

Ueber
Bleysequiphosphat.

Professor Dr. A. Vogel, jun.

Dr. G. C. Reischauer.

Von

Professor Dr. A. Vogel, jun.

und

Dr. G. C. Reischauer.

Ueber
Bleesaprophat.

Von
Professor Dr. A. Vogel, junr.

und
Dr. G. C. Retschauer.

Ueber
Bleysequiphosphat.

Von
Professor Dr. A. Vogel, jun.

und
Dr. G. C. Reischauer.

Wir verdanken Berzelius, als er sich vor 30 Jahren mit Erforschung der Zusammensetzung der Phosphorsäure und ihrer Verbindungen beschäftigte, die erste und lange Zeit einzige Beobachtung des Salzes, welches den speciellen Gegenstand der vorliegenden Abhandlung bildet. Der grosse Forscher legte die Resultate seiner Arbeit über diesen Gegenstand, den sich zuvor Thomson, Davy und Rose zur Aufgabe gestellt, in einer denkwürdigen Abhandlung nieder, unter dem Titel: „Memoire sur la composition des acides phosphorique et phosphoreux, et sur leurs combinaisons avec les bases salifiables.“¹⁾

Als „Phosphate de plomb avec excès d'acide“ führt derselbe das bezeichnete phosphorsaure Salz an und es erscheint zum Verständniss und als Beitrag zur Geschichte dieser interessanten Verbindung nothwendig, Berzelius' eigene Worte hier unverändert wieder zu geben. Une solution de muriate de plomb concentrée et chaude a été précipitée par

1) Annales de Chemie et de Physique. Tome II. pag. 151. Paris, 1816.

une solution de phosphate acide de soude; le précipité a été lavé à grande eau et on a fini par l'employer bouillante. Le précipité conservait néanmoins la propriété de rougir le papier de tournesol. Après avoir été séché et chauffé au rouge on l'a décomposé par de l'acide sulfurique. 3, 87 gr. de phosphate ont produit 3, 67 gr. de sulfate de plomb = 2, 7 gr. d'oxyde de plomb. Ce sel est donc composé de:

Acide phosphorique 30, 289

Oxyde de plomb 69, 731

Les 230 d'oxyde de plomb contiennent 16, 48 p. d'oxygène, d'où il résulte que ce phosphate correspond au phosphate acidule de baryte et peut par conséquent être nommé phosphate acidule de plomb.

Ausserdem geschieht nur noch und zwar in einer negirenden Weise in einer von Heintz ¹⁾ gelieferten Arbeit über Bleyposphate, worin er die Existenz des Salzes mit Unrecht läugnet, dieser Verbindung Erwähnung. Gmelin ²⁾ führt dasselbe von Berzelius erhalten in seinem Handbuche als $4 \text{ PbO}, 3 \text{ PO}_5$ an, ohne Gründe für diese Zusammensetzung bekannt zu geben.

Auf einem ganz verschiedenen Wege von dem, auf welchem Berzelius dieses Salz erhielt, gelangten wir durch zufällige Beobachtung zu demselben und die Uebereinstimmung unserer Beobachtungen mit den Forschungen Berzelius' war die Veranlassung, diesem Gegenstand eine etwas ausgedehntere Aufmerksamkeit zu widmen.

Als wir einige Versuche über die schöne pyromorphitische Erscheinung des phosphorsauren Bleyoxydes, welche zuerst von unserem hochberühmten v. Fuchs beobachtet wurde, anstellten, die schon Berzelius,

1) Poggendorfs Annalen. B. 73. pag. 134.

2) Gmelin's Handbuch. B. III. pag. 123. 4. Aufl. Annalen de Chemie. B. 4. Aufl.

Berthiers und Thomsons Analysen als dem halbphosphorsauren Bleyoxyd eigenthümlich aufklärten, versuchten wir unter anderm die in Facetten krystallisirende Perle durch allmähliges Hinzubringen von Phosphorsäure zum geschmolzenen drittelphosphorsauren Bleyoxyd zu erhalten, in der Hoffnung, dieselbe Erscheinung auch an grösseren Mengen phosphorsauren Bleyoxyds, ähnlich wie sie so ausgezeichnet beim geschmolzenen essigsauren Natron bekannt ist, erhalten zu können. Beim Erhitzen des phosphorsauren Bleyoxyds entsteht offenbar durch Verflüchtigung des einen Aequivalentes Bleyoxydes die mit jener ausgezeichneten Eigenschaft begabte Verbindung. In grösseren Massen ist es aber schwierig, die Probe gerade so lange zu erhitzen, bis die gehörige Menge Bleyoxyd verbraucht ist, und es schien nicht möglich, durch allmähliges Zufügen von Phosphorsäure dieselben relativen Mengen beider Substanzen herzustellen. Wir bemerkten indess bei diesen Versuchen, dass wenn unter dem allmählichen Zusetzen der Phosphorsäure eine gewisse Gränze überschritten war, eine nach dem Erkalten vollkommen wasserhelle Perle erhalten wurde, ausgezeichnet durch ihr starkes Lichtbrechungsvermögen. Da diese Perle bei möglichst vermiedenem Ueberschuss von Phosphorsäure sich in Wasser vollkommen unlöslich zeigte, so durfte es sich wohl der Frage lohnen, ob dieser Glasfluss nicht eine constante Zusammensetzung habe, oder nur etwa als ein amorphes Gemenge von Phosphorsäure mit 2 PbO , PO_5 zu betrachten sei.

Zu dem Ende wurde, bei einem Versuche mit etwas grösseren Mengen, 3 PbO , PO_5 im Porcellantiegel zum Hellrothglühen erhitzt und dann in kleinen Portionen geschmolzene Phosphorsäure hinzugefügt, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten vollkommen wasserhell blieb, wobei sich nach dem Erstarren des ganzen Inhaltes im Tiegel nur einige wenige krystallinische Ansätze von einem opaken Bleisalz fanden. Die vorläufige Analyse dieses Salzes lieferte, nachdem es feingepulvert in Salpetersäure gelöst, das Bleyoxyd durch verdünnte

Schwefelsäure gefällt und mit Alkohol ausgewaschen war, folgende Resultate:

Substanz	500
Schwefelsaures Bleyoxyd	443
Pyrophosphorsaure Magnesia	241
Phosphorsaure Thonerde aus dem Tiegel	14

Daraus ergibt sich die prozentige Zusammensetzung zu:

Bleyoxyd	65,33
Phosphorsäure	30,54
Fremde Bestandtheile	2,80
	98,67.

Nimmt man das in dem Salze gefundene Verhältniss zwischen Bleyoxyd und Phosphorsäure als Ausgangspunkt für eine vorläufige Berechnung der in Frage stehenden aequivalenten Zusammensetzung der Verbindung, so kommen auf 1 Aeq. Bleyoxyd 48,3 Phosphorsäure. Dieses dürfte offenbar einem Verhältnisse von $\frac{2}{3}$ Aeq. Phosphorsäure auf 1 Aeq. Bleyoxyd oder 2 Aeq. PO_5 auf 3 Aeq. PbO entsprechen, indem dieses $\frac{71 \times 2}{3} = 47,3 \text{ PO}_5$ verlangte. Die Zahlen coincidiren wenigstens so weit, als es von einem unausgeführten Versuch erwartet werden konnte, in welchem wir offenbar beim Zusatze der Phosphorsäure keine feste Gränze hatten, wie auch in der Bleybestimmung, worauf wir später zurückkommen werden, ein bedeutender Verlust stattfinden musste, um so mehr da die Existenz dieses Salzes von Berzelius ¹⁾ bereits dargethan war.

Es musste zunächst daran liegen, eine Methode aufzufinden, nach welcher mit grösserer Sicherheit eine nach Aequivalenten zusammenge-

1) A. a. O.

setzte Verbindung erzielt werden konnte. Eine solche ergab sich durch die Darstellung des Salzes durch direkte Fällung. Salpetersaures Bleyoxyd wurde durch Phosphorsäure in der a Modifikation (glaciale) gefällt, in der Weise jedoch, dass die Phosphorsäure vorherrschend blieb, d. h. dass auf ferneren Zusatz des Bleysalzes noch ein Niederschlag entstand, indem bekanntlich das Vorherrschen des einen oder anderen Fällungsmittels bei der Darstellung aller Bleyphosphate und der unlöslichen Phosphate überhaupt von so wesentlichem Einflusse ist.

