

52. Werner Rathje: Zur Kenntnis der Phosphate, IV. Mitteil.*): Die neutralen und basischen Phosphate einiger Schwermetalle.

[Aus d. Institut für Pflanzenernährungslehre u. Bodenbiologie
d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. Januar 1941.)

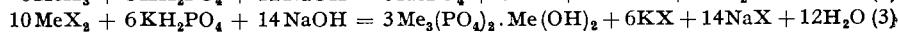
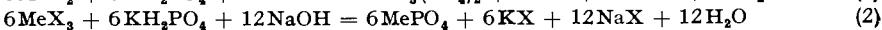
Es ist bisher nicht möglich, tertiäre Schwermetallphosphate in reiner Form durch Ausfällung aus wäßriger Lösung wegen des Mitreißens von sauren Phosphaten, Hydroxyden und Fremdstoffen darzustellen, und es ist nicht sichergestellt, ob die tertiären Schwermetallphosphate die einfachsten möglichen Formeln $\text{Me}_3^{\text{II}}(\text{PO}_4)_2$ bzw. $\text{Me}^{\text{III}}\text{PO}_4$ oder andere, z. B. basische Zusammensetzungen, besitzen. In der umfangreichen Literatur finden sich wenig einheitliche Angaben über die formelmäßige Zusammensetzung und die Darstellungsbedingungen der Schwermetallphosphate. Hervorzuheben ist eine Veröffentlichung von R. Klement¹⁾, in der die Bildung von Bleihydroxylapatit $3\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ durch Hydrolyse von sekundärem Bleiphosphat mit $0.01\text{-}n\text{. NaOH}$ und mit Phosphatpuffer-Lösung ($\text{pH } 6.8$) sowie die Entstehung von tertiärem Bleiphosphat, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, durch Behandeln von sekundärem Bleiphosphat mit Acetatpuffer-Lösung ($\text{pH } 4.6$) beschrieben wird.

Durch vorliegende Arbeit sollte zur Kenntnis der formelmäßigen Zusammensetzung der Schwermetallphosphate beigetragen werden, indem zu ihrer Darstellung aus wäßriger Lösung in ähnlicher Weise wie bei den Untersuchungen über die Erdalkaliphosphate²⁾ und Apatite³⁾ ein Verfahren der acidimetrischen Ausfällung angewandt wurde.

Hierdurch konnte das Mitreißen von Fremdstoffen vermieden und die Zusammensetzung der entstandenen Niederschläge an Büretten abgelesen werden.

1. Untersuchungsmethodik.

Die zur Entstehung der neutralen und basischen Phosphate nach A. Schlee^{de}, W. Schmidt und H. Kindt³⁾ sowie nach R. Klement¹⁾ notwendigen Bedingungen einer durchgreifenden Hydrolyse konnten durch Anwendung des „Verfahrens der acidimetrischen Ausfällung“⁴⁾ in den Versuchen wie folgt hergestellt werden: Monokaliumphosphat-Lösung⁵⁾ und Schwermetallsalz-Lösung wurden aus je einer Bürette in siedendes Wasser tropfen gelassen, dessen Reaktion ständig durch Zufügen von Natronlauge (aus einer dritten Bürette) neutral gehalten wurde. Aus dem Mengenverhältnis: Natronlauge/Monophosphat-Lösung kann die Zusammensetzung des ausgefällten Niederschlags ersehen werden, wie aus folgenden Gleichungen hervorgeht:



*) III. Mitteil.: F. Giesecke u. W. Rathje, B. **74**, 349 [1941].

¹⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **237**, 161 [1938].

²⁾ II. Mitteil.: B. **74**, 342 [1941].

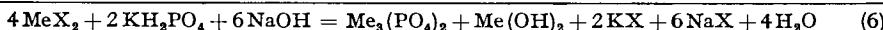
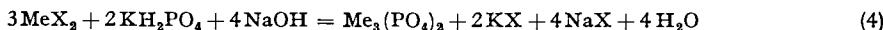
³⁾ Ztschr. Elektrochem. **38**, 633 [1932].

