

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 Zerstellungsprodukten 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.

zogen von heller bräunlichen Adern ¹⁾ schwach doppelbrechender Neubildungen, auch erdige Bestandteile (wahrscheinlich Uranocker und Ferrihydroxyd) machen sich gelegentlich bemerkbar. Die Hauptmenge ist indes vollkommen homogen. Die Stücke zeigten Andeutungen von Krystallflächen; es war jedoch unmöglich, an dem spärlichen Material das System zu bestimmen. Wir hoffen, diese offene Frage nach Erhalt weiteren Materials erledigen zu können; sie ist indes von geringerer Wichtigkeit, da das Mineral in seiner jetzigen Form zweifellos durch eine metamiktische Umlagerung aus dem ursprünglich bei der magmatischen Differentiation abgesehenen entstanden ist. Es geht das unter anderm aus dem beträchtlichen Wassergehalt hervor und gilt im übrigen für die meisten Niobate, sofern sie seltene Erden enthalten. Das spezifische Gewicht wurde mit 4.801—4.813 (15°) bestimmt. Der Strich ist lederbraun, die Härte 5—5.5, der Bruch grobmuschelig. Es wurden im ganzen drei Analysen angefertigt, die nachstehend einzeln aufgeführt sind. I und II von dem einen von uns, III von Hrn. Dr. Klühs (Kgl. Geolog. Landesanstalt). II und III beziehen sich auf heller gefärbtes, I auf dunkles Material, und wurden an sorgfältig ausgewählten Stücken, die in gepulvertem Zustand unter der Lupe vollkommen einschlußfrei waren, ausgeführt. Die Farbennuance bedingt offensichtlich keinen Unterschied in der Zusammensetzung.

Beim Erhitzen erglimmt das Mineral nicht, wie dies im Gegensatz die typischen Fergusonite und Ytrotantalite zu tun pflegen.

	I	II	III
Nb ₂ O ₅	46.15	} 47.00	46.03
Ta ₂ O ₅	1.18		1.20
TiO ₂	1.20	1.42	0.90
UO ₂	13.72	13.74	13.60
SnO ₂	0.15	0.14	—
ThO ₂	0.06	0.08	—
ZrO ₂	Spur	—	—
Y ₂ O ₃	14.26	14.51	14.12
Al ₂ O ₃	0.28	0.23	0.17
PbO	7.62	7.08	7.55
CuO	Spur	0.25	1.21
FeO	5.70	6.33	5.15
MnO	0.11	0.32	0.28
CaO	3.05	3.11	2.84
H ₂ O	6.38	} 6.51 Glühverlust)	6.23 (Glühverlust)
N ₂ ; He	0.22		
CO ₂	0.19		
	100.27	100.72	99.89

¹⁾ Jedoch nicht in solcher Menge vorhanden, daß sie auf die Zusammensetzung wesentlichen Einfluß haben könnten.

Zu den Analysen (I und II) bemerken wir Folgendes:

Die feingepulverte Substanz (5–10 g) wurde mit sorgfältig entwässertem Natriumdisulfat aufgeschlossen, was ungefähr $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden in Anspruch nimmt; die erkaltete Schmelze wurde in kaltem Wasser aufgenommen und am Rückflaßkühler 10 Stunden mit 2 l Wasser ausgekocht; die überstehende Flüssigkeit gab dann keine Titanreaktion mehr. Man ließ absetzen und filtrierte. Filtrat I wurde beiseite gestellt. Der Niederschlag wurde auf dem Filter mit einer gesättigten Lösung von Mannit in 15-prozentiger Kalilauge in Lösung gebracht¹⁾. Aus dieser Lösung (II) fällt mit Schwefelammonium alles Blei, das nur mit einer sehr geringen Menge von Eisen verunreinigt ist. Blei und Eisen in diesem Niederschlag wurden in üblicher Weise getrennt und bestimmt. Das Filtrat II blieb, mit Schwefelsäure angesäuert, einige Minuten klar – es fehlten darin also Wolfram und Zinn; dann schieden sich die weißen Hydroxyd-Hydrogele von Niob- und Tantal säure ab, verunreinigt mit geringen Mengen von Titansäure. Um diese letztere zu entfernen, digeriert man nach einer neuen, von dem einen von uns ausgearbeiteten Methode den abfiltrierten Niederschlag in der Wärme mit Ammoniumsalicolat. Titansäure löst sich leicht heraus und kann im Filtrat durch Eindampfen und Verglühen bestimmt werden. Die Hauptmenge des Titans findet sich in der Mannit-Schwefelsäure-Lösung und wird daraus durch Ammoniakalischmachen und Kochen abgetrennt. So ist die Trennung der Niob- und Tantal säure von Titansäure quantitativ. Niob und Tantal wurden in üblicher Weise als Kaliumdoppelfluoride getrennt.