Auf diese Weise wurde ein reichlicher leicht auszuwaschender Niederschlag erhalten. Nach dem vollständigen Aussüssen, d. h. als das Filtrat durchaus keine saure Reaktion mehr zeigte, lieferte dieses Salz im Platinöhr geschmolzen das oben erwähnte Glas.

Zu einer mit der grössten Sorgfalt ausgeführten Analyse dieses Salzes wählten wir die oben angegebene Methode, die jedoch, wenn man die Wägung des schwefelsauren Bleyoxydes nach dem Einäschern des Filtrum's vornimmt, nothwendig einer Correction bedarf, indem es auch beim vorsichtigsten Verbrennen des Filtrum's unmöglich ist, eine theilweise Verflüchtigung des Bleyes in Gestalt weisser Nebel zu verhindern. Wir zogen in den nächstfolgenden Bestimmungen diese Wägung des Bley-sulfats der im gewogenen Filtrum vor, da letztere ohne besondere Vor-sichtsmaassregeln eine noch bedeutendere Fehlerquelle mit sich führt, auf die wir im Verlaufe der Abhandlung bei einer anderen Gelegenheit noch specieller einzugehen gedenken.

Wenn man das schwefelsaure Bleyoxyd vor dem Einäschern sorgfältig vom Filtrum sondert und letzteres dann für sich einäschert, so ist es offenbar, dass sich der dabei unvermeidliche Verlust nicht thunlich nach Prozenten der Gesamtausbeute berechnen lässt, indem bei gleich grossen Filtern dieser Verlust ein nahezu gleicher seyn wird, es mochten nun 2 oder vielleicht 6 Decigramme in dem Filtrum ausgewaschen worden seyn.

Mehr wird sich das erhaltene Resultat der Wahrheit nähern, wenn man bei Anwendung gleich grosser Filter den aus mehreren Belegversuchen bestimmten Verlust zu der Gesamtmenge des gewogenen schwefelsauren Bleyoxydes addirt. Wir wandten in diesen Bestimmungen gleiche Filtra von 7 Cent. Durchmesser an und erhielten als das Resultat von 6 Belegversuchen, indem wir das aus essigsaurem Bleyoxyd gefällte schwefelsaure Bleyoxyd im Filtrum bei 100° C. trockneten, dann so viel von dem Filtrum abnahmen, als ohne einen Verlust durch Verstäubung befürchten zu müssen möglich war, und nach abermaligem Trocknen bei 100° C. im trocknen Luftstrom auf die Wage brachten. Als Durchschnitt dieser 6 Versuche fanden wir auf solche Weise, dass bei den von uns vorgenommenen Einäscherungen 8 Milligramm schwefelsaures Bleyoxyd für jedes Filtrum verloren gegangen waren, welche sonach der jedesmalig erhaltenen schwefelsauren Bleyoxyd-Menge hinzu addirt werden mussten. Wir haben dieser Art bei genannter Methode der Bleyoxyd-Bestimmung nothwendigen Correctur besonders erwähnt, um einerseits den Standpunkt der bei dieser Arbeit befolgten Präcision zu bezeichnen, und andererseits in der Hoffnung, durch die angeführten Belegversuche, die an der Methode haftende Fehlerquelle durch ein einfaches Mittel compensirt zu haben.

Was die Bestimmung der Phosphorsäure anlangt, die in diesen Versuchen ebenfalls direkt als 2 MgOPO_5 gewogen wurde, so muss hier noch besonders die Leichtigkeit hervorgehoben werden, mit welcher sich die Phosphorsäure durch Sieden mit Salpetersäure in die c Modification überführen liess, ein Umstand, der wohl eine besondere Aufmerksamkeit verdient, indem wir uns bei häufigen Bestimmungen der a Phosphorsäure zu überzeugen Gelegenheit hatten, dass diess nicht unter allen Umständen in gleichem Grade der Fall, ja oft wohl unmöglich erscheint. Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass wir die direkten Bestimmungen der Phosphorsäure durch Magnesia erst dann vornahmen,

wenn wir uns durch die gelbe Farbe des Silberniederschlags von dem wirklichen und vollständigen Uebergang in die c Modification überzeugt hatten.

Es folgen nun die analytischen Resultate der durch Fällung von a Phosphorsäure mittelst unzulänglicher Bleynitratlösung erhaltenen Bleyposphate, wobei jedoch noch zu erwähnen ist, dass es unmöglich war, die letzten, wenn auch nahezu unwägbaren Spuren von salpetersaurem Bleyoxyd zu entfernen.

Die beiden Analysen wurden mit Salzen von verschiedenen Operationen ausgeführt, und zwar war bei A der Ueberschuss der Phosphorsäure in der durch salpetersaurem Bleyoxyd gefällten Lösung sehr bedeutend, nicht so überwiegend bei B.

A.
Substanz 600
Schwefelsaures Bleyoxyd . . 571 = 420 PbO = 70,05 proc.
Pyrophosphorsaure Magnesia 284 = 180 PO₅ = 29,95 proc.

B.
Substanz 500
Schwefelsaures Bleyoxyd . . 476 = 350,37 PbO = 70,07 proc.
Pyrophosphorsaure Magnesia 232 = 147 PO₅ = 29,4 proc.

Die Zusammenstellung der gefundenen prozentigen Zusammensetzung beider Salze behufs der Vergleichung ergibt folgendes Resultat:

Berechnet.	A.	B.
3 PbO	334,8 70,24	70,05 70,07
2 PO ₅	142 29,76	29,95 29,40
	100,00	100,00 99,47

Da die Präparate zu den eben mitgetheilten Analysen wie erwähnt aus Acid. phosphoric. glaciale dargestellt waren und letztere beim Uebersättigen

mit Ammoniak keinen Niederschlag gab, sich also als frei von Kalk etc. erwies, so könnte nur noch der Zweifel obwalten, ob der ganze Antheil dieser Phosphorsäure wirklich in der Meta-Modification vorhanden war, oder ob etwa beigemengte Paraphosphorsäure auf die Zusammensetzung der Niederschläge von Einfluss gewesen seyn dürfte. Diesem Einwurfe zu begegnen, stellten wir nun in einem ferneren Versuche das Salz aus der durch Verbrennen des Phosphors frisch bereiteten Phosphorsäure dar. Die Analyse des auf solche Weise erhaltenen Salzes ergab ein dem vorigen ganz gleiches Resultat. Um die Umsetzung der a Phosphorsäure in die 2 basische Modification zu vermeiden, wurden auch diese Fällungen wie im Vorhergehenden ohne Anwendung der Wärme vorgenommen.

Das Bleiphosphat dargestellt mittelst der durch Verbrennen des Phosphors bereiteten Phosphorsäure wurde analysirt; die Analyse findet sich im Folgenden zusammengestellt mit einer zweiten Analyse des auf gleiche Weise gewonnenen Salzes, wobei aber die Bleibestimmung nach einer anderen exakteren Methode vorgenommen wurde, nach welcher die Phosphorsäure aus der Differenz berechnet werden konnte.

Es ergaben sich folgende Zahlenwerthe:

Nro. 1.

Substanz	500		
Schwefelsaures Bleioxyd	470	= 345,74 PbO =	69,15 proc.
Pyrophosphorsaure Magnesia	233	= 147,63 PO ₅ =	29,54 „

Die sub Nro. 2 a. f. S. aufgeführten Zahlen beziehen sich auf eine nach einer später zu erwähnenden Methode vorgenommenen Analyse.