⁴⁾ Die ausführliche Beschreibung des Verfahrens der acidimetrischen Ausfällung befindet sich in der II. Mitteil. (a. a. O.).

⁵⁾ Monokaliumphosphat, KH_2PO_4 , kann durch Umkristallisieren aus Methylalkohol frei von Phosphorsäure und Dikaliumphosphat hergestellt werden (Sch. R. Zinadze, Ztschr. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde [A] **16**, 136 [1930]).

Aus den Gleichungen ist ersichtlich, daß zum Entstehen eines Triphosphates $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$ oder eines neutralen Phosphates $\text{MePO}_4 \frac{1}{7}$, weniger Natronlauge verbraucht wird als zur Bildung eines Hydroxylapatits $3\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Me}(\text{OH})_2$.

Bei der Ausfällung der Schwermetallphosphate können im Gegensatz zur Ausfällung der Erdalkaliphosphate Verfälschungen der Versuchsergebnisse dadurch entstehen, daß die Hydroxyde die Schwermetalle bei neutraler Reaktion als schwerlösliche Niederschläge zusammen mit den Phosphaten ausfallen. Hierdurch wird ein zu hoher Natronlauge-Verbrauch gefunden, wie aus folgenden Gleichungen hervorgeht:



Um die Ausfällung von Schwermetallhydroxyd nach Gleichung 5 zu vermeiden, wurde während der Ausfällung eine bestimmte überschüssige Konzentration an gelöstem Phosphat bei neutraler oder saurer Reaktion aufrecht erhalten. Hierbei ist zu beachten, daß bei zu hoher Konzentration an gelöstem Phosphat, bzw. bei zu stark saurer Reaktion leicht saures Phosphat mitgerissen und daher ein zu geringer Natronlauge-Verbrauch gefunden wird. Bei zu geringer Phosphatkonzentration, bzw. bei zu alkalischer Reaktion hingegen kann Hydroxyd mitausgefällt und ein zu hoher Natronlauge-Verbrauch gefunden werden. Die Entstehung einer definierten Verbindung einheitlicher Zusammensetzung kann daher nur dann als gesichert angesehen werden, wenn ein gewisser Bereich der Phosphat- und Wasserstoff-Ionen-Konzentration im vorgelegten siedenden Wasser gefunden wird, innerhalb dessen Niederschläge von gleichbleibender Zusammensetzung bei gleichbleibendem NaOH-Verbrauch erhalten werden.

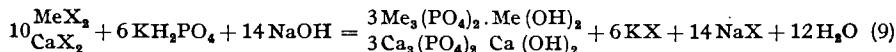
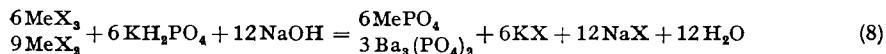
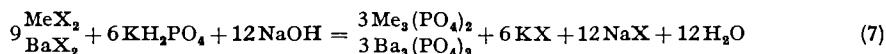
2. Ausfällung der Schwermetallphosphate.

Aus je einer Bürette wurde Schwermetallsalz-Lösung⁶⁾ und — mit variiertem Vorsprung⁷⁾ — Monokaliumphosphat-Lösung in 100 ccm siedendes Wasser zugetropft, dessen Reaktion mit $n/10$ -NaOH (aus einer dritten Bürette) gegen einen zugesetzten Indicator mit neutralem oder saurem Umschlagspunkt neutral gehalten wurde. Die Konzentrationen an gelöstem Phosphat und die Wasserstoff-Ionen-Konzentration im vorgelegten, siedenden Wasser wurden so lange geändert, bis ein Bereich gefunden war, innerhalb dessen ein gleichbleibender Natronlauge-Verbrauch auftrat. Um nach Beendigung der Schwermetallphosphat-Ausfällung das gelöste, überschüssige Phosphat niederschlagen, wurde filtriert, und mit heißem Wasser ausgewaschen, das Filtrat zum Sieden erhitzt und entweder mit Barium- oder Calciumsalz-Lösung unter weiterer Neutralhaltung gegen Bromthymolblau (Umschlagsgebiet bei

⁶⁾ Die Konzentrationen der Schwermetallsalz-Lösungen, die in Tafel 1 angegeben sind, und die Konzentration der Monokaliumphosphat-Lösung (5.84 g KH_2PO_4 je l) waren zur bequemen Dosierung während der Ausfällung so eingestellt, daß die in gleichen Volumina enthaltenen Substanzmengen nach den Gleichungen 1—3 zu tertiären Phosphaten reagieren konnten.

