

## Zur Kenntnis der Kupferphosphate

Von

Erich Hayek, Peter Reinthaler und Joachim Adamietz

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Innsbruck,  
Österreich

(Eingegangen am 19. November 1975)

### *Preparation and Identification of Copper(II)-Phosphates*

Among the sparingly soluble copper(II)-phosphates the existence of  $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and of  $\text{Cu}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  was verified by X-ray powder-diagrams, other statements on preparations and X-ray diagrams were corrected.  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  apparently does not exist. Structural analogies of  $\text{Cu}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  may offer an explanation for the restraint hydrolysis of the calcium salt in presence of low copper concentrations. Pseudomalachite was synthesised hydrothermally.

Der Bedeutung von Kupferphosphaten als Katalysatoren, Halbleiter und Schädlingsbekämpfungsmittel steht eine relativ geringe Kenntnis ihrer Stabilitätsbedingungen und der eindeutigen Charakterisierung gegenüber. Insbesondere widersprechen sich auch wesentliche Angaben einschlägiger Literatur.

Von Problemen der biogenen Calciumphosphate (Kupfergehalt von Knochen und Zahn, Hemmung der Hydrolyse von  $\text{CaHPO}_4$  durch Spuren Cu) ausgehend, schienen uns Untersuchungen über die Existenz einiger Kupferphosphate und ihre röntgenographische Charakterisierung notwendig sowie Synthesen unter normalen und hydrothermalen Bedingungen. Wir beschränkten uns dabei auf schwerlösliche Cu(II)-orthophosphate und aus diesen durch thermische Behandlung entstehende Verbindungen.

### 1. Grundlegende und widersprüchliche Literaturangaben

a)  $\text{Cu} : \text{P} = 1 : 1$

Nach der ersten Darstellung von  $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  durch *Bassett*<sup>1</sup> haben *Guerin* und *Kozicky*<sup>2</sup> das Stabilitätsgebiet im System  $\text{CuO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$  bestimmt. *Guillemin*<sup>3</sup> gab Daten des Röntgenpulverdiagramms. Nach *Hasel-*

*beck*<sup>4</sup> führt die Darstellungsmethode von *Walton*<sup>5</sup> zu keinem brauchbaren Ergebnis und ergibt die von *Debray*<sup>6</sup> für das tertiäre Cu-Phosphat angegebene Synthese nicht dieses, sondern  $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Thermische Entwässerung von  $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ergibt nach *Bassett*<sup>1</sup> und nach *Royen*<sup>7</sup>  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , doch ist das wasserfreie  $\text{CuHPO}_4$  aus  $\text{CuO}$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  nach *Royen* bei  $120^\circ$  erhältlich, dort auch ein Pulverdiagramm. Ein solches von  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  gibt *Ball*<sup>8</sup>.

b) Cu : P = 1,25

*Ephraim* und *Rossetti*<sup>9</sup> beschreiben eine instabile Fällung  $2,5 \text{ CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2,7 \text{ H}_2\text{O}$ . *Bassett* und *Bedwell*<sup>1</sup> halten sie für verunreinigtes  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{ CuHPO}_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  (Cu : P ebenfalls = 1,25). *Klement* und *Haselbeck*<sup>10</sup> ordnen die Substanz dem Hureaulit-Typ zu, aber ohne Röntgendaten.

c) Cu : P = 1,33

*Ephraim* und *Rossetti*<sup>9</sup> erhalten aus Lösungen mit  $\text{CuO} : \text{P}_2\text{O}_5$  im Molverhältnis 3 : 5 bei  $60^\circ$  eine kristalline Verbindung  $8 \text{ CuO} \cdot 3 \text{ P}_2\text{O}_5 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$  [=  $\text{Cu}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3,5 \text{ H}_2\text{O}$ ]. *Guerin* und *Kozicky*<sup>2</sup> stellen im System  $\text{CuO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$  dieselbe Verbindung als metastabile Substanz fest, bei  $18^\circ$  und bei  $60^\circ$ . *Haselbeck*<sup>4</sup> erhält beim Versuch der Darstellung des tertiären Salzes eine Verbindung mit dem Atomverhältnis 5 : 3,72 (= 1,34), hält sie aber für einen Hureaulit (s. o.), alles ohne Röntgendaten.