Danach erhalten wir auch für das nach der angegebenen Methode dargestellte Salz:

	Berechnet	Gefunden Nr. 1.	Gefunden Nr. 2.
3 PbO	70,24	69,15	70,4
2 PO ₅	29,76	29,54	29,6
	100,00	98,69	100,00

Zufolge dieser Resultate glauben wir die Existenz des Berzelius'schen Salzes nach der Formel $3 \text{ PbO}, \text{ PO}_5$ zur Genüge nachgewiesen und eine einfache Methode zu dessen willkürlicher und sicherer Darstellung gegeben zu haben. Das Salz weicht jedoch von den häufiger dargestellten Bleyphosphaten so auffallend ab, dass sich nunmehr die Frage aufdrängte, ob die Bildung desselben nur der Phosphorsäure der einbasischen Modification eigen sei und etwa nur unter der Bedingung des Vorherrschens letzterer, ob sie auch bei der Fällung der anderen Modificationen der Phosphorsäure möglich, oder in welcher Weise ein Vorherrschen derselben bei der Fällung von Einfluss sei. Hiebei kommt aber die Bildungsweise dieses Salzes und die Funktion eines etwaigen Wassergehaltes in Betracht.

Bevor wir uns der Untersuchung der Bleyverbindungen mit den anderen Modificationen der Phosphorsäure zuwenden, erscheint es nothwendig, der analytischen Methode, deren wir uns in den nun noch folgenden quantitativen Bestimmungen bedienten, besonders zu erwähnen. Da bei den späteren Wasserbestimmungen die approximative Methode, nach der wir den Bleygehalt corrigirten, nicht Resultate zu liefern schien, wie sie für einen Gegenstand, dem wir schon so viele Mühe und Zeit gewidmet hatten, wünschenswerth waren, uns aber nicht unbekannt geblieben, dass die Methode, deren sich auch Heintz bediente, nämlich das schwefelsaure Bleyoxyd im gewogenen Filtrum zu wägen, ein noch weiter von der Wahrheit abweichendes Resultat liefere, als die in den vorstehenden Analysen deshalb gewählte annähernde Bestimmung, so erbot sich hier eine Gelegenheit, jener Fehlerquelle eine

besondere Theilnahme zu widmen. Aus diesen Bestrebungen ergibt sich nun für die folgenden Analysen eine Methode, die bei der Schwierigkeit der Phosphorsäure-Bestimmung überhaupt, namentlich wo sie nicht als c Modification vorkommt, eine Bestimmung der letzteren aus der Differenz wohl zuliess. Da die besseren Phosphorsäure-Bestimmungen ohnehin auf Differenzen hinauslaufen, so mussten wir natürlich letztere denen durch Fehlerquellen gefährdeten mittelbaren vorziehen. Die angedeutete Fehlerquelle in der Bleyoxydbestimmung weicht von der Wahrheit, indem sie dieselbe überschreitet, gerade nach der entgegengesetzten Seite ab; die Methode gibt die Ausbeute an Bleyoxyd um so viel zu gross, als jene, deren wir uns bedienten, ein zu kleines Resultat liefert, so dass Heintz in der Absicht jenen Fehler, den er auch rügt, zu vermeiden, gerade in den entgegengesetzten Irrthum hineingezogen wurde.

Wir erhielten nämlich bei sämtlichen Analysen der für den Zweck dieser Abhandlung dargestellten Sektion von Bleyphosphaten, erhalten aus der c Phosphorsäure, stets einen zwischen 2 und 3 proc. schwankenden Ueberschuss, trotzdem dass wir der Arbeit die grösste Sorgfalt zugewendet und namentlich auf das Auswaschen der phosphorsauren Magnesia Ammoniak besondere Aufmerksamkeit gerichtet hatten. Für einen einigermaßen geübten Analytiker konnte ein derartiges Schwanken der Resultate, namentlich da es sich so constant durch alle Operationen zog, nicht wohl für zufällig gelten und durfte somit nicht, in der Voraussetzung, dass es schon überhaupt seinen natürlichen Grund habe, übergangen werden. Ein Vergleich mit den Analysen derselben Substanz nach unserer im Anfange angewendeten approximativen Methode zeigte uns sogleich, dass dieser Fehler in der Bleybestimmung liege und diese also der Träger der Fehlerquelle seyn müsse.

Um dieses Missverhältniss zwischen den Resultaten der nach beiden Methoden vorgenommenen Bestimmungen vor Augen zu führen, nehmen wir einige Beispiele aus den Zahlenwerthen, wie wir dieselben fanden.

Nro. 1. Salz von der Präcipitation der b Phosphorsäure durch unzulängliches salpetersaures Bleyoxyd gefällt:

		PbO in
Substanz	500	100.
Schwefelsaures	im gewogenen Filtrum bestimmt	524 77,90
Bleyoxyd	Filtrum eingeäschert	510 75,57
	berechnet nach 2 PbO, PO ₅	75,87

Nro. 2. Salz von der Fällung der freien Metaphosphorsäure durch unzulängliches salpetersaures Bleyoxyd:

		PbO in
Substanz	480	100.
Schwefelsaures	im gewogenen Filtrum bestimmt	481 73,75
PbO	Filtrum eingeäschert	459 70,39
	berechnet nach 3 PbO, 2 PO ₅	70,24

Eine Vergleichung dieser Zahlenwerthe ergibt auf den ersten Blick die Unstatthaftigkeit, in Fällen wie der vorliegende das schwefelsaure Bleyoxyd im gewogenen Filtrum zu bestimmen.

Von Interesse musste es aber nun offenbar seyn, die Quelle dieses Fehlers aufzusuchen und wo möglich zu vermeiden. Bei der Entscheidung einer Frage von so bedeutender Wichtigkeit, da es sich um die Bestimmung des Bleyoxyds handelt, einer Basis, der wir so häufig bei analytischen Arbeiten begegnen, war es vor Allem nöthig, mit der möglichsten Umsicht zu Werke zu gehen, und es versteht sich daher wohl von selbst, dass wir uns auf das Genaueste davon zu überzeugen strebten, ob nicht jener Ueberschuss von einer Fehlerhaftigkeit des angewendeten Materials oder von zufälligen Verhältnissen herrühre. In dieser Absicht versicherten wir uns mehrmals, dass die verwendete Phosphorsäure nicht durch Alkohol gefällt wurde etc., ja wir gingen sogar so weit, durch den direkten Versuch die Frage zu entscheiden, ob nicht vielleicht das

Filtrum durch die längere Berührung mit der sauern Flüssigkeit, wie sie zufolge unserer Methode stattfand, sein Gewicht verändere. Der Versuch ergab nicht die geringste Gewichtsveränderung:

Filtrum, vor der Behandlung mit der sauern Flüssigkeit
bei 100° getrocknet 257

Filtrum, nach der Behandlung mit der sauern Flüssigkeit
bei 100° getrocknet 257

Die Fehlerquelle musste sich also ganz in dem Niederschlage finden.

Als wir eine Probe des Niederschlages (schwefelsaures Bleyoxyd) nach vorhergehendem vorsichtigstem Trocknen bei 100°, bis dessen Gewicht vollkommen constant erschien, zum Glühen erhitzten, verlor dieselbe bedeutend an Gewicht, nämlich in den Zahlen:

Vom Filtrum getrenntes schwefelsaures Bleyoxyd bei
100° getrocknet 469
Nach dem Glühen 456
d. i. Gewichtsabnahme 13
In 100 Thln. 2,78

Hieraus erklärt sich nunmehr eine Mehrausbeute an schwefelsaurem Bleyoxyd von nahezu 3 proc. der Gesamtmenge.

