Mittheilungen aus der pharmaceutischen Abteilung des chemischen Instituts der Akademie Münster i. W.

Untersuchungen über die Orthoplumbate der Erdalkalien (II).

Von Georg Kassner.

(Eingegangen am 7. Juli 1895).

Die in meiner letzten Abhandlung im Archiv der Pharmacie (Band 232 Heft 5, S. 375—387) beschriebenen neuen Verbindungen, nämlich das krystallwasserhaltige Calciumorthoplumbat ($\text{Ca}_2 \text{PbO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$) und das Calciumdiplumbat ($\text{Ca H}_2 \text{Pb}_2 \text{O}_6$), sind inzwischen weiter von mir studiert worden.

Dabei hat es sich gezeigt, daß man aus beiden Körpern durch verhältnismäßig einfache Behandlung leicht zu zwei neuen Körpern gelangen kann.

Bei Gelegenheit der Bestimmung des Wassergehaltes in der Verbindung $\text{Ca}_2 \text{PbO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$ nahm ich wahr, daß sich das Präparat während des Erhitzens tief braun färbte, sodaß ich ursprünglich auf den Gedanken kam, es finde eine Abspaltung von Bleisuperoxyd statt auf Grund einer ganz eigenartigen Konstitution dieser krystallwasserhaltigen Verbindung. Das ist jedoch, wie unten gezeigt wird, nicht der Fall.

Die dunkelbraune Färbung tritt übrigens nur während der ersten Hälfte des Erhitzens auf und ist daher nur bei vorsichtiger Steigerung der Temperatur sichtbar. Bei stärkerer Erhitzung verschwindet die Farbe wieder und es bleibt alsdann das wasserfreie Calciumorthoplumbat von seinem natürlichen, fleischfarbenen Aussehen zurück.

Dieses Verhalten bestimmte mich, die Art der Wasserabspaltung bei diesem Präparate etwas näher zu studieren. Zu diesem Zwecke wurden abgewogene Mengen der Verbindung, welche aus 97 procentigem Orthoplumbat hergestellt worden war, in einem zu einer Kugel ausgezogenen Glühröhrchen und innerhalb eines Lufttrockenkastens von Nickel *) langsam einer allmählig gesteigerten

*) Derselbe war von der Firma Desaga in Heidelberg bezogen worden.

Temperatur unterworfen. Zum Messen der letzteren bediente ich mich eines mit komprimierter Kohlensäure über der Quecksilberfüllung versehenen Thermometers, mit welchem Temperaturen bis zu 560° ermittelt werden können.

In gewissen Intervallen wurde alsdann der Wasserverlust durch Wägen der im Exsiccator erkalteten Röhrchen bestimmt. Die Glühröhrchen wurden übrigens während der Erhitzung im Luftbade mit einem lose aufgesetzten Asbestpfropfen verschlossen, um möglichst das Eindringen kohlensäurehaltiger Luft zu verhüten, gegen welche das krystallwasserhaltige Ca_2PbO_4 sehr empfindlich ist; der Austritt des verdampfenden Wassers wird durch den losen Verschluss dagegen nicht verhindert.

Wie ich schon früher¹⁾ bemerkt habe, ist bis zu 145°C ein Wasserverlust nicht zu konstatieren; deutliche Mengen von Wasser gehen erst bei 160°C und darüber hinweg. Die Erhitzung wurde bis 250°C gesteigert und circa 10 Stunden um diese Temperatur herum (240 — 250) erhalten, bis eine weitere Gewichtsabnahme nicht mehr konstatiert werden konnte.

1,201 gr Substanz hatten verloren	0,14 H_2O = 12,5 %
1,9034 „ „ „ „	0,223 „ = 11,7 %
1,1129 „ „ „ „	0,1267 „ = 11,4 %
<hr/>	
im Mittel 11,8 % Verlust.	

Da nun der Wassergehalt des reinen krystallisierten Orthoplumbats 17,02 % beträgt, der des mit 3 % unverbundener Stoffe (Kalk und Bleioxyd) verunreinigten sich auf 16,5 % berechnet — ich fand früher²⁾ 16,42 % — so ersieht man, daß rund drei Viertel des Krystallwassers aus der Verbindung $\text{Ca}_2\text{PbO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$ beim Erhitzen derselben auf 250°C ausgetrieben worden sind.

