

Doch soll dieser sehr merkwürdige Vorgang noch näher untersucht werden. Zuletzt gibt aber die Umwandlung des schwarzen Eisenoxyduloxyds in rotes Eisenoxyd, die ohne merkbare Änderung der magnetischen Eigenschaften vor sich geht, ein interessantes Problem für die Elektronentheorie, da hier augenscheinlich die Lichtabsorption, und damit auch die elektrische Leitfähigkeit, in keinem Zusammenhang mit den magnetischen Eigenschaften steht.

Charlottenburg, Metallbütenmännisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

336. H. Alders und A. Stähler: Zur Kenntnis der Bleiphosphate.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. Juni 1909.)

Phosphate des Bleies sind seit Berzelius bekannt, dem es unter anderem gelang, das tertiäre Salz $Pb_3(PO_4)_2$ darzustellen¹⁾. Mitscherlich²⁾ zeigte später, daß man beim Fällen von Bleiacetat mit Natriumphosphat bei gewöhnlicher Temperatur zum weitaus größten Teil das sekundäre Salz $PbHPO_4$ erhält, während dieselbe Operation, bei Siedehitze ausgeführt, tertiäres Phosphat ergibt. Später wies Heintz³⁾ nach, daß sich bei Gegenwart von Chlorionen ein Doppelsalz von Bleiphosphat und Bleichlorid isolieren läßt, und behauptete, daß die Wahrnehmung von Berzelius, beim Fällen von Bleinitrat mit Natriumphosphat entstände ein Doppelsalz aus Bleiphosphat und Bleinitrat, auf einem Irrtum beruhte, doch stellte später Gerhardt⁴⁾ fest, daß die äußeren Fällungsbedingungen bei der Bildung von Bleisalzen eine große Rolle spielen, daß z. B. bei der Behandlung von überschüssigem Bleinitrat mit Dinatriumphosphat bei gewöhnlicher Temperatur tatsächlich das Doppelsalz entsteht, während in der Siedehitze sich nur Bleiphosphat bildet.

Die vorliegende Arbeit schließt sich an obige mehr als 60 Jahre zurückliegende Untersuchungen an. Sie wurde veranlaßt durch eine Wahrnehmung von Stähler und Scharfenberg⁵⁾, daß der beim Versetzen von wäßrigen Bleisalzlösungen mit Natriumphosphat entstehende

¹⁾ Ann. chim. phys. **2**, 151.

²⁾ Ann. chim. phys. **19**, 359.

³⁾ Pogg. Ann. **99**, 122.

⁴⁾ Ann. d. Chem. **64**, 284; **68**, 286; **72**, 83.

⁵⁾ Diese Berichte **38**, 3869 [1905].

Niederschlag von Bleiphosphat anfänglich aus mehreren Arten von Krystallen bestand und erst bei längerem Kochen einheitlich wurde, indem sich tertiäres Bleiphosphat bildete. Es erinnert dieser Vorgang an die bekannte Umsetzung von Bariumchlorid mit Natriumphosphat, wobei anfangs ebenfalls ein Gemenge mehrerer Bariumphosphate gebildet wird, das sich dann allmählich, in diesem Falle allerdings zu sekundärem Salz, umsetzt.

Über derartige Umwandlungen von schwer löslichen Phosphaten sind bisher fast nur bei den Erdalkalien, insbesondere beim Calcium, eingehendere Untersuchungen ausgeführt worden¹⁾; die Phosphate von Schwermetallen sind dagegen in dieser Hinsicht noch sehr wenig experimentell studiert worden.

1. Über die Bildung und Darstellung der drei Bleiphosphate.

1. Tertiäres Bleiphosphat. $Pb_3(PO_4)_2$.

Zur Darstellung des tertiären Bleiphosphates wurde zunächst versucht, ein lösliches Bleisalz (Nitrat und Acetat) mit überschüssigem Natriumphosphat zu fällen. Bei diesem Verfahren wurden aber beträchtliche Mengen Alkali in dem Niederschlag inkludiert.