Woher rührte dieser Ueberschuss? Auf den ersten Blick möchte man wegen der bekannten Eigenschaft des schwefelsauren Bleyoxydes mit anderen Salzen Doppelsalze zu bilden, eine Verunreinigung durch ein solches vermuthen, um so mehr, da wie schon erwähnt, es auch nach sehr langem Waschen nicht gelingt, die letzten Spuren des salpetersauren Bleyoxydes aus dem Präparate zu entfernen. Die Vermuthung mag zum Theil richtig seyn; als wir jedoch das Glühen des bei 100° im trockenen Luftstrom sorgfältigst getrockneten Niederschlages von

schwefelsaurem Bleyoxyd in einem Glasrohre vornahmen, erhielten wir ausser Dämpfen von salpetriger Säure eine bedeutende Menge Wassers, welche nach einer annähernden Bestimmung nahezu jene 2 bis 3 proc. betrug. Das übergegangene Wasser reagirt stark sauer, trübte aber Chlorbaryumlösung durchaus nicht. Desshalb bleibt die Frage noch zu entscheiden, auf welche Weise sich dieses Wasser in dem Niederschlage von schwefelsaurem Bleyoxyd befinden könne. Eine Einmischung von schwefelsaurem Bleyoxyd kann dieselbe nicht wohl bedingen, da dessen geringer Gehalt an Decrepitationswasser nicht ausreicht, einen Glühverlust von 3 proc., der fast nur aus Wasser besteht, zu erklären. Ebenso wenig ist daran zu denken, das erhaltene schwefelsaure Bleyoxyd als ein Hydrat zu betrachten, denn man würde, wenn auch nicht andere Gründe gegen diese Annahme sprächen, ein solches Hydrat ebenfalls durch Fällung des essigsauren Bleyoxydes mit Schwefelsäure erhalten müssen. Der aus essigsaurem Bleyoxyd durch Fällung mit Schwefelsäure dargestellte Niederschlag von schwefelsaurem Bleyoxyd liefert aber nach dem Trocknen bei 100° im trocknen Luftstrom nur einen Glühverlust von höchstens 1 Milligramm auf 720 Milligramm des Salzes.

Die Erscheinung kann wohl nicht anders als eben durch das Faktum erklärt werden, dass das schwefelsaure Bleyoxyd ein besonderes Vermögen habe, Salpetersäure im wasserhaltigen Zustande ungefähr in jenen procentischen Werthen zurückzuhalten.

In analytischer Beziehung ergibt sich hieraus, dass in dem Falle, wo die Bleybestimmung als schwefelsaures Bleyoxyd aus salpetersauren Lösungen vorgenommen wird, die Wägung im tarirten Filtrum und das Trocknen bei 100° nicht stattfinden kann, ohne einen Ueberschuss von ungefähr 3 proc. in dessen Ausbeute zu erhalten. Desshalb ist es nothwendig, wenn man positive Resultate erzielen will, in der Weise zu verfahren, dass man nach dem Wägen von dem bei 100°

im Filtrum getrockneten Niederschlage einen Theil trennt, diesen für sich glüht und aus der Gewichtsabnahme die der ganzen Ausbeute im wirklichen schwefelsauren Bleyoxyd berechnet. Durch Subtraktion findet man alsdann das wahre Gewicht des schwefelsauren Bleyoxydes.

Von Interesse für den vorliegenden Gegenstand blieb noch die Entscheidung der Fragen, ob sich dieser Salpetersäure- und Wassergehalt eben sowohl in dem aus der wässrigen Lösung ohne Zusatz von Alkohol gefällten schwefelsauren Bleyoxyd finde, — ob derselbe weder durch Anwendung von heissem Wasser zum Waschen, oder durch länger fortgesetztes Waschen sich nicht entfernen lasse, — und ob derselbe eine constante Grösse in dem schwefelsauren Bleyoxyd betrage.

Um zu entscheiden, ob es auf die Einmischung dieses salpetersauren Wassers von Einfluss sei, wenn man die bleyhaltige Lösung in überschüssige verdünnte Schwefelsäure oder umgekehrt diese in die Bleylösung bringt, wurden zwei fernere Belegversuche angestellt, die jedoch beweisen, dass sich durch die Umkehrung der Fällungen die Fehlerquelle nicht vermeiden lässt. Die beiden Versuche lieferten folgendes Resultat:

- A. Durch einen bedeutenden Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure gefällt und dann mit Alkohol versetzt, nach dem vollständigsten Auswaschen:

Schwefelsaures Bleyoxyd bei 100° C. getrocknet	700
Nach dem Glühen	689
d. i. Abnahme	11 = 1,57 proc.

- B. Salpetersaure Bleyoxydlösung in die überschüssige verdünnte Schwefelsäure gegossen, nach dem vollständigsten Auswaschen:

Schwefelsaures Bleyoxyd bei 100° C. getrocknet	832
Nach dem Glühen	815
d. i. Abnahme	17 = 2,04 proc.

Demnach war also durch die Umkehrung des Verfahrens der Fehler noch verschlimmert worden.

Ebenso hätte sich das aus der rein wässrigen Lösung ohne Alkoholzusatz niedergeschlagene schwefelsaure Bleyoxyd anders verhalten können. Eine Probe von schwefelsaurem Bleyoxyd, entstanden durch Fällung überschüssiger verdünnter Schwefelsäure mittelst salpetersaurem Bleyoxyd wurde so lange ausgewaschen, bis durch Lacmustinktur keine saure Reaktion mehr entdeckt werden konnte. Der Versuch ergab:

Schwefelsaures Bleyoxyd 805

Nach dem Glühen . . . 792

d. i. Abnahme . . . 13 = 1,61 proc.

Vielleicht durfte es noch möglich erscheinen, diesen Gehalt an wässriger Salpetersäure durch länger fortgesetztes Waschen zu entfernen. Desshalb wurde in einem ferneren Versuche eine Probe von schwefelsaurem Bleyoxyd fünf Tage hindurch ununterbrochen mit der Woulf'schen Waschflasche gewaschen. Jedoch liess sich auch auf diesem Wege die Beimischung von Salpetersäure und Wasser nicht entfernen; die Gewichtsbestimmung ergab:

Schwefelsaures Bleyoxyd 986

Nach dem Glühen . . . 970

d. i. Abnahme . . . 16 = 1,62 proc.

Das Waschen mit Wasser überhaupt würde wohl nur in Fällen, wo die Anwendung des Alkohols nicht zulässig ist, in Anwendung kommen können, noch weniger aber wäre wegen der doch nicht vollkommenen Unlöslichkeit des schwefelsauren Bleyoxydes in Wasser bei quantitativen Bestimmungen an den Gebrauch der Waschflasche zu denken. Es geht daraus hervor, dass diese Einmischung auf keinem dieser einfacheren Wege zu vermeiden ist.

Endlich blieb noch die Beständigkeit dieser Fehlerquelle in höherer Temperatur zu erforschen übrig. Heintz giebt an, die Niederschläge von schwefelsaurem Bleoxyd bei 110° bis 120° C. getrocknet zu haben, und schon die Gründe der Billigkeit erforderten einen Belegversuch in dieser Richtung unsererseits. Wir erhielten, nachdem der Niederschlag von letzterer Operation bei 120° C. so lange im trocknen Luftstrome erhitzt worden war, als noch eine Gewichtsabnahme bemerkt werden konnte:

Schwefelsaures Bleoxyd	980
Nach dem Glühen . . .	965
d. i. Abnahme	15 = 1,35 proc.

Ja selbst durch längeres Erhitzen bei 200° C. im trocknen Luftstrome liess sich die Beimischung nur um ein Geringes herabstimmen, wie sich aus folgenden Zahlen ergibt:

Schwefelsaures Bleoxyd	851
Nach dem Glühen . . .	841
d. i. Abnahme	10 = 1,18 proc.

Das günstigste Resultat sämmtlicher vorgenommenen Proben wurde erhalten, als wir das schwefelsaure Bleoxyd auf die Weise darstellten, dass das salpetersaure Bleoxyd in siedende verdünnte Schwefelsäure eingetröpfelt, dann der Niederschlag unter häufiger Erneuerung des Wassers noch eine Stunde im Sieden erhalten wurde. Hierauf noch mit siedendem Wasser vollkommen ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet ergab sich:

Schwefelsaures Bleoxyd	615
Nach dem Glühen . . .	610
d. i. Abnahme	5 = 0,81 proc.

