dabei verflüchtigte Ammoniak ersetzt worden war, wurde etwas schwefelsaure Talkerde hinzugefügt. Es war keine Trübung zu bemerken. Erst nach 24 Stunden fanden sich am Boden und den Wänden des Gläschens wenige Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde vor. Die Quantität derselben war so gering, daß sie nicht gewogen werden konnte. Eine so geringe Menge Phosphorsäure kann natürlich keinen Einfluß auf die Bestimmung der Alkalien haben. Doch ist zu bemerken, daß bei Gegenwart von Lithion diese Methode natürlich nicht brauchbar ist.

Indem ich mit dem Niederschreiben dieses Aufsatzes beschäftigt war, erhielt ich das erste und zweite Heft des 41. Bandes vom Journ. für pract. Chemie, in welchem sich ein Aufsatz von Erdmann über Aschenanalysen (S. 89) befindet. Dieser wendet bei denselben eine auf denselben Principien basirte Methode der Trennung der Magnesia von den Alkalien an. Da er aber einerseits nicht darauf aufmerksam macht, daß diese Methode in allen Fällen die bequemste ist, um die Talkerde von den Alkalien zu scheiden, andererseits aber die von ihm beschriebene Methode doch noch umständlicher ist, als die oben von mir angegebene, so habe ich nicht unterlassen wollen, dieselbe dennoch bekannt zu machen.

XI. *Ueber die Verbindungen des Bleioxyds mit der gewöhnlichen Phosphorsäure;*
von W. Heintz.

Unsere Kenntnisse über die Salze, welche die gewöhnliche Phosphorsäure mit dem Bleioxyde bildet, sind zuerst von Berzelius in seiner denkwürdigen Arbeit: Ueber die Zusammensetzung der Phosphorsäure und über ihre Verbindungen mit den salzfähigen Basen ¹⁾ begründet worden. Nach ihm erhält man dasjenige Salz derselben, welches 2 At.

1) *Ann. de chim. et de Phys.*, II, p. 151.

Bleioxyd auf ein Atom der Säure enthält, wenn eine heisse Auflösung von Chlorblei in eine Lösung von gewöhnlichem phosphorsauren Natron ($\ddot{\text{P}}\ddot{\text{Na}}^2 + \ddot{\text{H}}$) gegossen wird. Ein saures Salz entsteht dagegen, nach ihm, wenn eine heisse Chlorbleilösung durch eine Auflösung von saurem phosphorsauren Natron ($\ddot{\text{P}}\ddot{\text{Na}} + 2\ddot{\text{H}}$) niedergeschlagen wird. Endlich erhält man das Salz mit drei Atomen Bleioxyd ($\ddot{\text{P}}\ddot{\text{Pb}}^3$), wenn das zuerst angeführte Bleisalz mit Ammoniak digerirt wird. Dieselbe Verbindung erhält man auch, nach Mitscherlich's ¹⁾ Angabe, wenn gewöhnliches phosphorsaures Natron durch einen Ueberschuß von essigsaurem Bleioxyd gefällt und die Mischung gekocht wird.

Einige Beobachtungen, welche ich bei Gelegenheit meiner Arbeit »Ueber die quantitative Bestimmung der Aschenbestandtheile« ²⁾ machte, gaben mir die Ueberzeugung, daß einige der hier aufgeführten Angaben nicht ganz richtig seyn können. Ich fand nämlich, daß wenn phosphorsaures Bleioxyd aus einer Flüssigkeit gefällt wurde, welche zugleich eine Chlorverbindung enthielt, im erhaltenen Niederschlage, mochte er noch so lange ausgewaschen worden seyn, namentlich so lange bis in dem Waschwasser keine Spur von Chlor mehr nachgewiesen werden konnte, sich stets nicht unbeträchtliche Mengen von Chlor auffinden ließen. Ich kam daher zu der Vermuthung, dieser Niederschlag möchte den natürlich vorkommenden Buntbleierzzen analog zusammengesetzt seyn, das heißt der Formel ($3\ddot{\text{P}}\ddot{\text{Pb}}^3 + \text{ClPb}$) entsprechen. Die genauere Untersuchung jenes Niederschlags hat diese Vermuthung bestätigt; ich bin dadurch aber zugleich zur Auffindung einer anderen Verbindung von der Formel $2\ddot{\text{P}}\ddot{\text{Pb}}^3 + \text{ClPb}$ gelangt.