5 g $Pb(NO_3)_2$ wurden in heißem Wasser gelöst und in eine gleichfalls heiße Lösung von 10 g Na_2HPO_4 gegossen. Prüfung der Flüssigkeit mit Schwefelammonium zeigte, daß das Blei quantitativ gefällt war, ebenso ergab die Prüfung mit Lackmus einen Überschuß von Alkaliphosphat. Der amorphe weiße Niederschlag setzte sich bald ab und wurde mit heißem Wasser so lange dekantiert, bis im Waschwasser Phosphorsäure, Salpetersäure und Natrium nicht mehr nachweisbar waren. Dann wurde der Niederschlag abgesaugt, mit kaltem Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Das erhaltene weiße Pulver zeigte unter dem Mikroskop keinerlei krystallinische Struktur. Die Analyse lieferte einen Bleioxydgehalt von 79.8 %, anstatt berechnet 82.5 %. Hieraus und aus der Flammenprobe ergab sich, daß nach diesem Verfahren kein reines tertiäres Bleiphosphat erhalten wird.

Nummehr wurde die Fällung wie oben, jedoch unter Anwendung von Bleiacetat ausgeführt, welches vorher zur Klärung mit 2—3 Tropfen Essigsäure versetzt worden war. Auch das hier ausfallende tertiäre Salz hatte Alkali inkludiert, wie sich aus der Analyse und der Flammenprobe ergab.

Bei Überschuß von Alkaliphosphat läßt sich demnach ein einwandfreies Salz nicht herstellen. Es wurde daher versucht, nach dem Vorschlage von Mitscherlich²⁾, dieses Salz aus Natriumphos-

¹⁾ Stocklasa, Landwirtsch. Versuchsanst. **38**, 197; **42**, 439; **45**, 16. — Joly, Compt. rend. **97**, 1480; **98**, 1274; **103**, 1129. — Rindel, Compt. rend. **134**, 112.

²⁾ loc. cit.

phat und überschüssigem, schwach essigsauerm Bleiacetat zu gewinnen. Hierbei konnte eine Inklusion von Alkali nicht beobachtet werden. Die Fällung ergab, wenn sie bei Zimmertemperatur ausgeführt wurde, fast nur das in Prismen krystallisierende sekundäre Phosphat; in der Siedehitze erhielt man jedoch, entsprechend den Versuchen von Mitscherlich und Heintz, tertiäres Salz.

Eine kochende Lösung von 6 g Na_2HPO_4 in 300 ccm Wasser wurde in eine zum Sieden erhitzte Lösung von 15 g $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ in 500 ccm Wasser, die zur Klärung mit 2—3 Tropfen Essigsäure versetzt war, langsam hineingegossen. Der entstandene weiße Niederschlag war pulvrig amorph, setzte sich jedoch rasch ab. Nach dem Absitzen des Niederschlages wurde abgesehen und dann mit heißem Wasser so lange dekantiert, bis das Dekantationswasser weder eine Blei-, noch eine Natriumreaktion gab. Dann wurde abgesaugt und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Unter dem Mikroskop zeigte das Präparat keinerlei krystallinische Form. Bei einer qualitativen Prüfung mittels Flammenprobe am Platindraht erwies es sich frei von jeglichem Alkali.

0.2149 g Sbst.: 0.1771 g PbO. — 0.1075 g Sbst.: 0.0188 g P_2O_5 . — 0.3265 g Sbst.: 0.0003 g H_2O .

$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. Ber. PbO 82.49, P_2O_5 17.51, H_2O — .
Gef. » 82.41, » 17.49, » 0.09.

Das kalt gefällte (sekundäre) Salz ließ sich durch 5- bis 6-stündiges Kochen mit viel Wasser vollständig in tertiäres Phosphat umwandeln.

Einige Gramm des in der Kälte mit überschüssigem Bleiacetat hergestellten Präparates wurden in einem Richards-Kolben aus Jena-Glas von 500 ccm Inhalt mit 250 ccm Wasser am Platinrückflußkühler 5—6 Stunden lang gekocht. Um eine Verunreinigung durch Kork oder Gummistopfen zu vermeiden, wurde die Verbindung des Kühlrohres mit dem Kolben durch eine Wasserhaut bewirkt, die sich an dem verengten Kolbenhals, auf dem das Kühlrohr lose aufsaß, durch Adhäsion bildete¹⁾. Nach dem Kochen wurde die über dem Bodenkörper befindliche Flüssigkeit abgesehen. In dieser konnte sowohl Blei, als auch Phosphorsäure deutlich nachgewiesen werden. Der Bodenkörper selbst wurde nach mehrmaligem Dekantieren mit

¹⁾ Zur Analyse der Bleiphosphate wurden die Substanzen in verdünnter Salpetersäure gelöst und in aliquoten Teilen die Phosphorsäure nach Woy, das Blei nach der von dem einen von uns in Smith-Stähler, Quantitative Elektroanalyse, Leipzig 1908, S. 102, vorläufig mitgeteilten Schreilmethode elektrolytisch bestimmt. Der Wassergehalt wurde durch Glühverlust festgestellt.