⁷⁾ Hierdurch wurde eine variierte, überschüssige Phosphatkonzentration im vorgelegten, siedenden Wasser aufrechterhalten.

100°: pH 6.2—7.8) langsam im Überschuß versetzt⁸⁾). Anhaltspunkte, welches Erdalkalisalz zuzufügen ist, können vorher aus orientierenden Ausfällungen mit varierten Mengen Schwermetall- und Erdalkalisalz erhalten werden. Aus dem Mengenverhältnis: Gesamtverbrauch an Natronlauge/angewandte Monophosphat-Lösung kann ersehen werden, ob sich Triphosphate $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$ bzw. neutrale Phosphate MePO_4 oder Hydroxylapatite $3\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Me}(\text{OH})_2$ gebildet haben, wie aus folgenden Gleichungen hervorgeht:



Tafel 1.

| Angewandte Schwermetallsalz-Lösung *) (Konzentration) ccm | Angewandte Erdalkalisalz-Lösung (Konzentration) ccm | Angewandte Monophosphat-Lösung ccm | Zur Neutralisation verbr. Natronlauge ccm | Gef. Bereich **) der Phosphatkonzentration ccm Monophosphat-Lsg. ccm Wasser |
|--|---|---------------------------------------|--|--|
| Indicator: Bromthymolblau (Umschlagsgebiet bei 100°: pH 6.2—7.8) ***) | | | | |
| .1 g Cd(NO ₃) ₂ + 4H ₂ O/l 47 35 25 | 17.5 g BaCl ₂ + 2H ₂ O/l 5 20 30 | 49.0 | 41.8 41.7 41.2 | 2/100 |
| 45 25 | 10 20 | 49.0 | 42.0 41.6 | 4/100 |
| 29 | 25 | 49.0 | 41.2 | 20/100 |
| 5 g Mn(NO ₃) ₂ + 6H ₂ O/l 34 29 24 | 20 25 30 | 49.0 | 41.7 42.0 41.3 | 15/100 |
| 29 20 | 25 35 | 49.0 | 41.0 42.1 | 20/100 |
| SO ₄ + 7H ₂ O ⁺ | | | | |
| | 50 60 50 | 49.0 | 42.4 41.7 41.7 | ~15/100 |
| | 45 45 | 49.0 | 41.6 41.9 | ~20/100 |
| | 45 | 49.0 | 41.0 | ~25/100 |
| .9 g La(NO ₃) ₃ + 6H ₂ O/l 47 35 25 | 5 20 30 | 49.0 | 41.8 41.9 41.2 | 2/100 |
| 44 25 | 10 30 | 49.0 | 41.1 42.0 | 5/100 |
| 29 | 30 | 49.0 | 41.5 | 20/100 |
| .1 g Ce(NO ₃) ₃ + 6H ₂ O/l 47 35 20 | 5 20 30 | 49.0 | 42.3 41.5 42.3 | 2/100 |
| 44 30 | 7 22 | 49.0 | 41.3 41.7 | 5/100 |
| 29 | 25 | 49.0 | 41.9 | 20/100 |
| .5 g Zn(NO ₃) ₂ + H ₂ O/l 47 40 25 | 16.9 g Ca(NO ₃) ₂ + 4H ₂ O/l 5 13 10 | 49.0 | 49.2 48.6 48.6 | 2/100 |
| 44 30 | 7 25 | 49.0 | 49.0 48.1 | 5/100 |
| 29 | 30 | 49.0 | 48.5 | 20/100 |
| .2 g Pb(NO ₃) ₂ /l 47 37 20 | 5 16 32 | 49.0 | 48.7 48.7 49.2 | 2/100 |
| 44 25 | 8 30 | 49.0 | 47.9 48.5 | 5/100 |
| 29 | 25 | 49.0 | 48.2 | 20/100 |

Fußnoten zur Tafel 1 siehe am Schluß der Tafel 1 auf S. 360.