d) Cu : P = 1,50

$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  wurde mehrfach von älteren Autoren beschrieben und im „*Gmelin*“ (Cu B 2, 1961) sind ihm zwei Seiten gewidmet. Auch *Klement* und *Haselbeck*<sup>10</sup> geben eine Darstellungsmethode sowie *Golshchapov*<sup>12</sup> und *Korj*<sup>13</sup>, aber alle ohne Röntgendaten. *Hanawalt*<sup>11</sup> gibt ein Pulverdiagramm, das auch in ASTM 1-0054 übernommen wurde. Hingegen konnten *Ephraim*<sup>9</sup>, *Bassett*<sup>1</sup> und *Guerin*<sup>2</sup> die Verbindung nicht erhalten.  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  kann nach *Royen* aus dem Hydrat nicht erhalten werden, „weil ein definiertes Hydrat nicht bekannt ist“, wohl aber aus  $\text{CuO}$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sowie aus  $\text{CuO}$  und  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Er gibt auch ein Pulverdiagramm, ebenso *Ball*<sup>8</sup> und *Hanawalt*<sup>11</sup> (ASTM 1-0897).

e) Cu : P = 2,00

Das verbreitete Mineral Libethenit wurde bereits mehrfach synthetisiert<sup>14</sup> und durch Röntgenpulverdiagramme (*Strunz*<sup>15</sup>, *Hanawalt*<sup>11</sup>, ASTM 8-107 und 1-0274) charakterisiert.

Ein als Hydrat  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  beschriebenes Mineral Tagilit ist nach *Berry*<sup>16</sup> entsprechend dem Röntgendiagramm Pseudomalachit. *Haselbeck*<sup>4</sup> glaubt, Tagilit synthetisiert zu haben, welcher ein dem Libethenit weitgehend ähnliches Diagramm zeigt. Hydrate beschreiben auch *Ephraim*<sup>9</sup> und *Bassett*<sup>1</sup>, aber ohne Röntgendaten.

f) Cu : P = 2,50

Das Mineral Pseudomalachit,  $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ , wurde von *Guillemin*<sup>3</sup> in carbonathaltiger Form dargestellt. Ein Röntgenpulverdiagramm von *Hutton*<sup>16</sup> ist auch in ASTM 13-28 wiedergegeben, *Berry*<sup>16</sup> (ASTM 8-163) verbessernd.

Tabelle 1. Röntgenpulverdiagramme von  $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 

(ss = sehr scharf, s = scharf, br = breit)

a) $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$			b) $\text{Cu}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$			c) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$		
2 $\theta$	$I/I_0$	$d, \text{Å}$	2 $\theta$	$I/I_0$	$d, \text{Å}$	2 $\theta$	$I/I_0$	$d, \text{Å}$
17,05	100	5,20	8,6	100 ss	10,20	—	—	—
18,8	50	4,72	12,8	40 ss	6,91	11,3	100	8,55
20,4	15	4,35	20,6	10 br	4,31	20,6	50	4,31
20,95	20	4,23	—	—	—	22,2	15	4,00
25,0	10	3,56	—	—	—	26,3	25	3,88
27,3	25	3,26	—	—	—	—	—	—
28,7	40	3,10	29,0	40 br	3,08	29,0	60	3,08
29,6	15	2,97	—	—	—	30,3	30	2,94
30,65	40	2,91	—	—	—	—	—	—
32,0	80	2,79	33,2	20 s	2,70	33,9	30	2,64
34,05	25	2,63	—	—	—	—	—	—
34,85	60	2,57	—	—	—	—	—	—
36,75	15	2,44	36,8	20 s	2,44	36,8	10	2,44
37,35	10	2,40	—	—	—	—	—	—
38,5	20	2,34	—	—	—	—	—	—
41,9	15	2,15	41,4	10 br	2,18	41,5	10	2,17
43,1	15	2,10	—	—	—	—	—	—
44,9	20	2,01	—	—	—	—	—	—
46,45	10	1,95	47,2	10 br	1,92	—	—	—
48,2	10	1,89	—	—	—	50,0	15	1,82
—	—	—	53,1	20 s	1,72	—	—	—

g) Cu : P = 3,00

Das Mineral Cornetit,  $\text{Cu}_3(\text{OH})_3\text{PO}_4$ , konnte nicht von *Guillemin*<sup>3</sup> und auch nicht von anderen Autoren synthetisiert werden. Das Röntgendiagramm von *Berry*<sup>16</sup> ist auch in ASTM 9-495 wiedergegeben.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