Gefunden 11,8 %

Berechnet für 97prozentiges Präparat 12,36 %
 „ „ chemisch reines „ 12,75 %

Das vierte Molekül Wasser ist somit noch in dem erhaltenen Produkt verblieben, welches einen Körper von lockerer Beschaffenheit und zimmtbrauner Farbe darstellt. Indessen erwies sich derselbe als keine einheitliche Substanz.

¹⁾ Archiv d. Ph. Bd. 232 S. 378.

²⁾ l. c.

Schon die Besichtigung unter dem Mikroskop zeigte, daß ein Gemenge zweier verschiedener Körper vorlag. Zwischen den braunen Partikelchen der Grundsubstanz lagen zahlreiche kleine, farblose Körnchen zerstreut. Wurde das Präparat zwischen gekreuzte Nicols gebracht, so leuchteten lediglich diese farblosen Körnchen hell auf.

Ihre Natur ergab die nachträgliche Behandlung mit kohlensäurefreiem destilliertem Wasser, welches dieselben zur völligen Lösung und zum Verschwinden brachte, sodaß sich alsdann die braune Masse völlig gleichmässig zeigte. Das Wasser nahm stark alkalische Reaktion an und trübte sich beim Einblasen von Kohlensäure.

Die farblosen Gebilde waren somit nichts anderes als Calciumhydrat, dessen Wassergehalt erst bei höherer Temperatur vertrieben werden kann.

Um die Menge des durch das Erhitzen des $\text{Ca}_2\text{PbO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ auf 250°C . gebildeten Calciumhydrats zu bestimmen, wurden abgewogene Quantitäten des erhitzten Präparats mit einem gemessenen und hinreichenden Volumen kohlensäurefreien destillierten Wassers geschüttelt und im Filtrat das gelöste $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durch Titrieren bestimmt.

1. für das Filtrat (in Summa 200 ccm) von 0,9862 gr. Substanz verbrauchte ich 60,8 ccm $\frac{1}{10}$ n. HCl, entsprechend

$$\text{also } 0,169 \text{ gr. CaO} = 17,1 \%$$

2. für das Filtrat (200 ccm) von 0,4185 gr. Substanz verbrauchte ich 25,5 ccm $\frac{1}{10}$ n. HCl, entsprechend 0,0712 gr. CaO = 17 %

Gefunden also im Mittel 17,05 % Calciumhydrat.

Berechnet für die Zusammensetzung $\text{Ca PbO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$: 17,6 %

Das Filtrat enthielt übrigens bei der Prüfung mit Schwefelwasserstoffwasser auch nicht die geringste Spur von Blei.

Es ist somit durch das bloße Erhitzen auf 250°C . das kristallisierte Orthoplumbat gespalten worden in das bisher unbekannte Calciummetaplumbat und in Calciumhydrat, sowie in sich verflüchtigendes Wasser.

Die etwaige Annahme, daß die Zersetzung erfolgt wäre unter Bildung einer Verbindung von PbO_2 mit Ca_2PbO_4 etwa im Sinne der Gleichung

muss als der Ausdruck einer sehr unwahrscheinlichen Reaktion von vornherein ausgeschlossen werden.

Es bleibt daher nur obige Erklärung und es ist sehr interessant zu sehen, dass bei niederen Temperaturen Calciummetaplumbat (Ca PbO_3) neben freiem Aetzkalk bez. $\text{Ca} (\text{OH})_2$ bestehen kann, während bei höheren Hitzegraden (500°C. und darüber) die Anlagerung des freien Kalks zu Orthoplumbat erfolgt.

Diese Reaktion ist der Grund, dass man über 500°C. durch direkte Oxydation eines Gemisches von Aetzkalk und Bleioxyd an der Luft kein Metaplumbat erhält. Dagegen ist es nicht unwahrscheinlich, dass man unterhalb 500°C. bei geeigneter Behandlung beider Komponenten des Calciummetaplumbats direkt aus den Komponenten Bleioxyd und Calciumoxyd unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes erzeugen kann.

Versuche in dieser Richtung sollen darüber demnächst angestellt werden; auch über die Erzeugung des Metaplumbats auf nassem Wege, die, wie mir verschiedene Beobachtungen ergaben, durch Behandlung des Orthoplumbats mit Alkali erfolgreich sein dürfte.

Das von überschüssigem Calciumhydrat befreite Calciummetaplumbat nimmt bei längerem Stehen mit destilliertem Wasser solches unter Hellerwerden in sein Molekül auf (siehe unten) und stellt alsdann nach dem Trocknen bei gelinder Wärme ein lockeres, zartes Pulver von zimtbrauner Farbe dar. In Wasser ist das Ca PbO_3 unlöslich und wird beim Glühen zerlegt nach der Gleichung

Um die prozentische Zusammensetzung des Körpers festzustellen, an der ja nach Obigem kein Zweifel sein kann, schlug ich folgendes rasch ausführbare Verfahren ein.