Man erhält diese Verbindung, wenn man eine kochend-heisse Lösung von Chlorblei in eine gleichfalls kochende Lösung von gewöhnlichem phosphorsauren Natron mit der

1) *Ann. de chim. et de phys.*, XIX, p. 368.

2) Diese Annalen, Bd. 72, S. 113.

Vorsorge, daß letzteres im Ueberschuß bleibt, schüttet, und das Ganze noch einige Zeit kocht. Man bringt den Niederschlag auf ein Filtrum und wäscht ihn mit kochendem Wasser vollständig aus. Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich, löst sich auch schwer in concentrirter Salpetersäure auf, indem sie Veranlassung zur Bildung des von Berzelius entdeckten, in Salpetersäure schwer löslichen Doppelsalzes von salpetersaurem und phosphorsaurem Bleioxyd giebt. Dagegen in verdünnter Salpetersäure löst sie sich leicht auf. Wenn sie in einem Glasrohr geglüht wird, so verliert sie Wasser, und zuweilen auch geringe Mengen von Chlorblei, letzteres aber wahrscheinlich nur, wenn sie noch Spuren der anderen Verbindung des Chlorbleis und des phosphorsauren Bleioxyds enthält. Sie verändert dabei ihre Farbe nicht. Vor dem Löthrohr schmilzt sie, und die Perle derselben zeigt beim Erkalten die bekannten Erscheinungen des Krystallisirens und Erglühens. In der inneren Flamme desselben auf Kohle geglüht, giebt sie einen gelben Beschlag von Bleioxyd aus.

Die Methode der Analyse, welche ich bei Untersuchung dieser Verbindungen befolgte, war folgende; die bei 130° C. getrocknete Substanz wurde in einer Mischung von gleichen Theilen Salpetersäure und Wasser gelöst, und das in der Lösung enthaltene Chlor durch salpetersaures Silberoxyd auf die bekannte Weise abgeschieden und bestimmt. Ein anderer Theil derselben wurde gleichfalls in möglichst wenig verdünnter Salpetersäure gelöst, und aus der Lösung mittelst Schwefelsäure und Alkohol das Bleioxyd als schwefelsaures Salz vollständig gefällt. Der Niederschlag wurde mit einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Wasser ausgewaschen, und bei den ersten Versuchen nach Verbrennung des Filtrums geglüht und gewogen. Da ich aber hiebei stets einen Verlust an Blei zu bemerken glaubte, da nämlich bei Verbrennung der Kohle des Filtrums stets weißer Nebel emporstiegen, so sammelte ich denselben bei den letzten Versuchen auf einem gewogenen Filtrum und trocknete ihn vor dem Wägen bei 110°. Ich erhielt auf

diese Weise stets 1 bis 2 Proc. mehr an Blei, als wenn ich das schwefelsaure Bleioxyd geglüht und das Filtrum verbraunt hatte, ein Beweis, daß in der That bei Verbrennung des Filtrums eine geringe Menge jenes Bleisalzes reducirt worden war.

Die Phosphorsäure wurde einfach durch Fällung mittelst einer stark ammoniakalischen Lösung von schwefelsaurer Talkerde aus der von dem schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit abgeschieden, der erhaltene Niederschlag mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Auf diese Weise erhielt ich bei Untersuchung von stets wieder neu dargestellten Portionen dieses Salzes folgende Resultate:

I. 0,6685 Grm. gaben 0,164 Grm. phosphorsaure Talkerde. Diefs entspricht 0,1041 Grm. oder 15,57 Proc. Phosphorsäure. 0,794 Grm. desselben Salzes lieferten 0,0884 Grm. Chlorsilber, d. h. sie enthielten 0,0218 Grm. Chlor, oder in 100 Th. waren 2,75 Th. Chlor enthalten. Die Bleibestimmung war, weil das Filtrum verbrannt worden war, mit einem Verlust verknüpft gewesen. Ich erhielt nur 74,3 Proc. Blei.