Unsere Untersuchungen wurden in zwei Reihen durchgeführt, einerseits in wäßriger Lösung bei normaler Temperatur, andererseits unter hydrothermalen Bedingungen (150°—250°, 16—120 atm). Im ersten Fall lag das Interesse auf der Bildung eines dem „Oktacalciumphosphat“  $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  analogen Kupferphosphates, im letzteren Fall auf einer Apatit-analogen Verbindung.

Als Ausgangsprodukt für die Versuche bei 20° konnte das  $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dienen, welches nach *Bassett*<sup>1</sup> leicht rein dargestellt werden kann und ein scharfes, bisher nicht veröffentlichtes Röntgenpulverdiagramm (Tab. 1, a) liefert.

Das von *Guillemin*<sup>3</sup> angegebene Diagramm (= ASTM 12—520) kommt nicht dem  $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , sondern annähernd dem unten be-

beschriebenen  $\text{Cu}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  zu. Auch das vom gleichen Autor für Sampleit  $[\text{NaCu}_5\text{Ca}(\text{PO}_4)_4\text{Cl}]$  angegebene Diagramm ist im wesentlichen mit letzterem identisch!

$\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist soweit hydrolysebeständig, daß es mit kaltem Wasser gewaschen werden kann, seine Aufschlammung (1 g/200 ml) zeigt aber nach 5 Stunden einen pH-Wert von 3,5; nach 48 Stunden erscheint im *Debyediagramm* neben den unverändert scharfen Interferenzen des Ausgangsproduktes die stärkste des Hydrolysenproduktes  $\text{Cu}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . Dieses bildet sich leicht unter Natriumphosphatpufferlösungen vom pH 5 bis 8 und zeigt im reinen Zustand ein sehr charakteristisches Pulverdiagramm (Tab. 1, b). Weitgehend dasselbe Diagramm gibt *Hanawalt*<sup>14</sup> für das von ihm als  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  bezeichnete Produkt (auch ASTM 1-0055) sowie das nach der Vorschrift von *Klement*<sup>10</sup> für  $\text{Cu}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  hergestellte Präparat. Auch das nach demselben Autor als  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  gewonnene Produkt zeigt dasselbe Diagramm, aber zusätzliche Linien, die von einem Kupferhydroxidsulfat herrühren dürften. Es handelt sich offensichtlich bei den im wäßrigen System bisher beschriebenen Kupferphosphaten mit dem Cu/P-Verhältnis zwischen 1,2 und 1,6 stets um das Salz 1,33 = Tetrakupfer-hydrogen-trisphosphathydrat in mehr oder weniger unreinigtem Zustand. Wir stimmen demnach mit den unter 1, d) genannten Autoren überein, welche die Existenz eines tertiären Cu-Phosphates bezweifeln.

Das Röntgenpulverdiagramm des  $\text{Cu}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{aq}$  (Tab. 1, b) weist durch die sehr unterschiedliche Schärfe der Interferenzen auf einen Blättchencharakter hin. Die stets breiten Interferenzen mit den Maxima bei  $d = 4,31$  und  $3,08$  beruhen offensichtlich auf Unregelmäßigkeiten der Abstände oder der Orientierung in den entsprechenden Achsenrichtungen. Ferner deutet eine gewisse Variabilität der scharfen und starken Interferenz  $d = 10,2$  auf eine Abhängigkeit vom Wassergehalt (Quellfähigkeit) hin. Im übrigen ist die Blättchenform schon durch den Lichtreflex beim Bewegen der Aufschlammung des Salzes deutlich merkbar.