Es wurden $0,2708 \text{ g}$ des mit Wasser gut gewaschenen und über Schwefelsäure getrockneten Körpers mit verdünnter Essigsäure übergossen und mit Hilfe von reinem Wasserstoffsuperoxyd zur Lösung gebracht.

Durch Einleiten von H_2S wurde jetzt das Blei als PbS abgeschieden und alsdann nach dem Auflösen in Salpetersäure direkt mit

Schwefelsäure in einer tarirten Platinschale abgeraucht, desgleichen das Filtrat von Schwefelblei, welches nur Calciumacetat enthielt.

Ich erhielt $0,2465 \text{ PbSO}_4 = 0,1943 \text{ PbO}_2 = 71,74\%$

und $0,1068 \text{ CaSO}_4 = 0,0439 \text{ CaO} = 16,21\%$

zur Bestimmung des Wassergehaltes wurden $0,7480 \text{ g}$ der Verbindung längere Zeit bis zur Gewichtsconstanz auf 300° C. erhitzt, wobei $0,0836 \text{ g}$ Wasser abgegeben wurden $= 11,1\%$.

Gefunden in Prozenten			Berechnet für
	Analyse I	Analyse II	$\text{CaPbO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
PbO_2	71,74	—	72,1 Proz.
CaO	16,21	—	16,9 Proz.
H_2O	—	11,1	10,8 Proz.

Das durch Erhitzen bis 300° C. wasserfrei erhaltene Calciummetaplumbat ist ein Körper von hell chocoladenbrauner Farbe, also etwas dunkler als die wasserhaltige Verbindung $\text{CaPbO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. —

Im Anschluß an vorstehende Mitteilung über das Metaplumbat möchte ich noch des auffallenden Umstandes gedenken, daß das im Gemisch mit dem CaPbO_3 abgeschiedene Calciumhydrat sich im Polarisations-Mikroskope doppelt brechend zeigte, während das früher (Seite 379 — Bd. 232) durch Druckerhitzung im wässrigen Brei bei 150° C. abgespaltene Calciumhydrat bei gekreuzten Nicols dunkel blieb. Sollte hier nur die besondere Lage (etwa die Parallelität der Hauptaxe mit den Lichtstrahlen) der tafelförmig ausgebildeten Krystalle die optische Inaktivität bedingt haben? —

Die in Obigem zur Benützung gelangte Methode, den Weggang des gebundenen Wassers bei gesteigerter Temperatur zu verfolgen, wurde nun auch auf das früher (Bd. 232 Seite 380 u. 386) beschriebene Calciumdiplumbat angewendet.

Dabei zeigte es sich, daß das in diesem Körper enthaltene Wasser hartnäckig zurückgehalten wird und vollständig erst bei circa 400° C. fortgeht. Doch sind hier zwei Phasen der Wasserabspaltung zu unterscheiden. In der ersten Phase wird genau die Hälfte des gebundenen Wassers und zwar bei Temperaturen bis 310° C. abgegeben, wobei es bemerkenswert ist, daß dies ohne erhebliche Farbenänderung stattfindet; höchstens färbt sich dabei das gelblich olivgrüne $\text{CaH}_2\text{Pb}_2\text{O}_6$ einen Stich dunkler.

Wird indeß die zweite Hälfte des Wassers aus der Verbindung abgetreten, was vollständig etwa zwischen $380\text{—}400^\circ \text{ C.}$ der Fall ist, so nimmt das Präparat eine aschgraubraune Farbe an.

1. 0,6973 gr. $\text{CaH}_2\text{Pb}_2\text{O}_6$ verlorena) bis 315°C . 0,0112 gr. H_2O = 1,6 Proz.b) „ 400°C . (berechnet aus dem Gesamtverlust von 3,09 Proz.) 1,49 Proz.

zusammen also 3,09 Proz.

2. 0,7076 gr $\text{CaH}_2\text{Pb}_2\text{O}_6$ verlorena) bis 322°C 0,0120 = 1,69 Proz.b) „ 390°C noch 0,0122 = 1,71 Proz.

zusammen 3,4 Proz.

Nach Erhitzen auf 550°C . wurde das Präparat fleischfarben und betrug alsdann der Gesamtverlust ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}$) = 0,0408 gr = 5,76 %.