II. 0,715 Grm. dieser Verbindung lieferten 0,174 Grm. phosphorsaure Talkerde oder 0,1102 Grm. Phosphorsäure. Diefs entspricht einem procentischen Gehalt von 15,41. — Aus 0,933 Grm. derselben erhielt ich 0,100 Grm. Chlorsilber. Sie enthielten also 0,0248 Grm. oder 2,64 Proc. Chlor. An Blei fand ich wieder nur 75,0 Proc.

III. 1,0175 Grm. einer neu dargestellten Portion dieser Verbindung lieferten 1,1355 Grm. nicht geglühten schwefelsauren Bleioxyds, welche 0,7754 Grm. Blei enthalten. Hieraus folgt ein Gehalt von 76,21 Proc. Blei. 0,7428 Grm. desselben Salzes gaben 0,082 Grm. Chlorsilber. Diefs entspricht 0,0202 Grm. oder 2,72 Proc. Chlor.

	I.	II.	III.	Berechnet	
Blei	74,30	75,00	76,21	75,80	10 Pb
Chlor	2,75	2,64	2,72	2,59	1 Cl
Phosphorsäure	15,57	15,41	15,41	15,68	3 $\ddot{\text{P}}$
Sauerstoff	} 7,38	6,95	5,66	5,27	9 O
Wasser				0,66	1 H
	100	100	100	100.

Verfährt man so, daß man das phosphorsaure Natron in die Lösung des Chlorbleis gießt, indem man Sorge trägt, letzteres im Ueberschuß zu lassen, so erhält man eine andere Verbindung, welche sich jedoch im Aeußeren durchaus nicht von der zuerst angeführten unterscheidet. Um sie rein zu erhalten muß man sie mehrfach mit Wasser auskochen, und sie endlich noch auf dem Filtrum anhaltend mit heißem Wasser auswaschen.

Die so erhaltene Substanz verhält sich ganz, wie die vorige, unterscheidet sich nur dadurch, daß sie kein chemisch gebundenes Wasser enthält, und daß sie beim Erhitzen vor dem Schmelzen gelb wird, wobei sie viel Chlorblei ausgiebt, beim Erkalten aber ihre weiße Farbe wieder annimmt. Nach anhaltendem heftigen Glühen, und nachdem sie eine gewisse Menge Chlorblei abgegeben hat, verliert sie ihre Eigenschaft, in der Hitze gelb zu werden. Sie enthält aber dann noch viel Chlorblei, und ist daher offenbar in die zuerst angeführte Verbindung umgewandelt. Vor dem Löthrohr verhält sie sich wie die vorige.

Diese Verbindung gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,9462 Grm. derselben lieferten 0,131 Grm. Chlorsilber und 0,221 Grm. phosphorsaure Magnesia. Diefs entspricht 0,0323 Grm. oder 3,41 Proc. Chlor und 0,140 Grm. oder 14,80 Proc. Phosphorsäure. An Blei ergab die Analyse nur einen Gehalt von 74,55 Proc., weil das gefällte schwefelsaure Bleioxyd auch in diesem Falle geglüht worden war. Auch der Chlorgehalt war bei dieser Ana-

lyse geringer ausgefallen, als bei den folgenden, weil nämlich die zur Analyse verwendete Substanz schwach geglüht worden war, wodurch Chlorblei in Form weißer Dämpfe allmählig ausgetrieben wird. Bei den folgenden Versuchen vermied ich daher eine zu hohe Temperatur, und trocknete die Substanz bei 130° C.