In bezug auf die Erklärung der eingangs erwähnten Hemmung der Hydrolyse von  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  durch Spuren  $\text{Cu}^{2+}$ , welches nach *Bjerrum*<sup>17</sup> schon in Konzentrationen von  $10^{-6} M$  so wirksam ist, kann folgendes festgestellt werden: Während das Röntgendiagramm von Tetrakupfer-hydrogenphosphat dem des analogen Calciumsalzes  $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  nicht ähnlich ist, fallen die stärksten Interferenzen des  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  mit den Maxima der oben erwähnten breiten Peaks des Kupfersalzes genau zusammen und auch weitere koinzidieren (Tab. 1, b und c). Da die Bildung des Tetra-Kupfersalzes bei niedrigeren pH-Werten, also früher, erfolgt als die Hydrolyse des  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

zum Tetra-Calciumsalz, wird man entsprechend den strukturellen Analogien die Bildung einer Deckschichte aus dem Tetra-Kupfersalz auf dem  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  annehmen können, welche die Hydrolysehemmung erklärt. Wir konnten diesen Effekt bestätigen, insbesondere auch auftretend beim Ausbleiben der Reaktion zwischen  $\text{CaHPO}_4$  und  $\text{CaCO}_3$  in wäßriger Aufschlämmung<sup>18</sup>, wenn das Calciumhydrogenphosphat durch  $\text{Cu}^{2+}$  verunreinigt ist.

Nicht durch  $\text{Cu}^{2+}$  gestört wird die Bildung bzw. Ausfällung des im  $\text{CaHPO}_4\text{—CaCO}_3$ -System nur in Abwesenheit von Kupfer gebildeten Hydrogenphosphat-carbonat-apatites, wenn aus einer Auflösung von Calciumhydroxylapatit in wäßriger  $\text{CO}_2$ -Lösung (Druckflasche) das  $\text{CO}_2$  nach Zufügung von geringen Mengen  $\text{NaHCO}_3$  durch Stickstoff oder Evakuieren vertrieben wird<sup>20</sup>.

Während, wie oben erwähnt,  $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sich in Pufferlösungen von  $\text{pH} = 5$  bis 8 in das Tetra-Kupfersalz umwandelt, bleibt es in einem Puffer vom  $\text{pH} = 9,0$  bei  $20^\circ$  durch mindestens eine Woche unverändert, ebenso auch das Tetrakupfersalz selbst. Es dürfte sich hier um eine Deckschichte aus dem sehr schwer löslichen  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$  (Libethenit) handeln.

Die Angabe von *Haselbeck*<sup>4</sup>, eine Verbindung  $\text{Cu}_2\text{OH}(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Tagilit) mit einem Röntgenogramm, welches von dem des Libethenits verschieden sei, erhalten zu haben, beruht auf der unzutreffenden Aufnahme einer starken Interferenz  $d = 4,11 \text{ \AA}$  in das Diagramm von *Strunz*<sup>15</sup> bzw. ASTM 8-107 des Libethenits. Die Diagramme des *Haselbeck*-Produktes und des Libethenits ohne diese Linie sind praktisch identisch und die Synthese von Tagilit daher nicht nachgewiesen.

Unsere Hydrothermalversuche mit Kupferhydroxidphosphaten erfolgten unter milden Bedingungen, d. h. bei  $150^\circ\text{—}250^\circ$  und 16, 45 und 120 atm. Es sollten einerseits, der geringen Kristallisationstendenz solcher Salze entsprechend, durch erhöhte Temperatur der geordnete Aufbau gefördert werden, andererseits die Bedingungen der natürlichen Entstehung der Minerale in oberflächennahen Gesteinsschichten entsprechen. Als unabhängige Variable im System  $\text{CuO—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$  ist, abgesehen von Temperatur und Druck, das Atomverhältnis Cu/P das ausschlaggebende, weil es im Hinblick auf die Schwerlöslichkeit der in Frage kommenden Bodenkörper deren Zusammensetzung und auch den pH-Wert der Lösung im wesentlichen bestimmt. Zufügung von puffernden Fremdsalzen, auch der Alkalien, kann zu deren Einbau in die feste Phase führen und wurde daher nur in einem Teil der Versuche angewendet.