²⁾ Vorlesung von T. W. Richards, Universität Berlin, Sommersemester 1907. Koethner, Chem.-Ztg. 1907, S. 900.

kaltem Wasser auf einer Handzentrifuge abgeschleudert, so lange nachgewaschen, bis weder Blei noch Phosphorsäure im Waschwasser nachweisbar waren, und im Vakuum getrocknet. Die mikroskopische Betrachtung zeigte, daß die Krystalle bei diesem Kochen fast sämtlich zu winzigen Splittern zertrümmert worden waren.

0.1762 g Sbst.: 0.1451 g PbO. — 0.1762 g Sbst.: 0.0306 g P₂O₅.

Eine Wasserbestimmung wurde nicht gemacht.

Pb₃(PO₄)₂. Ber. PbO 82.49, P₂O₅ 17.51.

Gef. » 82.35, » 17.37.

2. Sekundäres Bleiphosphat, PbHPO₄.

Zu einer kochenden, etwas verdünnten Bleinitratlösung wurde heiße, verdünnte Phosphorsäure (ca. 25% H₃PO₄) in geringem Überschuß gegossen. Es schieden sich feine Krystalle ab, die unter dem Mikroskop die Gestalt rhombischer Blättchen und Prismen zeigten. Die Prüfung der überstehenden Flüssigkeit mit Ammoniumsulfid bewies die quantitative Fällung des Bleies. Nach dem Absitzen des Niederschlages wurde mit kaltem Wasser dekantiert bis zum Verschwinden der Salpeter- und Phosphorsäure-Reaktion, dann wurde abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Zur Prüfung, ob der Niederschlag etwa Bleinitrat eingeschlossen hätte, wurde eine Probe mit überschüssigem Natriumcarbonat eine halbe Stunde lang gekocht, filtriert und das Filtrat mit Diphenylamin (in Schwefelsäure gelöst) auf Salpetersäure geprüft. Die Prüfung ergab die Abwesenheit von Salpetersäure.

0.1882 g Sbst.: 0.1386 g PbO. — 0.1882 g Sbst.: 0.0437 g P₂O₅. — 0.1948 g Sbst.: 0.0060 g H₂O.

PbHPO₄. Ber. PbO 73.60, P₂O₅ 23.43, H₂O 2.97.

Gef. » 73.64, » 23.22, » 3.08.

Bei dieser Fällung war demnach reines, sekundäres Bleiphosphat entstanden.

3. Primäres Bleiphosphat, Pb(HPO₄).

Schon Berzelius¹⁾ hat sich, wie er in seiner Arbeit: »Sur la composition des acides phosphoriques et phosphoreux et sur les combinaisons avec les bases salifiables« angibt, vergeblich um die Herstellung des primären Bleiphosphates bemüht. Er nennt es »saures Salz« und schreibt folgendermaßen: »Je n'ai pas pu découvrir, s'il y avait un phosphate acide de plomb. J'ai fait digérer du phosphate de plomb avec de l'acide phosphorique; l'acide n'a pas dissous le

¹⁾ Ann. chim. phys. 2, 151.

phosphate; mais après l'évaporation il a donné quelques cristaux granulaires dont la quantité a été trop faible pour permettre un examen analytique». Wahrscheinlich hat er hierbei ein Pyrophosphat erhalten; denn als wir diesen Versuch wiederholten, indem wir sekundäres Bleiphosphat mit Phosphorsäure von 33 % H_3PO_4 kochten, bis sich alles gelöst hatte, wobei die Temperatur der Phosphorsäure auf ca. 220° stieg, also oberhalb der Bildungstemperatur der Pyrophosphorsäure, blieb die Lösung beim Erkalten zunächst klar; nach mehreren Stunden bildeten sich vereinzelte körnige Krystalle, deren Anzahl aber zu gering war, um sie von der Mutterlauge trennen und analysieren zu können.