II. 0,797 Grm. einer neu dargestellten Portion dieser Verbindung lieferten 0,190 Grm. phosphorsaure Magnesia. Diefs entspricht 0,1203 Grm. Phosphorsäure oder 15,09 Proc. Da auch hier das schwefelsaure Bleioxyd geglüht worden war, so erhielt ich auch in diesem Falle zu wenig Blei, nämlich 74,76 Proc. Aus 0,6235 Grm. derselben Substanz schied ich 0,0229 Grm. oder 3,67 Proc. Chlor ab. Ich erhielt nämlich daraus 0,0927 Grm. Chlorsilber.

III. 0,5125 Grm. einer von Neuem hergestellten Quantität dieser Substanz gaben 0,1225 Grm. phosphorsaure Talkerde, d. h. 0,0776 Grm. oder 15,14 Proc. Phosphorsäure. Der gefundene Bleigehalt war wieder zu gering; er betrug 75,30 Proc. — 0,949 Grm. derselben Substanz lieferten 0,136 Grm. Chlorsilber, was 0,0336 Grm. oder 3,54 Proc. Chlor entspricht.

IV. Endlich gaben 0,8985 Grm. derselben von Neuem dargestellten Verbindung 1,010 Grm. bei 110° C. getrockneten schwefelsauren Bleioxyds. Diefs entspricht 0,6897 Grm. oder 76,76 Proc. Blei.

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet.	
Blei	74,55	74,76	75,30	76,76	76,22	7 Pb
Chlor	3,41	3,67	3,54	3,61	3,72	1 Cl
Sauerstoff	7,24	6,48	6,02	4,52	5,05	6 O
Phosphorsäure	14,80	15,09	15,11	15,11	15,01	2 P
	<hr/> 100	<hr/> 100	<hr/> 100	<hr/> 100	<hr/> 100	

Die Phosphorsäure- und Chlormengen, welche unter IV. angegeben sind, sind die Mittelwerthe der Analysen II. u. III.

Nach der oben erwähnten Arbeit von Berzelius müßte das Bleisalz, welches bei Fällung des Chlorbleis durch gewöhnliches phosphorsaures Natron erhalten wird, eine Ver-

bindung von zwei Atomen Bleioxyd mit einem Atom Phosphorsäure seyn. Wäre dieß der Fall, so würde die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit neutral reagiren müssen. Mitscherlich giebt dagegen in dem gleichfalls oben citirten Aufsätze, S. 363, schon an, daß, wenn die Chlorbleilösung in die des phosphorsauren Natrons geschüttet wird, ein basischeres Salz gebildet werde. Allein S. 359 desselben Aufsatzes behauptet er auch noch, daß wenn man umgekehrt die Lösung des phosphorsauren Salzes in die des Chlorbleis tropfenweise einbringt, ein Bleisalz mit zwei Atomen dieser Basis auf ein Atom der Säure erhalten werde. Dieß ist aber, wie aus den angeführten Analysen hervorgeht, nicht der Fall, und es folgt daraus, daß eben so die Angabe von Mitscherlich, daß nämlich die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit neutral reagire, nicht richtig seyn kann. Der Versuch bestätigt diese Schlufsfolge vollkommen; jene Flüssigkeit röthet stets Lackmuspapier stärker, als es die reine Chlorbleilösung thut.

Die Neigung des phosphorsauren Bleioxyds sich mit Chlorblei zu verbinden, liefert den Grund, weshalb in dem in der Natur vorkommenden phosphorsauren Bleioxyd stets Chlor enthalten ist. Die Eigenschaft der beiden oben angeführten Verbindungen durch anhaltende Hitze in die Verbindung von der Form $3\ddot{\text{P}}\text{Pb}^3 + \text{ClPb}$ umgewandelt zu werden, erklärt zugleich, weshalb bis jetzt nur diese Verbindung als Mineral aufgefunden worden ist.