Im Filtrat I wurde zunächst mit Schwefelwasserstoff Zinnsulfid ausgefällt und das Zinn als SnO_2 gewogen. Nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs trennte man Calcium von den übrigen Bestandteilen durch kohlenstoffreies Ammoniak und führte in dem in $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure wieder aufgelösten Niederschlag die Trennungen und Bestimmungen in der gewohnten Weise durch. Calcium wurde als Oxalat gefällt.

Die ausgezeichnete Uebereinstimmung der drei mit verschiedenartigem Material ausgeführten Analysen, soweit wenigstens die Hauptkomponenten in Frage kommen, ist eine sichere Gewähr für die Einheitlichkeit des Minerals. Was die in geringerer Menge vorhandenen Bestandteile anlangt, so ist der höhere Kupfergehalt der Analyse III sicher durch ein accessorisches Mineral veranlaßt; die Differenzen im Titandioxydgehalt sind auf Rechnung der verschiedenartigen Analysenmethoden zu setzen. Wir halten die Werte unter I und II für die genaueren, da nach den älteren Methoden leicht zu wenig Titansäure gefunden wird.

Helium konnte nachgewiesen werden, jedoch anscheinend nur in spärlicher Menge, was bei einem so uranreichen Mineral einigermaßen auffallend ist; auch diese Frage wird uns noch weiter beschäftigen.

¹⁾ Vergl. O. Hauser, Ztschr. f. anorg. Chem. **60**, 270 [1908].

Bezüglich der seltenen Erden sei bemerkt, daß Ceriterden sich auf dem nassen analytischen Wege nicht nachweisen lassen, was recht bemerkenswert ist; die allein vorhandenen Yttererden besitzen das mittlere Atomgewicht 140, und es fehlen darin bezw. sind sehr schwach vertreten: die Erbinkomponenten (Erbium, Dysprosium, Holmium), sowie auch Terbium; dagegen ist das Mineral relativ reich an Gadolinium und Ytterbium. Mehr ließ sich in dieser Hinsicht mit dem spärlichen Material nicht feststellen. Wir berechnen die Analysen folgendermaßen:

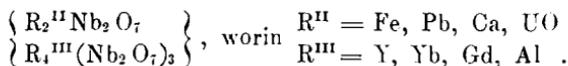
	Molekularprozente			
Nb ₂ O ₅	0.1725		} als saure Bestandteile	
Ta ₂ O ₅	0.0026			
	0.1751	= 0.7004		relativer Valenzen
TiO ₂	0.0150	= 0.0300		» »
		0.7304	» »	
UO ₂	0.0502		} als basische Bestandteile	
SnO ₂	0.0010			
ThO ₂	0.0004			
	0.0516	= 0.1032		» »
Y ₂ O ₃	0.0435			
Al ₂ O ₃	0.0027			
	0.0462	= 0.2772		» »
PbO	0.0342			
FeO	0.0793			
MnO	0.0029			
CaO	0.0545			
	0.1709	= 0.3418	» »	
	zusammen 0.7222			