Die Darstellung des primären Bleiphosphats war nur dann möglich, wenn bei gewöhnlicher Temperatur sein Löslichkeitsprodukt $[Pb^{++}].[H_2PO_4']^2$ von den Ionen Pb^{++} und H_2PO_4' überschritten wurde. Daher war vor allem eine sehr konzentrierte Phosphorsäure erforderlich, da diese infolge ihrer geringen Ionisation die größte Konzentration von H_2PO_4' -Ionen besaß. Ferner mußte, um der Bildung von HPO_4'' - und PO_4''' -Ionen vorzubeugen, da sonst ein stark mit $PbHPO_4$ verunreinigtes Produkt entstehen würde, Phosphorsäure bei der Herstellung des primären Salzes in starkem Überschuß vorhanden sein. Uns gelang die Reindarstellung des primären Bleiphosphats, indem wir sekundäres Bleiphosphat in konzentrierter (90-proz.) Phosphorsäure in der Hitze lösten und die Lösung krystallisieren ließen. Die ausgeschiedenen, mit Alkohol und Äther gewaschenen Nadeln waren zunächst noch nicht rein. Offenbar lag noch eine geringe Verunreinigung durch sekundäres Phosphat vor. Daher wurde das Salz noch einmal aus konzentrierter Phosphorsäure umkrystallisiert und die Mutterlauge auf Platintrichtern durch Zentrifugieren so gut wie möglich entfernt. In noch feuchtem Zustande wurden die Krystalle in kleinen Mengen in überschüssigen, absoluten Äther¹⁾ geschüttet, der über Natrium getrocknet und frisch destilliert worden war. Dann wurde mit neuen Mengen Äthers digeriert und ausgewaschen, bis keine Phosphorsäure darin mehr nachweisbar war.

0.1256 g Sbst.: 0.0703 g PbO. — 0.1256 g Sbst.: 0.0445 g P_2O_5 . —
0.2053 g Sbst.: 0.0184 g H_2O .

$Pb(H_2PO_4)_2$. Ber. PbO 55.61, P_2O_5 35.41, H_2O 8.98.

Gef. » 55.97, » 35.03, » 8.96.

Das reine primäre Bleiphosphat krystallisiert in feinen, ziemlich luftbeständigen Nadeln. Durch Wasser wird es schon in der Kälte zersetzt, leichter beim Kochen, indem es zunächst in das sekundäre,

¹⁾ Konzentrierte Phosphorsäure ist mit Äther mischbar.

dann in das tertiäre Salz übergeht. In Essigsäure (50 %) ist es unlöslich, verdünnte Salpetersäure aber löst es leicht; durch konzentrierte Salpetersäure wird es vollkommen zersetzt, wobei sich anscheinend Bleinitrat abscheidet¹⁾. Konzentrierte Salzsäure löst es erst beim Kochen vollständig, beim Erkalten scheidet sich ein Doppelsalz von tertiärem Bleiphosphat und Bleichlorid ab. Auch Kali- und Natronlauge lösen es leicht, Ammoniak verwandelt es bei längerem Digestieren in tertiäres Salz. Aus seinen Lösungen in Salpetersäure fällt Ammoniak stets das tertiäre Salz, eine Eigenschaft, die auch bei dem sekundären und tertiären Phosphat vorhanden ist. Schwefelwasserstoff, sowie Schwefelalkali zersetzen es mit Leichtigkeit, indem schwarzes Bleisulfid entsteht. Beim Erhitzen auf dunkle Rotglut verliert es soviel Wasser, als dem Übergang in Bleimetaphosphat entspricht.

II. Über den Existenzbereich der drei Bleiphosphate bei Gegenwart von Phosphorsäure steigender Konzentration.

Wir suchten zunächst festzustellen, bei welcher Phosphorsäurekonzentration das tertiäre Salz noch beständig ist.

1.1544 g PbHPO_4 wurde mit 250 ccm Wasser in einem Jenaer Rundkolben am Platinrückflußkühler 6 Stunden gekocht²⁾. Dann wurde in einen Gooch-Tiegel filtriert und der Bodenkörper mit kaltem Wasser nachgewaschen. Das Waschwasser wurde mit dem Filtrat vereinigt, das Ganze nach dem Einengen auf dem Wasserbad in einen Meßkolben von 250 ccm gegossen und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Zur Analyse wurden aliquote Teile entnommen. Der Bodenkörper, dessen Gewicht nach dem Trocknen bei 100° durch die Gewichtszunahme des Gooch-Tiegels ermittelt wurde, wog 1.0233 g. Er wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst und in einen Meßkolben von 250 ccm gegossen. Diesem wurden, nach Auffüllen bis zur Marke, ebenfalls aliquote Teile entnommen. Die bei dem Versuch in Lösung gegangene Menge, durch Subtraktion des Gewichts des Bodenkörpers von dem der ursprünglich angewandten Substanzmenge erhalten, betrug 0.1311 g.