Versuchsreihe I wurde bei  $200^\circ\text{C}$  und einem Füllungsgrad von 50% ( $p$  ca. = 16 atm) durchgeführt, als Ausgangsmaterial war  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  eingesetzt (für höhere pH-Werte mit KOH ab-

gestumpft), im Atomverhältnis  $\text{Cu/P} = 5,0$  bis  $0,5$ . Bis zu einem  $\text{Cu/P}$ -Verhältnis  $2,5$  herab und einem End-pH-Wert (nach Abkühlen des Autoklaven gemessen) von  $6,4$  waren röntgenographisch  $\text{CuO}$  und Pseudomalachit nachzuweisen, bei  $\text{Cu/P} = 2,0$  bis  $0,5$  (pH  $3,4$  bis  $2,7$ ) vorherrschend Libethenit, doch bis  $0,5$  auch noch Pseudomalachit.

Versuchsreihe II bei  $250^\circ$ , Füllungsgrad  $50\%$ ,  $p$  ca.  $45$  atm, sonst wie Reihe I durchgeführt, zeigte ein etwas verbreitertes Stabilitätsgebiet für Pseudomalachit auf Kosten von Libethenit.

Versuchsreihe III bei  $200^\circ$ , FG  $87\%$ ,  $p$  ca.  $= 120$  atm, änderte an den Stabilitätsverhältnissen praktisch nichts.

Versuchsreihe IV, Bedingungen wie Reihe I, wurde mit einem konstanten Ausgangs-pH-Wert von  $6,8$  bei Atomverhältnissen  $\text{Cu/P}$  von  $3,0$  bis  $0,5$  durchgeführt. Der End-pH-Wert blieb um  $7,2$  konstant. Bei allen Atomverhältnissen war Pseudomalachit nachzuweisen, Libethenit nur bis  $1,0$ , dann Psm. und bald  $\text{CuO}$ .

In Versuchsreihe V wurden bei einem Atomverhältnis  $1:10$  pH-Werte von  $7$ — $12$  im Ausgangsgemisch eingestellt, dies wurde durch Lösen von  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$  in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bei ca.  $80^\circ\text{C}$  und Zusatz entsprechender Mengen von  $\text{KOH}$  erreicht. Dabei bildete sich aus Gemischen mit pH  $7$  Libethenit allein, bei pH  $8,2$  Pseudomalachit rein, ab  $10,3$  überwog schon  $\text{CuO}$ . In weiteren Versuchen wurde überprüft, ob unter den Versuchsbedingungen zeitlich die Gleichgewichte erreicht werden. Dabei zeigte sich, daß Libethenit am raschesten gebildet wird, aber die Bildung von Pseudomalachit innerhalb der gewählten Zeit von  $100$  Stunden ebenfalls im wesentlichen abgeschlossen ist.

$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  konnte nicht nur durch Erhitzen von  $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  auf  $900^\circ$ , sondern auch aus einem entsprechenden Kupfercarbonat—Phosphorsäure-Gemisch hydrothermal als Bodenkörper bei  $200^\circ$ ,  $16$  atm erhalten werden. Beide Präparate gaben dasselbe Röntgendiagramm, das *Ball*<sup>8</sup> aus dem Gemisch von  $\text{CuO}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  bei  $900^\circ$  erhielt.

Das wesentliche Produkt der Hydrothermalversuche ist demnach Libethenit, dann Pseudomalachit, welcher im stärker alkalischen Gebiet neben Kupferoxid erscheint. Cornetit konnten wir ebensowenig wie frühere Autoren erhalten, auch tritt keine Apatitphase auf.

### Experimenteller Teil

$\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde nach *Bassett*<sup>1</sup> in der Modifikation von *Haselbeck*<sup>4</sup> gewonnen, es kann mit kaltem Wasser und anschließend Aceton isoliert werden und entspricht analytisch, wie auch *Haselbeck* fand, exakt der Formel. Kochen der wäßrigen Aufschlämmung führt über das  $\text{Cu}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot a\text{q}$  nach drei Tagen quantitativ zu Libethenit.