3. 0,8167 gr. $\text{CaH}_2\text{Pb}_2\text{O}_6$ verlorena) bis 300°C . 0,0125 = 1,5 %.

b) — — —

Gefunden also im Mittel a) 1,57 %.

b) 1,60 %.

zusammen 3,17 %.

Berechnet a) für $2 \text{CaH}_2\text{Pb}_2\text{O}_6 = \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}_2\text{H}_2\text{Pb}_4\text{O}_{11} = 1,6 \%$ b) für $\text{Ca}_2\text{H}_2\text{Pb}_4\text{O}_{11} = \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}_2\text{Pb}_4\text{O}_{10} = 1,6 \%$

zusammen 3,2 %.

Es zeigt sich also, daß beim Erhitzen eine Kondensation des Diplumbats unter Wasserverlust eintritt, indem sich zunächst wasserhaltiges Tetraplumbat abspaltet, welches erst bei stärkerer Erhitzung sein Wasser verliert. Eine andere Erklärung dürfte sich für die beobachtete Erscheinung kaum finden lassen.

Das Calciumtetraplumbat $\text{Ca}_2\text{H}_2\text{Pb}_4\text{O}_{11}$ bildet ein dem Diplumbat ähnliches lockeres Pulver von gelblicher Farbe und ist ein durchaus einheitlicher Körper, sodaß an seiner Individualität nicht zu zweifeln ist. Seine Konstitution läßt sich am besten wie folgt ausdrücken, indem man annimmt, daß 2 Moleküle Calciumdiplumbat unter Austritt von einem Molekül Wasser mit einander verbunden sind:

Es wäre somit der Beweis geliefert, daß sich auch auf trockenem Wege Condensationsprodukte der Plumbate bilden lassen, deren Entstehung bisher nur auf nassem Wege unter Mitwirkung von Säuren von mir beobachtet wurde.

Wenn nun bereits das gelbliche mit einem Stich ins Dunkle erhaltene Produkt ein Tetraplumbat darstellt, so läßt sich annehmen, daß die mit Säuren aus dem Diplumbat erhaltenen dunkelbraunen, fast schwarzen Körper die Salze noch complexerer Säuren darstellen. Ebenso dürfte dies mit dem vollständig wasserfreien, aschgraubraunem Körper ($\text{Ca}_2\text{Pb}_4\text{O}_{10}$) der Fall sein, welcher daher wohl auch nur $(\text{Ca}_2\text{Pb}_4\text{O}_{10})X$ zuschreiben ist, worin X eine ganze Zahl oder eine Zahl mit einem Bruch bedeuten kann.

Uebrigens möchte ich erwähnen, daß ich bei Behandlung des aschgraubraunen Körpers ($\text{Ca}_2\text{Pb}_4\text{O}_{10}$) mit kohlensäurefreiem Wasser in einem Versuche nur einen geringen Betrag an Calciumoxyd, nämlich nur 0,9% auswaschen konnte, während sich der Gesamtbetrag des Körpers daran auf 10,3% beläuft.

Von einer Zerlegung des Tetraplumbats im Sinne der des krystallisierten Orthoplumbats ($\text{Ca}_2\text{PbO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$), wie sie oben erörtert wurde, kann daher nicht die Rede sein; der Kalk bleibt gebunden und das Produkt der Erhitzung stellt daher wohl eher ein weiteres Kondensationsprodukt als ein bloß wasserfreies Tetraplumbat dar. Sicherem Schluß über die Existenz und die Constitution der über das Tetraplumbat hinausgehenden complexen Verbindungen dürften wohl nur genaue thermochemische und andere subtile Bestimmungen physikalischer Natur gestatten.

Ich fasse die Ergebnisse vorstehender Untersuchungen dahin zusammen:

Die sorgsame Bestimmung der aus den Plumbaten beim Erhitzen abgegebenen Wassermengen und die Beantwortung der Frage, wieviel von diesem Wasser bei jeweiligen Temperaturen abgespalten wird, bildet ein wichtiges Hilfsmittel für die Erkennung der Natur der gebildeten Körper. Diese Methode hat in vorliegendem Falle dazu geführt, zwei neue Verbindungen aufzufinden. Diese sind das

Calciummetaplumbat Ca PbO_3 bez.

$\text{Ca PbO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und das

wasserhaltige, d. i. saure Calciumtetraplumbat

$\text{Ca}_2\text{H}_2\text{Pb}_4\text{O}_{11}$.