Analyse des Bodenkörpers:

0.1023 g Sbst.: 0.0824 g PbO. — 0.1023 g Sbst.: 0.0188 g P_2O_5 .

$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. Ber. PbO 82.49, P_2O_5 17.81.

Gef. » 80.55, » 18.38.

Analyse des Filtrats:

0.0262 g Sbst.: 0.0013 g PbO. — 0.0262 g Sbst.: 0.0159 g P_2O_5 .

Gef. PbO 4.96, P_2O_5 60.69.

¹⁾ Vergl. Duvillier, *Compt. rend.* **81**, 1251.

²⁾ cf. S. 2263.

Dieser Versuch zeigt, daß tertiäres Bleiphosphat nur bei Phosphorsäure sehr geringer Konzentration bestehen kann. In 100 ccm des Filtrats war nur 0.0318 g Phosphorsäureanhydrid vorhanden. Es wurde darauf zur Prüfung der Richtigkeit dieses Resultats ein Gegenversuch gemacht, indem tertiäres Phosphat mit einer Phosphorsäure gekocht wurde, die etwa denselben Gehalt an Phosphorsäureanhydrid besaß, den die obige Analyse des Filtrats ergeben hatte.

Zu diesem Zweck wurde reine Phosphorsäure mit einem Phosphorsäureanhydrid-Gehalt hergestellt, der ungefähr der Konzentration des Filtrats vom vorigen Versuch entsprach und der genaue Gehalt an Phosphorsäureanhydrid gravimetrisch mit Ammoniummolybdat ermittelt. (Gef.: 0.0340 g P_2O_5 in 100 ccm Lösung = 0.0469 g H_3PO_4). Mit 100 ccm dieser Lösung wurde 0.7465 g $Pb_3(PO_4)_2$ sechs Stunden am Platinkühler gekocht, dann in einen gewogenen Gooch-Tiegel filtriert, der Bodenkörper mit kaltem Wasser nachgewaschen, bei 100° getrocknet und sein Gewicht bestimmt (= 0.7435 g). Darauf wurde dieser in verdünnter Salpetersäure gelöst und analysiert.

0.1487 g Sbst.: 0.1216 g PbO. — 0.1487 g Sbst.: 0.0265 g P_2O_5 .

$Pb_3(PO_4)_2$. Ber. PbO 82.49, P_2O_5 17.51.

Gef. » 81.78, » 17.82.

(Die Wasserbestimmung, sowie die Analyse des Filtrats wurden nicht ausgeführt.)

Dieses Resultat beweist, daß das tertiäre Bleiphosphat bei dieser Konzentration der Phosphorsäure noch ziemlich beständig ist. Die geringe Abnahme des Bleiwertes, sowie die Vergrößerung des Gehalts an Phosphorsäureanhydrid erklären sich aus der etwas größeren Konzentration der angewandten Phosphorsäure als beim vorigen Versuch (0.0340 g P_2O_5 statt 0.0318 g (= 0.0439 g H_3PO_4) in 100 ccm).

Analog diesem Gegenversuch wurden weitere Bestimmungen gemacht, indem das sekundäre Salz als Bodenkörper mit Phosphorsäure von steigender Konzentration bis zu 15 g H_3PO_4 in 100 ccm Lösung gekocht wurden. Bei noch größerem Gehalt an H_3PO_4 wurde die lösende Wirkung der Säure zu stark; es mußte alsdann zu viel Substanz zum Lösen verwendet werden, um noch einen Bodenkörper zu behalten, auch begann schon während des Filtrierens ein Teil der in Lösung gegangenen Substanzmenge wieder auszukristallisieren, wodurch der Bodenkörper verunreinigt wurde. Die angestellten Versuche beweisen, daß sich bis zu obiger Konzentration stets sekundäres Salz bildet, welches innerhalb dieses Bereichs keinerlei Tendenz zeigt, in tertiäres oder primäres Phosphat überzugehen.