$\text{Cu}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  wird am besten aus  $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  unter einem Natriumphosphatpuffer pH  $= 6$  bei  $20^\circ$  durch  $100$ stdg. Rühren erhalten. Die Isolierung erfolgt durch Wasser, Aceton und Trocknen im Vak. über

Kieselgel. Eine eindeutige Entwässerung ist nur durch 6stdg. Erhitzen auf 600° unter gleichzeitiger Zersetzung der  $\text{HPO}_4^{2-}$ -Gruppe zu  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  möglich.

$\text{Cu}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Berechnet	Gefunden	
Cu	42,77%	42,42	44,72
$\text{PO}_4$	47,96%	47,90	50,10
Cu/P	1,333	1,324	1,334
$\text{H}_2\text{O}$	9,10%	—	z. T. entwässert
Glühverlust	10,60%	11,20	—

Die Hydrothermalgeräte wurden, wie früher beschrieben<sup>19</sup>, eingesetzt (Stahlzylinder, Volumen 28 ml, mit Silber ausgekleidet). Röntgenaufnahmen mit Siemens Kristalloflex IV, Cu-K $\alpha$ -Strahlung.

### Literatur

- <sup>1</sup> H. Bassett und W. L. Badwell, J. Chem. Soc. [London] **1933**, 854.
- <sup>2</sup> H. Guerin und H. Kozicki, Bull. Soc. Chim. **1952**, 782. C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **235**, 52 (1952).
- <sup>3</sup> C. Guillemin, Bull. Soc. Fr. Min. Crist. **79**, 219 (1956).
- <sup>4</sup> H. Haselbeck, Diss. Univ. München 1962.
- <sup>5</sup> H. F. Walton, J. Electrochem. Soc. **97**, 219 (1950).
- <sup>6</sup> M. H. Debray, Ann. Chim. Phys. [3] **61**, 439 (1860).
- <sup>7</sup> P. Royen, H. Brenneis, Naturwissensch. **50**, 547 (1963).
- <sup>8</sup> M. C. Ball, J. Chem. Soc. A **1968**, 1113.
- <sup>9</sup> F. Ephraim und C. Rossetti, Helv. Chim. Acta **12**, 1025 (1929).
- <sup>10</sup> R. Klement und H. Haselbeck, Z. Anorg. Allg. Chem. **334**, 27 (1964).
- <sup>11</sup> J. D. Hanawalt, Ind. Engng. Chem., Anal. Ed. **10**, 457 (1938).
- <sup>12</sup> M. V. Goloshchapov und S. Kh. Khozhibayev, Izv. Voronezh Gos. Ped. Inst. **55**, 5 (1966).
- <sup>13</sup> D. M. Korf und J. P. Sugakewitsch, J. Neorg. Khim. (UdSSR) **7**, 698 (1962).
- <sup>14</sup> C. Friedel und E. Sarasin, Arch. Phys. Nat. [3] **27**, 5 (1892).
- <sup>15</sup> H. Strunz, Z. Krist. **94**, 60 (1936).
- <sup>16</sup> L. G. Berry, Amer. Min. **35**, 365 (1950); N. Hutton, l. c. **44**, 1298 (1959).
- <sup>17</sup> N. Bjerrum, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. **31**, no. 7 (1958).
- <sup>18</sup> E. Hayek, H. Konetschny und E. Schnell, Angew. Chem. **78**, 679 (1966).
- <sup>19</sup> E. Hayek, W. Böhler, H. Lechleitner und H. Petter, Z. Anorg. Allg. Chem. **295**, 241 (1958).
- <sup>20</sup> E. Hayek und H. Link, Proc. IX. Eur. Symp. Calcif. Tissues 1972, Facta Publication, Wien 1973, S. 5—9.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. E. Hayek  
 Institut für Anorganische  
 und Analytische Chemie  
 Universität Innsbruck  
 Innrain 52a  
 A-6020 Innsbruck  
 Österreich