Da nun bei Anwendung von Chlorblei durch phosphorsaures Natron auf keine Weise ein Bleioxydsalz erhalten werden kann, welches auf ein Atom Säure zwei Atome Bleioxyd enthält, so versuchte ich eine andere Methode zur Herstellung dieser Verbindung aufzufinden. Aus essigsaurem Bleioxyd dieselbe zu erhalten, war nicht zu hoffen, da Mitscherlich nachgewiesen hat, daß, wenn dieses durch gewöhnliches phosphorsaures Natron zersetzt wird, die abfiltrirte Flüssigkeit freie Essigsäure enthält. Es blieb mir

mir nur das salpetersaure Bleioxyd übrig. Von diesem ist aber nach Berzelius nur schwer ein von Salpetersäure freies phosphorsaures Salz zu erhalten, und ich mußte mich daher zuerst bemühen, diese Schwierigkeit zu überwinden. Berzelius führt selbst schon in seinem Lehrbuche an, daß es leicht gelinge, wenn man die Lösung des salpetersauren Salzes in die des phosphorsauren gießt. Ich habe mich aber überzeugt, daß der Niederschlag, welcher erhalten wird, wenn die wässrigen Lösungen dieser Salze zusammengebracht werden, mag die Methode, sie zu mischen, seyn, welche sie wolle, stets frei von Salpetersäure ist. Die von Berzelius entdeckte Verbindung von phosphorsauerm und salpetersauerm Bleioxyd bildet sich nur bei Gegenwart von ziemlich concentrirter Salpetersäure, worin sie unlöslich ist. Es muß daher der Grund, weshalb Berzelius bei seiner Untersuchung der aus dem salpetersauren Bleioxyd erhaltenen phosphorsauren Bleioxydsalze nicht constante Resultate gefunden hat, ein anderer seyn, als der, den er selbst angiebt, nämlich ein Gehalt derselben an Salpetersäure.

Zwar haben auch mir die Analysen der auf verschiedene Weise aus salpetersauerm Bleioxyd und gewöhnlichem phosphorsauerm Natron erhaltenen Bleioxydverbindungen keine übereinstimmenden Resultate gegeben. Die Zusammensetzung keines derselben stimmte mit einer einfachen Formel überein. Doch geht aus den Resultaten derselben deutlich hervor, daß jene Niederschläge stets Mischungen von zwei Salzen sind, von denen das eine aus einem Atom der Säure und drei Atomen der Basis, das andere aus einem Atom der Säure, zwei Atomen der Basis und einem Atom Wasser besteht, und daß um so mehr des ersteren Salzes im Niederschlage enthalten ist, ein je stärkerer Ueberschuß an phosphorsauerm Natron bei der Darstellung desselben angewendet wurde. Hierin also, und nicht in einem Salpetersäuregehalt, ist der Grund zu suchen, weshalb Berzelius bei seinen Analysen so verschiedene Resultate erhalten hat.

Die auf die angeführte Weise erhaltenen Niederschläge sind weifs, und zeigen durchaus keine Spur krystallinischer Gestaltung. Die Analyse derselben wurde anfänglich auf folgende Weise ausgeführt.

Die bei 110° bis 120° getrocknete Substanz wurde schwach geglüht, und durch den Gewichtsverlust ihr Wassergehalt bestimmt. Die geglühte Masse wurde in möglichst wenig etwas verdünnter Salpetersäure gelöst, und mittelst Schwefelsäure und Alkohol das Bleioxyd gefällt. Das niedergeschlagene schwefelsaure Bleioxyd wurde auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt, mit etwas verdünntem Alkohol ausgewaschen und bei 110° C. getrocknet und gewogen. Aus dem Filtrat wurde die Phosphorsäure durch Ammoniak und schwefelsaure Talkerde gefällt, und auf die bekannte Weise das Gewicht der phosphorsauren Magnesia bestimmt.

Nach dieser analytischen Methode erhielt ich, bei Anwendung ein und derselben Substanz, stets übereinstimmende Mengen Bleioxyd und Wasser; allein die Resultate der Phosphorsäurebestimmung variirten, und es war daher wahrscheinlich, dafs der Verlust, welcher sich bei den Analysen herausstellte, auf Rechnung der dazu angewendeten Methode kommen müsse. Ich vermuthete daher, es möchte die durch Glühen des Bleisalzes veranlasste Bildung von Pyrophosphorsäure den Grund für jene Differenz abgeben. In der That habe ich schon in einem früheren Aufsatze gezeigt, dafs diese Modification der Phosphorsäure durch Ammoniak und schwefelsaure Magnesia nicht vollständig gefällt wird ¹⁾.