Diese Zahlenbeispiele werden hinreichen, die Grösse und Tragweite des gerügten Fehlers, so wie die Unmöglichkeit, denselben zu vermeiden,

vor Augen zu führen. Wir sahen uns nach den Resultaten dieser von unserem eigentlichen Gegenstande abschweifenden Versuchsreihe veranlasst, die Bleistimmungen nach jener oben erwähnten Methode vorzunehmen, mittelst welcher die Grösse dieses nicht einmal constanten Fehlers in einer besonderen Portion des erhaltenen schwefelsauren Bleyoxydes bestimmt wird.

Nehmen wir nun die verlassene Frage wieder auf, welchen Einfluss das Vorherrschen der Bleysalzlösung bei der Fällung mit a Phosphorsäure auf die Zusammensetzung des entstehenden Niederschlages habe, so lehrten die in dieser Hinsicht vorgenommenen Versuche, dass nicht das besprochene Sesquibleyphosphat ¹⁾, sondern basischere Salze gebildet werden. Wir erhielten in diesem Falle bei verschiedenen Operationen Salze von nicht so constanter procentischer Zusammensetzung, als in dem zuerst behandelten Falle, wie es die nun aufzuführenden Resultate der Analysen solcher durch Fällung von essigsaurem Bleyoxyd mittelst unzulänglicher aus der Verbrennung des Phosphors gewonnener Phosphorsäure beweisen.

Nr. 1.	Wasserfreies Salz	515
	Trocknes Filtrum + PbOSO_3	817
	Trocknes Filtrum	248
	d. i. PbOSO_3	569
	{ Davon liefern	559
	{ beim Glühen	521
	d. i. wirkliches PbOSO_3	560,4
	oder Bleyoxyd	412
	In 100 Thln.	80,0 proc.

Vergleicht man die hier erhaltene Zusammensetzung mit der für 5 PbO , 2 PO_5 berechnete, so kommen beide nahezu überein:

1) Nach Zugrundelegung des Aeq. Verhältnisses ist auf dem Titel Sesquibleyphosphat zu lesen.

		berechnet	gefunden
5 PbO	558	79,71	80,0
2 PO ₅	142	20,29	—

Die wiederholte Darstellung dieses Salzes schliesst jedoch die Annahme aus, dass als Resultat der Darstellungsmethode sich stets ein Salz der angegebenen Zusammensetzung constant bilde, indem wir in den beiden folgenden Fällen den Bleygehalt bedeutend höher erhielten.

Nr. 2.	Wasserfreies Salz	550	
	Trocknes Filtrum + PbOSO ₃	830	
	Trocknes Filtrum	217	
	d. i. PbOSO ₃	613	
	{ Davon liefern	542	
	{ Nach dem Glühen	537	
	d. i. wirkliches PbOSO ₃	607	
	oder Bleyoxyd	446,8	
	In 100 Thln.	81,26	proc.
Nr. 3.	Wasserfreies Salz	560	
	Trocknes Filtrum + PbOSO ₃	849	
	Trocknes Filtrum	215	
	d. i. PbOSO ₃	634	
	{ Davon liefern	557	
	{ Nach dem Glühen	547	
	d. i. wirkliches PbOSO ₃	623	
	oder Bleyoxyd	459	
	In 100 Thln.	81,96	proc.

Die Verhältnisse dieser beiden Salze nähern sich der für das mit 3 Aeq. Bleyoxyd berechneten Formel, welche 82,5 proc. Bleyoxyd fordert. Diese Abweichungen in der Zusammensetzung auf solche Weise

erhaltener Niederschläge dürften vermuthen lassen, dass die wechselnden relativen Mengen der beiden constituirenden Bestandtheile von der Bildung der verschieden zusammengesetzten Salze, aus denen dann der erhaltene Niederschlag ein Gemenge wäre, herrührten. Das bedeutendere oder geringere Vorherrschen der Bleylösung und vielleicht die mit Bleyoxyd verbundene Säure konnte darauf von Einfluss seyn. Die völlige und erschöpfende Behandlung dieser Frage würde uns jedoch aus den der gegenwärtigen Mittheilung gesteckten Gränzen zu weit herausführen. Offenbar ergibt sich aus den vorstehenden Analysen, dass bei der Fällung der a Phosphorsäure durch überschüssiges essigsaures Bleyoxyd nicht ein Salz von der Formel $3 \text{ PbO}, \text{ PO}_5$ gebildet werde, sondern dass auf solche Weise basischere Salze entstehen, in welchen der Phosphorsäuregehalt bis zu $\frac{1}{3}$ Aeq. auf 1 Aeq. Bleyoxydes herabsinken kann.

In der Betrachtung, welchen Einfluss die b oder c Phosphorsäure-Modification auf die Constitution des Salzes habe, kommen wir nun auf die 2basische Phosphorsäure.

Die Phosphorsäure hatten wir uns verschafft durch Fälln des $2 \text{ NaO}, \text{ bPO}_5$ mittelst essigsaurer Bleyoxydlösung und Zerlegung des erhaltenen $2 \text{ PbO}, \text{ bPO}_5$ durch Schwefelwasserstoff. Fällten wir nun diese Lösung von Paraphosphorsäure in der Weise, wie wir bei Anwendung der a Modification zur Darstellung des Salzes verfahren waren, so bildete sich ein reichlicher leicht sich absetzender und auszuwaschender Praecipitat, welcher jedoch beim Schmelzen vor dem Löthrohr kein klares Glas, sondern ein Email liefert. Die Analyse desselben zeigte ebenfalls, dass wir es mit einem ganz anderen Salze, nämlich mit $2 \text{ PbO}, \text{ PO}_5$ zu thun hatten. Als Resultat der Analyse ergab sich:

obschon der letztere beim Fällen weit voluminöser erschien und schwieriger auszuwaschen war, ergab sich doch sein Wassergehalt als derselbe, nämlich auf 500 Milligramme nur 6 Milligramme Glühverlust.

Es blieb nun noch übrig, das Verhalten der c Modification der Phosphorsäure in Bezug auf die Bildung unseres Salzes zu untersuchen. Wir verwendeten zu diesem Zweck die Phosphorsäure, welche durch Zerlegung mittelst Schwefelwasserstoff aus $3 \text{ PbO}, \text{PO}_5$ dargestellt durch Fällung des $2 \text{ NaO}, \text{HO}, \text{PO}_5$ erhalten worden war. Bei der Fällung dieser Phosphorsäure in der Art, dass c Phosphorsäure vorwaltete und auf ferneren Zusatz von salpetersaurem Bleyoxyd noch ein bedeutender Niederschlag entstand, erhielten wir einen gut auszuwaschenden talkartig glänzenden Niederschlag, dessen Analyse folgendes Resultat ergab:

Substanz (geglüht)	480
Schwefelsaures Bleyoxyd + trocknes Filtrum	755
trocknes Filtrum	253
d. i. Salpetersäurehaltiges PbOSO_3	502
{ Davon lieferten	321
{ Nach dem Glühen	315
d. i. wirkliches PbOSO_3	493 = $362,9 \text{ PbO} = 75,6 \text{ proc.}$

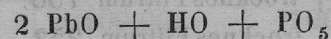
Dieser Bleygehalt kommt am nächsten abermals überein mit den nach der Formel $2 \text{ PbO}, \text{PO}_5$ berechneten Salzen, so dass die Zusammenstellung dieser Analysen folgendes Resultat ergibt:

In 100 Thln.