*) Hierdurch entsteht, wie in der II. Mitteil. beschrieben wurde, entweder Tribariumphosphat oder Calciumhydroxylapatit.

Tafel 1 (Fortsetzung).

| Angewandte Schwermetallsalz-Lösung*) (Konzentration) ccm | Angewandte Erdalkalisalz-Lösung (Konzentration) ccm | Angewandte Mono-phosphat-Lösung ccm | Zur Neutralisation verbr. Natronlauge ccm | Gef. Bereich**) der Phosphatkonzentration ccm Monophosphat-Lsg. ccm Wasser |
|---|---|--|--|--|
| Indicator: Methyloange (Umschlagsgebiet bei 100°: pH 2.5—3.7)***) | | | | |
| 17.2 g Cu(NO ₃) ₂ + 3H ₂ O/l 44 35 30 34 30 25 24 7 | 17.5 g BaCl ₂ + 2H ₂ O/l 8 18 22 18 22 27 30 | 49.0 49.0 49.0 | 42.1 41.2 42.3 41.8 41.5 41.7 40.8 | 5/50 15/50 25/50 |
| 20.8 g Co(NO ₃) ₂ + 6H ₂ O/l 44 30 20 34 20 20 24 | 7 24 32 18 33 33 30 | 49.0 49.0 49.0 | 42.0 43.1 42.6 41.3 41.4 41.6 40.8 | 5/50 15/50 25/50 |
| 20.8 g Ni(NO ₃) ₂ + 6H ₂ O/l 44 35 25 34 25 30 24 | 7 20 30 18 29 25 30 | 49.0 49.0 49.0 | 43.0 42.5 42.5 41.9 41.1 41.6 41.4 | 5/50 15/50 25/50 |
| Bi(NO ₃) ₃ + H ₂ O ⁺⁺) | 5 20 25 10 25 25 | 49.0 49.0 49.0 | 42.0 41.9 41.7 41.7 42.3 41.6 | ~ 2/50 ~ 4/50 ~ 15/50 |
| Indicator: Thymolblau (Umschlagsgebiet bei 100°: pH 1.2—2.6)***) | | | | |
| 26.8 g Al(NO ₃) ₃ + 9H ₂ O/l 44 30 25 34 20 24 | 8 25 30 20 33 30 | 49.0 49.0 49.0 | 42.5 43.0 41.7 42.0 42.1 41.0 | 10/50 15/50 25/50 |
| 28.8 g Fe(NO ₃) ₃ + 9H ₂ O/l 44 30 25 34 20 24 | 7 25 35 19 25 30 | 49.0 49.0 49.0 | 55.9 51.8 48.9 49.3 48.7 47.0 | 10/50 15/50 25/50 |

*) Um etwa vorhandene freie Säure in den Schwermetallsalz-Lösungen zu neutralisieren, wurden sie mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt, bis ein Niederschlag von Hydroxyd entstanden war, der abfiltriert wurde.

**) Die Grenzen des Bereichs wurden nicht festgestellt.

***) Es wurde möglichst die Mischfarbe von sauer und alkalisch (Mitte des Umschlagsgebietes) eingehalten.

+) Da aus Ferrosalz-Lösungen beim Stehenlassen an der Luft schnell Ferrihydroxyd und freie Säure entstehen, wurden unverwitterte Krystalle von Ferrosulfat verschiedener Herkunft portionsweise in abgewogenen Mengen zugegeben.

++) Da Wismutnitrat durch Wasser in Wismutoxynitrat und freie Säure zersetzt wird, wurden feste Krystalle portionsweise in abgewogenen Mengen zugegeben.

Wie bei der Ausfällung der reinen Erdalkaliphosphate wird also zur Entstehung von Triphosphat bzw. neutralem Phosphat insgesamt 1/7 weniger Natronlauge verbraucht als zur Entstehung von Hydroxylapatit. Die Tafel 1 zeigt die Ausfällungs-Ergebnisse einiger Schwermetallphosphate sowie den bei ihren Ausfällungen gefundenen Bereich der Phosphat- und Wasserstoff-Ionen-Konzentration.