Deshalb untersuchte ich bei den letzten drei Analysen eine besondere Probe der Substanz auf ihren Wassergehalt, eine andere, ohne sie vorher zu glühen, auf die Menge Phosphorsäure und Bleioxyd, welche sie enthält. Der Kürze wegen führe ich nur die Resultate der Analysen in Procenten berechnet an. Die ersten beiden Salze waren bei Gegenwart überschüssigen salpetersauren Bleioxyds, die letzten umgekehrt mit einem außerordentlich starken Ueberschufs von phosphorsaurem Natron dargestellt. Alle Niederschläge waren in der Kochhitze erhalten.

1) Diese Annalen, Bd. 72, S. 139.

	I.		II.		III.
	Sauerstoff- gehalt.		Sauerstoff.		Sauerstoff.
Bleioxyd	74,72	} 7,77	75,63	} 7,62	81,87
Wasser	2,71		2,47		0,40
Phosphorsäure	22,57	12,65	21,90	12,27	17,73
	100		100		100
	IV.		V.		VI.
	Sauerstoff.		Sauerstoff		Sauerstoff.
Bleioxyd	81,26	} 6,21	80,24	} 6,54	80,45
Wasser	0,43		0,89		0,78
Phosphorsäure	18,11	10,15	18,97	10,63	18,95
	99,80		100,10		100,18.

Bei genauerer Betrachtung der gefundenen Zahlen findet man, daß die Summe des Sauerstoffgehalts des Bleioxyds und des Wassers $\frac{3}{2}$ von dem Sauerstoffgehalt der Phosphorsäure beträgt, und es ist dadurch ohne Zweifel der schon oben angeführte Schluss, daß auf diese Weise nur Mischungen zweier verschiedener phosphorsaurer Bleioxydsalze erhalten werden, hinreichend gerechtfertigt.

Um dasjenige dieser Salze, welches auf ein Atom der Säure zwei Atome Bleioxyd enthält, rein zu erhalten, fällte ich eine kochende Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd durch reine Phosphorsäure. Es entstand ein schöner, glänzend weißer, krystallinischer Niederschlag von perlmutterähnlichem Glanze, der sehr leicht mit Wasser ausgewaschen werden konnte. Mit dem Mikroskope betrachtet, zeigte es sich, daß derselbe aus kleinen dünnen Krystallblättchen bestand, deren krystallographische Form jedoch nicht ermittelt werden konnte. Diese Verbindung bleibt, wenn sie schwach geglüht wird, vollkommen weiß, indem sich unter Wasserausgabe pyrophosphorsaures Bleioxyd bildet. Vor dem Löthrohr schmilzt sie, krystallisirt aber nicht so charakteristisch, wie die vorher angeführten Verbindungen, und erstarrt ohne Feuererscheinung beim Erkalten.

Bei der Analyse, welche eben so, wie die zuletzt an-

geführten, angestellt wurde, erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,631 Grm. dieser Verbindung verloren beim Glühen 0,019 Grm., d. h. 3,01 Proc. Wasser, 0,6945 Grm. derselben Substanz lieferten 0,6947 Grm. schwefelsauren Bleioxyds und 0,2585 Grm. phosphorsaure Talkerde. Diefs entspricht 0,511 Grm. oder 73,58 Proc. Bleioxyd, und 0,1637 Grm. oder 23,57 Proc. Phosphorsäure.

II. 0,7225 Grm. einer neu hergestellten Portion dieses Salzes verloren in der Glühhitze 0,0215 Grm. Wasser, d. h. 2,98 Proc. — 0,9225 Grm. derselben lieferten 0,343 Grm. phosphorsaure Talkerde. Diefs entspricht 0,2172 Grm. oder 23,54 Proc. Phosphorsäure. Das schwefelsaure Bleioxyd war geglüht worden, weshalb nur 72,41 Proc. Bleioxyd gefunden wurden. Berechnet man es aus dem Verlust, so erhält man 73,48 Proc.