Tabelle 1.

Gehalt an H_3PO_4 in 100 ccm der flüssig. Phase	Angewandte Substanz	Bodenkörper	In Lösung gegangen	Zur Analyse für PbO und P_2O_5 verwendet	Gefunden PbO	% PbO	Gefunden P_2O_5	% P_2O_5
0.2589	0.7885	0.7835	0.0050	0.1567	0.1143	72.94	0.0355	22.65
0.5449	0.6971	0.6906	0.0065	0.1381	0.1010	73.14	0.0307	22.23
1.3237	0.5582	0.5465	0.0117	0.1093	0.0801	73.28	0.0253	23.15
2.6324	0.7296	0.7173	0.0125	0.1434	0.1055	73.57	0.0326	22.73
15.1140	0.5923	0.5603	0.0320	0.1121	0.0823	73.42	0.0258	23.01

$PbHPO_4$. Ber. PbO 73.6, P_2O_5 23.4.

Um bei noch größeren Phosphorsäure-Konzentrationen das Verhältnis von Bleioxyd zu Phosphorsäure bestimmen zu können, wurde bei den folgenden Versuchen so verfahren, daß Bleiphosphat (sekundäres) in Phosphorsäure bekannten Gehalts heiß gelöst und der darauf auskrystallisierende Bodenkörper analysiert wurde.

Zunächst wurden die für diese Versuche erforderlichen Lösungen von Phosphorsäure hergestellt, indem reinste, krystallisierte Phosphorsäure mit Wasser verdünnt wurde, bis nach dem spezifischen Gewicht der Lösungen, welches durch ein Aräometer festgestellt wurde, deren Gehalt 1, 5, 10 % usw. H_3PO_4 betrug; hierbei wurde die Tabelle von Hager zugrunde gelegt¹⁾.

In diesen verschieden starken Säuren wurde dann sekundäres Bleiphosphat in der Hitze gelöst, und zwar wurde bei den konzentrierteren Lösungen darauf geachtet, daß die Temperatur nicht über 190° stieg, um die Bildung von Pyrophosphat möglichst zu vermeiden. Nachdem heiß filtriert war, wurde bis auf Zimmertemperatur erkalten gelassen, von den ausgeschiedenen Krystallen abgegossen und diese durch Zentrifugieren von der Mutterlauge getrennt. In noch feuchtem Zustand wurden sie in überschüssigen, absoluten Äther (der vorher über Natrium getrocknet und destilliert war) geschüttet und so lange mit neuen Portionen Äther digeriert, bis eine Probe davon, auf dem Uhrglas verdunstet, weder einen flüssigen, noch festen Rückstand hinterließ. Dann wurden die Krystalle abgesaugt, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und ihr Bleigehalt bestimmt, indem eine genau abgewogene Menge Phosphat in einer Platinschale mit verdünnter Salpetersäure gelöst und nach Zusatz einer Quecksilbersalzlösung bekannten Gehalts das Blei elektrolytisch als Amalgam bestimmt wurde²⁾. Die so gewonnenen Resultate sind in nachstehender Tabelle aufgeführt.

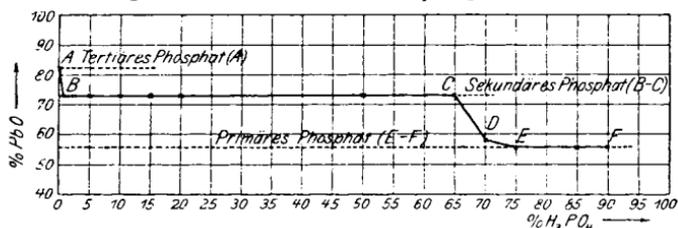
¹⁾ Dammer, Handb. d. anorgan. Chem. 2, 121.

²⁾ Vergl. Ann. S. 2263.

Tabelle 2.

% H_3PO_4	Spez. Gew.	Zur Analyse verwendet	Gef. PbO	% PbO
1	1.005	0.0869	0.0636	73.19
5	1.029	0.1007	0.0740	73.49
10	1.055	0.1199	0.0877	73.14
20	1.125	0.1427	0.1045	73.23
50	1.342	0.1607	0.1160	72.18
65	1.480	0.1516	0.1094	72.16
70	1.535	0.1504	0.0880	58.51
75	1.589	0.1147	0.0639	55.71
85	1.709	0.1713	0.0957	55.87
90	1.758	0.1256	0.0703	55.97

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß das primäre Phosphat sich erst zu bilden beginnt, wenn die Konzentration der Phosphorsäure 70—75 % erreicht hat. Ein anschaulicheres Bild gewinnt man, wenn die Ergebnisse graphisch dargestellt werden, wie auf beifolgender Figur.