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
2 PbO	223,2	75,83	75,6	75,55
PO_5	71,0	24,17	24,4	24,94
	294,2	100,00	100,0	100,49 ¹⁾

1) Nr. II. lag schon nach der andern Methode der Bleybestimmung ausgeführt vor, die wir zum Vergleich nochmals anfügen:

Dasselbe Salz erhielt auch Heintz, als er die vorwaltende salpetersaure Bleyoxydlösung durch freie c Phosphorsäure fällte. Aus den Zahlenwerthen seiner Analysen berechnet er 1 Aeq. Wasser in dieser Verbindung. Aus dem Glühverlust, den das Salz von verschiedenen Operationen bei vorwaltender c Phosphorsäure lieferte, würde jedoch ein Resultat berechnet, welches den Wassergehalt grösser als 1 Aeq. auf 1 Aeq. 2 PbO, PO₅ ergab, indem nämlich stets nahezu 4 proc. Glühverlust erhalten wurden. Indess ist ein Theil desselben auf den beigemengten Gehalt an salpetersaurem Bleyoxyd, der auch durch lang fortgesetztes Waschen nicht entfernt werden konnte, zu rechnen. Die Frage, ob aus der c Phosphorsäure als solcher unser Salz dargestellt werden könne, negirt sich also, indem es gleichgiltig ist, ob die Phosphorsäure oder das Bleyoxydsalz bei der Fällung vorwaltet, da man stets ein Salz nach der Formel



erhält.

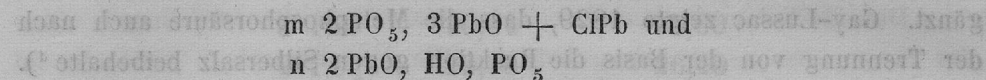
In Bezug auf die Bildung des Bleysesquiphosphates können wir nun nach der ausführlichen Untersuchung der 3 Modificationen der Phosphorsäure in dieser Hinsicht das Resultat in Folgendem zusammenfassen: Die Verbindung 3 PbO, 2 PO₅ entsteht nur aus der Modification der Phosphorsäure durch Fällung und auch aus dieser nur, wenn die a Phosphorsäure gegen das Bleysalz bedeutend vorwaltet.

Hier dürfte der Ort seyn, unsere Erfahrungen zur Rechtfertigung Berzelius' gegen den ihm von Heintz ¹⁾ gewordenen Angriff vorzuführen.

Substanz wasserfrei . .	479
Schwefelsaures Bleyoxyd	497
Bleyoxyd	366
oder in 100 Thln. . . .	76,4

1) Heintz a. a. O.

Letzterer beobachtete in seiner über die Bleyoxydverbindungen mit c Phosphorsäure angestellten Versuchsreihe, dass sich den phosphorsauren Bleyoxyd-Niederschlägen, wenn sie aus Chlorbley dargestellt werden, sehr leicht eine gewisse Menge von Chlor beimenge und behauptet, dass der nach Berzelius' Angabe mit saurem phosphorsaurem Natron dargestellte Praecipitat gleichfalls stets Chlor, und zwar gegen 2 proc. enthalte, woraus dann das Ganze als ein Gemeng aus



zu betrachten wäre.

Der Ausdruck saures phosphorsaures Bleyoxyd ohne nähere Bezeichnung ist indess ein etwas zu weiter Begriff, als dass er zur Entscheidung eines Versuches, in welchem c Phosphorsäure in Anwendung gekommen, gebraucht werden könnte. Nach unseren Versuchen ist es wahrscheinlich, dass Berzelius bei der Darstellung des Sesquiphosphates das durch Glühen von NaO, AmO, HO, PO₅ erhaltene phosphorsaure Natron verwendet habe, aus welchem wir durch Fällung mittelst Chlorbleylösung sehr wohl ein von Chlor völlig freies Praeparat erhielten, wie folgende Analyse zeigt:

Substanz geglüht	363
Trocknes Filtrum + PbOSO ₃	525
Trocknes Filtrum	168
d. h. PbOSO ₃	357
{ Davon liefern	342
{ Nach dem Glühen	329
d. h. wirkliches PbOSO ₃	344 = 253,00 PbO = 68,81 proc.

Es scheint dann aber nach dem heutigen Standpunkte unserer Kenntniss der Phosphorsäure auffallend, dass Berzelius eine siedende Lösung dabei in's Spiel brachte, indem bekanntlich eine Temperaturerhöhung auf

die Modificationen der Phosphorsäure einen grossen Einfluss ausübt. Diess dürfte sich jedoch wohl dadurch entschuldigen, dass der Unterschied der einzelnen Modificationen der Phosphorsäure damals noch nicht erforscht war, indem erst 1828 von Clark die Beobachtung gemacht wurde, dass das geglühte phosphorsaure Natron Silbersalze weiss fälle. Hiedurch wurde das von Berzelius und Engelhart 1826 entdeckte Verhalten zur Eiweisslösung zur Erklärung der Modificationen der Phosphorsäure ergänzt. Gay-Lussac zeigte 1829, dass die Metaphosphorsäure auch nach der Trennung von der Basis die Reaktion gegen Silbersalz beibehalte ¹⁾. Dass indess die Temperatur kein so unbedeutender Faktor bei der Darstellung der a Phosphorsäure-Praecipitate sei, beweisen folgende beide Analysen von Salzen, die aus der siedenden Lösung von a NaOPO_5 gefällt wurden. Der bedeutend erhöhte Gehalt der Basis in diesem Salze im Vergleich mit der kalten Fällung rührt offenbar von einer theilweisen Umsetzung der Phosphorsäure in die c Modification her.

In dem einen Versuche wurde in die siedende Lösung des a NaOPO_5 , aus NaO , AmO , HO , PO_5 durch Glühen dargestellt, eine gleichfalls heisse Lösung von Chlorbley infiltrirt. Das Praeparat erwies sich nach dem vollständigen Auswaschen chlorfrei, indem wenigstens in der salpetersauren Lösung desselben durch salpetersaures Silberoxyd kein Niederschlag entstand, sondern nur nach längerer Zeit eine sehr schwache Trübung.

Die Analyse dieses Salzes lieferte:

Substanz (wasserfrei)	436
Schwefelsaures Bleyoxyd + trocknes Filtrum	630
trocknes Filtrum	187
i. e. schwefelsaures Bleyoxyd	443
{ Davon lieferten	321
{ Nach dem Glühen	316
d. i. wirkliches schwefelsaures Bleyoxyd	$436 = 320,9 \text{ PbO} = 73,6 \text{ proc.}$

1) Kopp's Geschichte der Chemie III, 333.

Vergleichen wir dieses Resultat mit der für das Berzelius'sche Salz berechneten procentischen Zusammensetzung, so findet sich auf den ersten Blick ein gesteigerter Gehalt der Basis. Diese Mehrung des Bleyoxydes rührt, wie sogleich näher nachgewiesen werden soll, von einem eingemengten Salze her, welches durch Vermittlung der beim Sieden gebildeten c Phosphorsäure entsteht.

	berechnet	fragliches Salz
3 PbO	70,24	73,60
2 PO ₅	29,76	26,40
	100,00	100,00

Ein analoges Resultat erhielten wir in einem zweiten Versuche, in welchem umgekehrt in die siedende Lösung des Bleysalzes, hier in diesem Falle essigsaures Bleyoxyd, die a NaOPO₅ Lösung eingetröpfelt wurde.

Der Niederschlag lieferte nach vollständigem Auswaschen:

Substanz (geglüht)	503
Schwefels. Bleyoxyd + trocknes Filtrum	753
trocknes Filtrum	203
i. e. PbOSO ₃	550
(Davon lieferten	525
(Beim Glühen	517
d. i. wirkliches PbOSO ₃	541 = 398,22 PbO = 78,08 proc.