III. 1,419 Grm. einer anderen Portion dieser Verbindung lieferten 1,4165 Grm. schwefelsauren Bleioxyds und 0,532 Grm. phosphorsaure Talkerde. Diefs entspricht 1,042 Grm. oder 73,43 Proc. Bleioxyd und 0,3369 Grm. oder 23,74 Proc. Phosphorsäure.

	I.	II.	III.	Berechnet.	
Bleioxyd	73,58	73,48	73,43	73,51	2Pb
Phosphorsäure	23,57	23,54	23,74	23,52	$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}}$
Wasser	3,01	2,98	2,83	2,97	H
	<hr/> 100,16	<hr/> 100	<hr/> 100	<hr/> 100.	

Endlich bemühte ich mich, auch diejenige Verbindung der Phosphorsäure mit dem Bleioxyde rein zu erhalten, welche auf ein Atom derselben drei Atome der Basis enthält. Diesen Zweck erreichte ich leicht dadurch, dafs ich die von Berzelius und Mitscherlich angegebenen Methoden befolgte. Durch Fällung von essigsaurem Bleioxyd mit einem Ueberschuß von phosphorsaurem Natron erhält man einen Niederschlag, der nicht reines dreibasisches Salz ist, son-

dern eine Mischung desselben mit dem Salze von der Form $\text{PPb}^2 + \text{H}$, wie auch schon Mitscherlich anführt.

1,5225 Grm. dieses Salzes lieferten 0,0063 Grm. Wasser; 1,676 Grm. schwefelsaures Bleioxyd und 0,444 Grm. phosphorsaure Talkerde. Diefs entspricht 0,40 Proc. Wasser, 1,2329 Grm. oder 80,98 Proc. Bleioxyd, und 0,2812 Grm. oder 18,47 Proc. Phosphorsäure.

		Sauerstoffgehalt.
Bleioxyd	80,98	} 6,17
Wasser	0,41	
Phosphorsäure	18,47	10,35
	<u>99,86.</u>	

Wurde dagegen eine große Quantität essigsäuren Bleioxyds mit einer zur vollständigen Fällung des Bleis nicht zureichenden Menge phosphorsauren Natrons versetzt, so fiel ein weißer, amorpher Niederschlag zu Boden, der, bei 130°C. getrocknet und darauf geglüht, kaum um eine bemerkbare Größe an Gewicht abnahm. Die geglühte Masse bestand aus dem Salze von der Formel PPb^3 .

0,609 Grm. der so erhaltenen Verbindung lieferten 0,687 Grm. schwefelsauren Bleioxyds. Die procentische Zusammensetzung derselben war daher:

	Gefunden.	Berechnet.	
Bleioxyd	82,99	82,42	3 Pb
Phosphorsäure	17,01	17,58	1 P
	<u>100</u>	<u>100.</u>	

Die durch anhaltende Digestion des $\text{PPb}^2 + \text{H}$ mit Ammoniak erhaltene Verbindung verlor beim Glühen gleichfalls nur sehr wenig an Gewichte. Bei der Analyse des geglühten Salzes erhielt ich folgende Zahlen.

1,092 Grm. derselben gaben 1,228 Grm. schwefelsauren Bleioxyds. Diefs entspricht 0,9034 Grm. oder 82,73 Proc. Bleioxyd. Durch den Verlust, der 17,27 Proc. betrug, findet man den Gehalt derselben an Phosphorsäure.

0,9323 Grm. einer von Neuem dargestellten Portion dieses Salzes lieferten 1,0507 Grm. schwefelsauren Bleioxyds. Diefß entspricht 0,7729 Grm. oder 82,90 Proc. Bleioxyd. Der Gehalt des Salzes an Phosphorsäure betrug also 17,10 Proc.