Gleichgewichtskurve zwischen Bleiphosphat und H_3PO_4 .

Darin bedeutet die horizontale Koordinate die prozentuale Konzentration der Phosphorsäure (in der flüssigen Phase), die senkrechte den Gehalt an Bleioxyd (in der festen Phase). Man sieht daraus deutlich, daß das tertiäre Salz nur bei einer minimalen Konzentration der Phosphorsäure bestehen kann, da schon bei einem Gehalt von nur 0.0469 % H_3PO_4 (= 0.0340 % P_2O_5) das sekundäre Salz sich zu bilden beginnt, welches erst in sehr konzentrierter Säure (ca. 70 % H_3PO_4) in das primäre übergeht. Es ist daher erklärlich, daß bei gewöhnlichen Fällungen das tertiäre Salz nicht allein entsteht, sondern häufig ein Gemenge von $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ und PbHPO_4 ausfällt.

Zusammenfassung.

1. Tertiäres Bleiphosphat, bei Überschuß von Alkaliphosphat hergestellt, enthält stets inkludiertes Alkali, welches sich durch Kochen mit Wasser nicht daraus entfernen läßt. Um reines, tertiäres Salz

zu erhalten, muß man überschüssiges Bleiacetat mit wenig Natriumphosphat bei Siedehitze fällen oder das sekundäre Salz mit viel Wasser längere Zeit kochen, wobei es in tertiäres Phosphat übergeht.

2. Sekundäres Bleiphosphat läßt sich leicht und in reiner Form durch Umkrystallisieren aus verdünnter Phosphorsäure herstellen.

3. Primäres Bleiphosphat ist rein zu erhalten aus den beiden ersteren und überschüssiger, konzentrierter Phosphorsäure.

4. Von allen drei Bleiphosphaten besitzt das sekundäre Phosphat den größten Existenzbereich. Das tertiäre Phosphat ist nur bei einer minimalen H_3PO_4 -Konzentration, das primäre Phosphat nur bei einer sehr großen H_3PO_4 -Konzentration beständig. Das letztere wandelt sich sehr leicht bei geringen Konzentrationsänderungen der Phosphorsäure in das sekundäre Phosphat um.

337. Otto Hauser und L. Finckh: Über Plumboniobit.

(Eingegangen am 8. Juni 1909.)

Wir erhielten aus den Glimmerwerken des Hrn. Prüsse, die sich bei Morogoro im Uluguru-Gebirge (Deutsch-Ostafrika) befinden, ein Mineral zur Untersuchung, das augenscheinlich der Samarskit-Yttrio-Tantalit-Reihe angehört. Das Mineral ist ein Niobat, ist aber durch einen beträchtlichen, sonst bei Niobaten in dieser Höhe nie vorkommenden Bleigehalt, sowie auch durch seine ganze Zusammensetzung, die eine Unterordnung unter einen der bereits bekannten Typen verbietet, als eine selbständige Spezies gekennzeichnet. Um in seiner Benennung die beiden wichtigsten Merkmale der Zusammensetzung zum Ausdruck zu bringen, schlagen wir die Bezeichnung Plumboniobit für dasselbe vor.

Der Plumboniobit tritt am genannten Fundort zusammen mit großen Glimmertafeln, wie sie von dort zurzeit schon in bedeutender Menge in den Handel kommen, und Uranpecherz, sowie dessen Zersetzungsprodukten Uranocker, Urancarbonat (Rutherfordin)¹⁾ usw. in Granitpegmatitgängen auf.

Es ist pechglänzend, dunkelbraun-schwarz, an den Kanten rötlich durchscheinend und im Dünnschliff mit brauner Farbe durchsichtig. Manche Stücke zeigen eine etwas hellere Oberflächenfarbe. Im Dünnschliff zeigt sich das Mineral unter dem Mikroskop amorph, durch-

¹⁾ Marckwald, Zentralbl. f. Mineralogie u. Geologie 1906, 761.