Oben S. 9 fanden wir schon, dass bei Fällung der a Modification durch überschüssiges salpetersaures Bleyoxyd ein Niederschlag entstand, der ohne Berücksichtigung seines Wassergehaltes die Zusammensetzung 2 PbO, PO₅ hat. Diese Zusammensetzung mussten wir also auch im gegenwärtigen Falle vermuthen. Ein Vergleich der darnach berechneten procentischen Zusammensetzung mit der aus unserem Versuche abge-

leiteten liefert aber wieder den eben besprochenen Ueberschuss im Bleyoxydgehalte, nämlich:

	berechnet	fragliches Salz
2 PbO	75,87	78,08
PO ₅	24,13	21,62
	100,00	100,00

Die im Folgenden zusammengestellten Versuche zur Entscheidung der Frage über den Wassergehalt des Bleysesquiphosphats dürften wohl in Ansehung der analytischen Bestimmungen als der schwierigste Theil unserer Aufgabe zu betrachten seyn. Als erschwerendes Moment in diesen Bestimmungen tritt hier vor Allem die Schwierigkeit auf, den Niederschlag vollkommen frei von beigemengtem Fällungsmittel zu erhalten und dann der Umstand, dass das Aequivalent des Bleyoxydes gegen das des Wassers so bedeutend ausfällt. Es war natürlich für diesen Zweck die Fällung mittelst salpetersauren Bleyoxydes nicht zulässig, da, wie wir schon oben gezeigt haben, stets wenn auch nur geringe Mengen von salpetersaurem Bleyoxyd in diesem Falle dem Salze beigemengt bleiben. Wir haben daher zur Darstellung des Niederschlages das essigsäure Bleyoxyd gewählt. Die Analyse des Salzes, welches nach dem sorgfältigsten Auswaschen bei 100° im trocknen Luftstrom getrocknet worden war, lieferte folgende Zahlenwerthe:

Substanz	500
Nach dem Glühen	492
i. e. Abnahme	8
d. i. Wasser in 100 Thln.	1,6 proc.

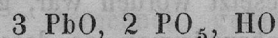
Dieser Wassergehalt fiel stets grösser aus, wenn nicht auf das Auswaschen die grösste Aufmerksamkeit verwendet wurde, indem dann wohl immer essigsäures Bleyoxyd in geringer Quantität eingemengt bleibt, welches sich auch durch ein Verfärben des Niederschlages beim Glühen,

wie durch den charakteristischen Geruch nach Aceton kundgab. Wie gering indess trotzdem die Beimengung dieses Bleyoxydsalzes nur seyn konnte, davon geben uns bekanntlich nicht selten die Elementaranalysen organischer Körper ein Beispiel, wobei sehr oft fraglicher Geruch wahrnehmbar ist, ohne dass die einzelnen Analysen auch nur im mindesten von einander abweichen.

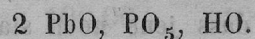
Der gefundene Wassergehalt entspricht nun nahezu dem für 1 Aeq. Wasser auf 1 Aeq. 3 PbO, 2 PO₅ berechneten, nämlich:

		berechnet	gefunden
3 PbO	334,8	68,93	—
2 PO ₅	142,0	29,23	—
HO	9,0	1,85	1,60
	485,8	100,00	

Demnach ist das durch Fällung erhaltene Salz als



zu betrachten, wobei der Wassergehalt eine ähnliche Rolle spielen mag, wie in dem aus der c Modification auf analoge Weise dargestellten Salze:



Weiter oben wurde erwähnt, dass es auf die Zusammensetzung der Niederschläge von einem bedeutenden Einfluss sei, ob dieselben sich aus siedenden oder kalten Lösungen abscheiden. Diese weiter ausgedehnte Betrachtung führte uns auf das Verhalten des aus kalten Lösungen gebildeten Salzes bei nachfolgender Behandlung mit siedendem Wasser. Schon Berzelius führte die saure Reaktion des Salzes auf Lakmuspapier an. In dem ersten zur Erörterung unserer Frage angestellten Versuche bemerkten wir, dass das mit Wasser eine Zeitlang im Sieden erhaltene 3 PbO, PO₅ demselben eine nicht nur durch Lakmus erkennbare, sondern selbst durch den Geschmack sehr bemerkbare

saure Reaktion mitgetheilt hatte. Dieselbe konnte nicht wohl in einer einfachen Löslichkeit unseres Salzes ihren Grund haben, indem die Mengen des in Lösung übergegangenen Bleyoxydes ausserordentlich gering waren. Die saure Reaktion musste offenbar von einer Zersetzung des Salzes, die durch eine Umsetzung der a Phosphorsäure in c Phosphorsäure veranlasst seyn konnte, herrühren. In der That erhielten wir auch in der abfiltrirten Lösung durch salpetersaures Silberoxyd einen reichlichen gelben Niederschlag, der die c Modification positiv anzeigt. Wir haben aber schon oben erwähnt, dass aus einem Ueberschuss dieser c Modification durch Bleysalze das $2 \text{ PbO}, \text{HO}, \text{PO}_5$ gefällt werde. Es lag nun daran, uns über den hiebei vorgehenden Prozess eine klare Anschauung zu verschaffen. Die saure Reaktion der überstehenden Flüssigkeit schien zu diesem Zwecke das geeignetste Mittel zu seyn. Wir versuchten die saure Reaktion durch längeres Sieden des Niederschlages unter Wasser zum Verschwinden zu bringen. Erst nachdem diese Operation, wobei stündlich das Wasser durch neues ersetzt wurde, 3 Tage lang fortgesetzt worden war, gelang es, dieselbe nahezu bis zum Verschwinden herabzustimmen, so dass die abgegossene Flüssigkeit ein hineingelegtes Lakmuspapier erst nach beträchtlicher Zeit ganz wenig röthete. Die Flüssigkeit schwärzte sich nun durch Schwefelammonium bedeutend, so dass jene noch stattfindende Spur von saurer Reaktion wohl dem in Wasser nicht absolut unlöslichen, von der Zersetzung herrührendem, Salze zugeschrieben werden durfte. Gleichzeitig hatte sich nun auch der Niederschlag in ein körniges perlmutterglänzendes Pulver verwandelt. Die Analyse des von zwei verschiedenen Operationen herrührenden Niederschlages, ergab folgende Zahlenwerthe:

	I.	II.
Substanz bei 100° getrocknet	—	480
Nach dem Glühen	519	465
Glühverlust	—	13 = 2,74 proc.

	I.	II.
Trocknes Filtrum + PbOSO_3	741	745
Trocknes Filtrum	193	259
d. h. PbOSO_3	548	486
{ Davon liefern	405	344
{ Nach dem Glühen	396	340
d. i. wirkliches PbOSO_3	536	481
PbO	394,5	354
oder in 100 Thln. { wasserfrei	76,02 proc.	76,13 proc.
{ wasserhaltig	—	74,05 proc.

Vergleichen wir diese Resultate mit dem aus freier c Phosphorsäure durch Fällung erhaltenem Salze

		2 PbO , PO_5 und		
		2 PbO , PO_5 , HO ,		
so stimmen diese überein:				
		berechnet	gefunden I.	gefunden II.
2 PbO	223,2	75,83	76,02	76,13
PO_5	71,0	24,17	23,98	23,87
	294,2	100,00	100,00	100,00

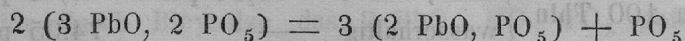
und unter Berücksichtigung des in Nr. II. gefundenen Wassergehaltes:

		berechnet	gefunden
2 PbO	223	73,51	74,05
PO_5	71,0	23,52	23,21
HO	9,0	2,97	2,74
	303,2	100,00	100,00

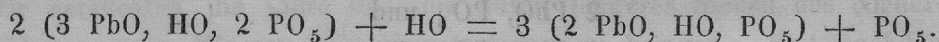
Hierin haben wir nun zugleich ein Mittel zur Controlle des Wassergehaltes im Niederschlage, durch Bleysalze aus überschüssiger c Phosphorsäure gefällt. Der hierüber oben geäußerte Zweifel wegen etwa

beigemengten Fällungsmittels findet in dem eigenthümlichen Wege, auf dem wir zu diesem Salze gelangten, seine Erledigung.