	I.	II.	Berechnet.	
Bleioxyd	82,73	82,90	82,42	3Pb
Phosphorsäure	17,27	17,10	17,58	1P
	<hr/> 100	<hr/> 100	<hr/> 100.	

Diese Verbindung des Bleioxyds mit der Phosphorsäure wird in der Hitze vor dem Schmelzen gelb, beim Erkalten wieder weiß, und verhält sich vor dem Löthrohr, wie ihre Verbindungen mit dem Chlorblei, nur dafs dabei die Kohle nicht mit einem weissen Beschlag belegt wird.

Bei der Darstellung derjenigen Verbindungen der Phosphorsäure und des Bleioxyds, welche frei von Chlor sind, mufs man für die vollkommene Reinheit der dazu verwendeten Lösungen von Chlor Sorge tragen, denn sonst würde sich stets eine der zuerst erwähnten Chlor enthaltenden Verbindungen bilden.

Daher vermuthete ich auch, dafs die Verbindung, welche von Berzelius durch Fällen einer heifsen Chlorbleilösung mittelst einer Auflösung von saurem phosphorsaurem Natron dargestellt wurde, nicht frei von Chlor seyn möchte. Ein Versuch bestätigte diese Vermuthung vollkommen. Der Niederschlag, welcher durch Fällung einer heifsen Chlorbleilösung mittelst sauren phosphorsauren Natrons erhalten wird, läfst sich durch kochendes Wasser gut auswaschen, so dafs im Filtrat zuletzt keine Spur mehr von Chlor zu entdecken ist, und besitzt im feuchten Zustande die von Berzelius angegebene Eigenschaft, Lackmuspapier zu röthen. Seine Lösung in Salpetersäure giebt einen nicht unbedeutenden käsigen Niederschlag mit salpetersaurem Silberoxyd. Vor dem Löthrohr erhitzt, schmilzt er leicht zu einer Perle, die aber beim Erkalten weder kry-
stallisirt noch auch die bekannte Feuererscheinung bemer-

ken läßt. Beim Erhitzen vor dem Schmelzen wird er nicht wesentlich gelb gefärbt, und giebt dabei ein wenig Wasser aus. Die Analyse des bei 110° getrockneten Niederschlags hat folgende Zahlen ergeben:

1,0173 Grm. desselben lieferten 0,0715 Grm. Chlorsilber, 1,0787 Grm. schwefelsaures Bleioxyd und 0,3143 Grm. phosphorsaure Talkerde. Diefs entspricht 0,0176 Grm. oder 1,73 Proc. Chlor, 0,7366 Grm. oder 72,77 Proc. Blei und 0,1991 Grm. oder 19,56 Proc. Phosphorsäure. Seine Zusammensetzung war daher folgende:

Phosphorsäure	19,56
Chlor	1,73
Blei	72,41
Sauerstoff	} 6,39
Wasser	
	<hr/> 100,00.

Diese Zahlen entsprechen keiner einfachen Formel. Der auf die erwähnte Weise erhaltene Niederschlag scheint ein Gemenge der Verbindung von der Formel $2\ddot{\text{P}}\text{Pb}^3 + \text{ClPb}$ mit dem phosphorsauren Bleioxyde zu seyn, welches auf ein Atom der Säure zwei Atome der Basis und ein Atom Wasser enthält. Denn diejenige Menge der ersteren, welche 1,73 Proc. Chlor enthält, würde bestehen aus 6,98 Th. Phosphorsäure, 35,42 Th. Blei und 2,35 Th. Sauerstoff. Diefs abgezogen von den obigen Zahlen läßt als Rest 12,58 Th. Phosphorsäure 36,99 Th. Blei und 3,95 Th. Sauerstoff und Wasser. Diefs entspricht folgender procentischen Zusammensetzung dieses Restes:

	Gefunden.	Berechnet.	
Bleioxyd	74,45	73,51	$2\ddot{\text{Pb}}$
Phosphorsäure	23,51	23,52	$1\ddot{\text{P}}$
Wasser	2,04	2,97	1H
	<hr/> 100	<hr/> 100	