Als Metaniobat kann das Mineral unmöglich aufgefaßt werden, da der Gehalt an zweiwertigen Basen viel zu hoch ist; der beobachtete Niobsäuregehalt würde in diesem Fall zu ihrer Absättigung nicht ausreichen, auch die Formulierung als normales Niobat ist unzulässig. Der Plumboniobit ist vielmehr, wie die obige Berechnung zeigt, ein Pyroniobat, wobei die vierwertigen Basen in Form der zweiwertigen Radikale UO^{II} usw. in Rechnung zu setzen sind, wogegen ein zwingender chemischer Grund nicht eingewandt werden kann¹⁾. Die geringe Menge von Titansäure ist zweifellos als iso-

¹⁾ Salze des Urandioxyds, bei denen das Radikal UO^{II} auftritt, sind namentlich bei höherer Temperatur sehr häufig, dasselbe gilt für die andern vierwertigen Erden (vergl. z. B. Ztschr. f. anorg. Chem. **60**, 246).

Vermöge der Auffassung, daß das Urandioxyd als zweiwertiges positives Radikal UO^{II} auftreten kann, läßt sich übrigens auch, wie an anderer Stelle gezeigt werden soll, für den Samarskit eine einfache Formel geben.

morphe Beimischung in Form von Metatitanat ¹⁾ enthalten. Man erhält damit für die Grundmasse des Minerals die Formel



Auch bei dieser Berechnung verbleibt ein Rest von ca. 1% ungesättigter Säure; dieser Umstand erklärt sich dadurch, daß das Mineral, wie unter dem mikroskopischen Befund erwähnt worden ist, Anzeichen einer geringfügigen Zersetzung trägt. Zwischen den Molekülen $R_2^{II} Nb_2 O_7$ und $R_4^{III} (Nb_2 O_7)_3$ besteht kein deutliches stöchiometrisches Verhältnis; beide können sich, wie im Samarskit und Yttrotantalit, offenbar isomorph vertreten.

Überhaupt ist das Mineral zwischen Samarskit und Yttrotantalit einzureihen.

Anorgan.-chem. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule und Kgl. Geol. Landesanstalt Berlin.

338. R. Pummerer:

Notiz zur Darstellung von Benzolsulfochlorid.

(Eingegangen am 1. Juni 1909.)

F. Ullmann und J. Korselt²⁾ empfehlen bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Chlorbenzol die Verwendung einer Kältemischung; ich habe dagegen kürzlich³⁾ gezeigt, daß eine Temperatur von 25° vorteilhafter ist. Andererseits ist beim Benzol die Ullmannsche Vorschrift (Organ.-chem. Praktikum), die bei +5° arbeitet und weniger Chlorsulfonsäure verbraucht, der meinigen³⁾ vorzuziehen. Bei Nacharbeitung seines Verfahrens in meiner Apparatur (Rührwerk) erhielt ich aus 100 g Benzol bei 24-stündiger Dauer (Versuch Nr. 2) 64.57% der Theorie. Meine Beobachtungen beim Chlorbenzol, verglichen mit den beiderseitigen Benzolsulfochloridausbeuten, legten nun die Vermutung nahe, daß, entgegen meiner früheren Annahme, auch beim Benzol höhere Temperatur für die Sulfochloridbildung günstig sei⁴⁾.

¹⁾ Vergl. Brögger, die Mineralien der südnorwegischen Granitpegmatitgänge, Christiania 1906, S. 157.

²⁾ Diese Berichte **40**, 642 [1907]. ³⁾ Diese Berichte **42**, 1804 [1909].

⁴⁾ Wie ich aus dem letzten Heft dieser Berichte, S. 2057, ersehe, hat auch Hr. Ullmann neuerdings bei höherer Temperatur (15–20°) aus 20 g Benzol gegen früher (58%) eine bessere Ausbeute (62%) an Sulfochlorid erhalten. Seine Versuchsdauer beträgt 1 Stunde, vgl. Versuch 4 meiner Tabelle. Ich verarbeite die fünffachen Materialmengen unter Rühren.