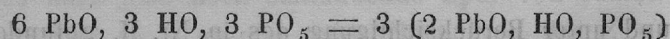
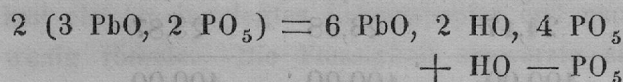
Fassen wir das Resultat dieser Versuche zusammen, so ergibt sich für die Zersetzung des Sesquibleyphosphates ohne Berücksichtigung des Wassergehaltes der beiden Bleiphosphate folgende Ansicht: Es zerlegen sich 2 Aeq. des Sesquisalzes in 3 Aeq. eines Salzes, welches 2 Aeq. PbO auf 1 Aeq. PO_5 enthält und 1 Aeq. freie in Lösung übergehende PO_5 , d. h. dieser Prozess gestaltet sich nach dem Schema:



und unter Berücksichtigung des oben gefundenen Wassergehaltes des $3 \text{ PbO}, 2 \text{ PO}_5$ assimiliert das Salz zugleich noch 1 Aeq. HO und man erhält dann folgendes Schema:



Diesen Prozess könnte man auch in den Ausdruck fassen: Es tritt in 2 Aeq. Sesquiphosphat für 1 aus der Verbindung ausscheidendes Aeq. PO_5 1 Aeq. Wasser oder:



Endlich haben wir noch mit wenigen Worten die für den Charakter unseres Salzes wichtigsten physikalischen Eigenschaften zu besprechen.

Das wasserfreie Salz stellt wie oben erwähnt ein wasserhelles Glas dar von der Härte zwischen Flusspath und Apatit.

Das specifische Gewicht des Körpers erhielten wir in 2 Wägungen, revidirt auf die grösste Dichtigkeit des Wassers zu:

A	B
1,362	1,357

Ganz besonders zeichnet sich das Sesquibleyphosphat wie alle durchsichtigen Bleypräparate durch ein starkes Lichtbrechungsvermögen aus. Schon die Verwandtschaft von dieser Seite mit dem für die Optik und die Naturwissenschaften im Allgemeinen so wichtig gewordenen Flintglase dürfte zur Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens des von uns beschriebenen Körpers auffordern, wenn gleich derselbe mit dem Flintglase an Brauchbarkeit wegen mangelnder Härte und Unhaltbarkeit in feuchter Luft nicht rivalisiren kann, wesshalb wir es auch unterliessen, die Brechung der einzelnen Streifen zu bestimmen, geben daher hier nur die Daten, welche uns die Bestimmung des Brechungsexponenten des geschmolzenen Sesquibleyphosphates lieferte. Das für diesen Zweck geschliffene Prisma unseres Salzes rührt von einer, um gehörig grosse Stücke zu erhalten, im Porcellantiegel vorgenommenen Darstellung desselben durch allmähiges Zusetzen von Phosphorsäure her, bis die geschmolzene Masse eben wasserhell blieb und enthielt sonach die im Eingange unserer Arbeit erwähnte geringe Verunreinigung durch Thonerde etc., von dem Porcellantiegel herrührend.

Der brechende Winkel des Prisma's war:

$$40^{\circ} 45'$$

und die mittlere Ablenkung betrug

$$27^{\circ} 55'$$

Substituirt man diese Werthe in die Formel, welche die Relation zwischen diesen Daten und dem Brechungsexponenten darstellt

$$\sin. \frac{D + g}{2}$$

$$\sin. \frac{g}{2}$$

wo D der Ablenkungswinkel, g der brechende ist, so erhält man:

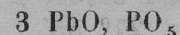
$$n = \frac{\sin. \frac{27^{\circ} 55' + 40^{\circ} 45'}{2}}{\sin. 40^{\circ} 45'} = 1,6193$$

Der hier gefundene Brechungsexponent ergibt sich demnach als nahe übereinstimmend mit dem Brechungsexponenten der Flintglasarten.

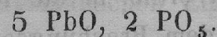
Zum Schlusse fassen wir die Hauptmomente vorliegender Arbeit in folgenden Punkten zusammen:

- 1) Die Existenz des von Berzelius zuerst beschriebenen, dann von Heintz in Zweifel gestellten Sesquibleyphosphates (Bleysuperphosphates Berzelius') ist durch unsere Versuche auf das Entschiedenste dargethan
- 2) Das Sesquibleyphosphat entsteht bei der Fällung der freien a Phosphorsäure oder a PO_5 , NaO durch kalte Bleysalzlösungen, jedoch nur, wenn letztere in unzulänglicher Menge vorhanden sind, d. h. so dass auf ferneren Zusatz von Bleysalz noch ein bedeutender Niederschlag entsteht. Dagegen entsteht das Sesquibasischephosphat nicht, wenn das Bleysalz vorwaltet, ebenso wenig aus einer andern der bekannten Modificationen der Phosphorsäure, gleichgiltig welches Fällungsmittel bei der Operation vorherrscht.

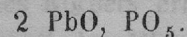
- 3) Bleysalzlösungen durch unzulängliche freie a Phosphorsäure gefällt liefern einen Praecipitat von



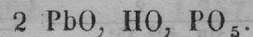
vielleicht unter Umständen



- 4) Paraphosphorsäure durch unzulängliche oder überschüssige Bleysalzlösungen niedergeschlagen liefert



- 5) Ueberschüssige c Phosphorsäure liefert



6) Der Wassergehalt des durch Fällung dargestellten Sesquibleyphosphates beträgt in 1 Aeq. desselben 1 Aeq. HO, das Salz ist demnach

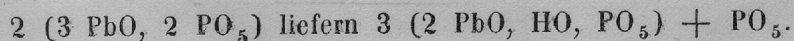


7) Das Sesquibleyphosphat entsteht auch, wenn man zu einem schmelzenden Bleyphosphat mit grösserem Gehalt an Basis allmählig Phosphorsäure einträgt, bis eine herausgenommene Probe des Flusses beim Erkalten zu einem wasserhellen Glase erstarrt; ebenso erscheint das durch Fällung erhaltene Salz nach dem Schmelzen.

8) Der gegen das von Berzelius dargestellte Präparat erhobene Zweifel findet seine Aufklärung in dem Umstande, dass dasselbe nur aus der a Phosphorsäure entsteht, während Heintz sich der c Modification bedient hatte.

9) Für die constante Zusammensetzung des Salzes ist es nothwendig, siedende Lösungen zu vermeiden, indem sonst dem Präparate andere Bleyphosphate, durch eine Bildung von c Modification bedingt, sich untermengen.

10) Das Sesquibleyphosphat zerlegt sich beim längeren Sieden mit Wasser, indem 2 Aeq. des Salzes 1 Aeq. Phosphorsäure an das Wasser abgeben:



11) Das geschmolzene glasartige Zweidrittelphosphat hat ein starkes Lichtbrechungsvermögen, so dass dessen Brechungsexponent 1,6193 beträgt.

12) Hinsichtlich der Bleybestimmung als schwefelsaures Bleyoxyd aus Lösungen, die zugleich Salpetersäure enthalten, ergibt sich aus

den angeführten Versuchen, dass dieselbe nicht nach der sonst gebräuchlichen Methode, das schwefelsaure Bleyoxyd im gewogenen Filtrum zu bestimmen, vorgenommen werden darf, indem durch einen stets dem schwefelsauren Bleyoxyd adhären den Gehalt von Salpetersäure und Wasser gegen 2 bis 3 proc. Mehrgewicht erhalten wird. Für die richtige Bestimmung des Bleyoxydes in solchen Fällen ist es nöthig, die Grösse dieses Fehlers in jedem einzelnen Versuche zu bestimmen, indem man eine gewogene Menge des im Filtrum bestimmten schwefelsauren Bleyoxydes glüht und aus der Abnahme erst die richtige Menge des schwefelsauren Bleyoxydes findet.

Der gegen das von Berzelius dargestellte Präparat erhobene schon früher angeführte Bedenken, dass dasselbe aus der Phosphorsäure entsteht, während sich der

bei stehende Lösungen zu vermeiden, indem sonst dem Trägersubstanz eine Bildung von Modificationen

10) Das Sesquibleyphosphat zerlegt sich beim längeren Sieden mit Wasser, indem 2 Aeq. des Salzes 1 Aeq. Phosphorsäure an das Wasser abgeben:



11) Das geschmolzene glasartige Sesquibleyphosphat hat ein starkes Lichtbrechungsvermögen, so dass dessen Brechungscoefficient 1,6193 beträgt.

12) Hinsichtlich der Bleybestimmung als schwefelsaures Bleyoxyd aus Lösungen, die zugleich Salpetersäure enthalten, ergibt sich aus