \text{C}$. nur ein Kalkbleiorthoplumbat der Formel $\text{Ca}^{\text{Ca}} > \text{PbO}_4$, aber kein Metaplumbat CaPbO_3 erhalten wird.

Dasselbe stellt ein lockeres, in Wasser unlösliches Pulver von schöner ziegelroter Farbe dar, von etwas hellerer Nuance als die der Mennige.

Das Verhalten der neuen Verbindung ist ganz dasjenige der Orthoplumbate, Salzsäure entwickelt mit derselben Chlor, Salpetersäure, Essigsäure und andere Säuren scheiden braunes Bleidioxyd ab.

Die bei stärkerem Erhitzen der Verbindung eintretende, mit Sauerstoffverlust verknüpfte Verfärbung dürfte vielleicht auf folgende Weise zustande kommen:

oder für den reinen Körper:

Daß aber der Verlust an Sauerstoff nicht so groß gefunden wurde, als er nach diesen Gleichungen erwartet werden mußte, hängt offenbar damit zusammen, daß die Zersetzungstemperatur des gemischten Kalkbleiplumbats und die Bildungstemperatur des Calciumorthoplumbats nahe beieinander liegen, sodaß sich bei der in der ersten Gleichung berücksichtigten Gegenwart von Kalk an die Zersetzungsgleichung sofort die Bildungsgleichung

anschließt, sodaß kein höherer Betrag an Sauerstoff verloren gehen kann.

Zusammenfassung.

1. Beim Erhitzen einer Mischung äquivalenter Mengen Bleioxyd und Calciumoxyd erhält man bei Temperaturen zwischen 450 und 480°C . an kohlensäurefreier Luft kein Calciummetaplumbat CaPbO_3 .

sondern neben unverbundenem Kalk eine neue Verbindung, welche als ein gemischtes Kalkbleiorthoplumbat aufgefaßt werden muß und welcher daher die Formel $\text{Ca}_{\text{Pb}} > \text{PbO}_4$ gegeben wird.

2. Die Verbindung $\text{Ca}_{\text{Pb}} > \text{PbO}_4$ ist ein Körper von rötlicher Farbe, welcher bei Temperaturen über 550°C . hinaus wieder zerstört wird, indem er unter Farbenänderung und partiellem Sauerstoffverlust in eine Mischung von Calciumorthoplumbat und Bleioxyd zerfällt, gemäß der Gleichung: $2 \text{Ca}_{\text{Pb}} > \text{PbO}_4 = \text{Ca}_2\text{PbO}_4 + 3\text{PbO} + \text{O}$.

Ueber das Rechts-Cadinen.

Von Dr. E. Deussen-Leipzig.

(Eingegangen den 19. II. 1903.)

E. Grimal veröffentlicht in den Comptes rendus (Oktoberheft 1902, No. 15, pag. 1582 und Dezemberheft 1902, No. 23, pag. 1057) seine Untersuchungen über das Atlas-Cedernholzöl und gibt pag. 1058 (No. 23) an, daß bis jetzt nur Links-Cadinen und seine Halogenwasserstoffderivate bekannt wären, während es ihm gelungen wäre, Rechts-Cadinen und seine Halogenwasserstoffderivate herzustellen. Seine diesbezüglichen Worte lauten: „Comme, jusqu'ici, les dérivés halogénés du cadinène, droit ou gauche, ainsi que le cadinène régénéré, n'étaient connus que sous la seule forme lévogyre, la présente Note a pour but de faire connaître nos résultats sur ce sujet“.

Grimal hat das Rechts-Cadinen 1. durch fraktionierte Destillation aus dem Oele, 2. durch Behandlung des Rechts-Cadinendichlorhydrats mit Natriumacetat und Eisessig gewonnen.

Auch meine Untersuchungen über die Zusammensetzung des westindischen Sandelholzöles (dieses Archiv 1900, pag. 149 und Mai 1902, pag. 288) führten zur Isolierung eines rechtsdrehenden Cadinens, das ich durch häufig fraktioniertes Destillieren im Vakuum zu trennen im stande war.

Mithin ist die Bemerkung Grimal's, daß vor seinen Untersuchungen ein rechtsdrehendes Cadinen unbekannt war, nicht stichhaltig, unbekannt war nur ein regeneriertes Rechts-Cadinen.