Aus der Tafel geht hervor:

1. Ein Bereich der Phosphat-Konzentration, innerhalb dessen ein gleichbleibender Natronlauge-Verbrauch auftrat, wurde außer bei dreiwertigem Eisen bei allen Ausfällungen gefunden, die in der Tafel angegeben sind.

2. In diesen Fällen paßt der gefundene Natronlauge-Verbrauch nach den Gleichungen 7 bis 9 entweder auf die Entstehung von Triphosphat bzw. neutralem Phosphat (42.0 ccm) oder von Hydroxylapatit (49.0 ccm). Es wurden also ausgefällt:

Cd, Fe^{II}, Mn, Cu, Co, Ni als Triphosphat, $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$,
 Al, La, Ce, Bi als neutrales Phosphat MePO_4 ,
 Zn, Pb als Hydroxylapatit $3\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Me}(\text{OH})_2$.

3. Die Ausfällung der Phosphate von Cd, La, Ce, Zn, Pb erfolgte auch bei neutraler Reaktion und geringer Phosphat-Ionen-Konzentration (2 ccm Monophosphat-Lösung je 100 ccm Wasser). Zur Ausfällung von Mn- und Fe-Phosphat in reiner Form mußte bei neutraler Reaktion eine etwas höhere Phosphat-Konzentration (15 ccm Monophosphat-Lösung je 100 ccm Wasser) aufrecht erhalten werden. Die Phosphate von Cu, Co, Ni und Al konnten nur bei saurer Reaktion und höherer Phosphat-Konzentration rein erhalten werden. Diese Erscheinung dürfte durch die verschieden hohe Löslichkeit der Phosphate und Hydroxyde bedingt sein.

4. Bei der Ausfällung von Eisen III-phosphat konnte auch bei saurer Reaktion und höherer Phosphat-Konzentration die Mitausfällung von Hydroxyd nicht vermieden werden, wie der hohe und schwankende Natronlauge-Verbrauch und auch die braune Farbe der ausgefällteten Niederschläge anzeigen.

Der entstandene Triferrophosphat-Niederschlag dürfte mit dem Mineral Vivianit $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ identisch sein. In gleicher Weise wie dieses farblos ist und erst an der Luft durch Spuren von dreiwertigem Eisen blau gefärbt wird, ist das ausgefälltete Triferrophosphat zunächst farblos und wird an der Luft (schon während der Ausfällung) grünblau. — Die Existenz von Zinkhydroxylapatit kann die Tatsache klären, daß in Knochen und Zähnen, die hauptsächlich aus Calciumhydroxylapatit bestehen, Zink stark angereichert ist⁹⁾. In einer einzigen Literaturstelle wird die Formel $3\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$ neben anderen Zusammensetzungen erwähnt: Spencer und Rosicky¹⁰⁾ geben einem Mineral Tarbutt diese Zusammensetzung. — Mit der Bildung von Bleihydroxylapatit stimmt überein, daß das Mineral Pyromorphit die Zusammensetzung $3\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2$ besitzt und Blei ebenfalls in Knochen und Zähnen angereichert ist¹¹⁾. — Daß Aluminiumphosphat nur bei saurer Reaktion und höherer Phosphat-Konzentration beständig ist, stimmt mit den Angaben von F. K. Cameron und L. A. Hurst¹²⁾ überein. Auch L. B. Miller¹³⁾ sowie H. Th. Britton¹⁴⁾ beschreiben, daß reines Aluminiumphosphat nur bei Phosphorsäureüberschuß und unterhalb pH 4.5 bzw. 3.8 existenzfähig ist. — Reines Ferriphosphat besitzt ähnliche Eigenschaften: Nach S. R. Carter, N. H. Hartshorne und I. M. Bell¹⁵⁾ ist

⁹⁾ D. B. Cruickshank, Brit. dental Journ. **63**, 395 [1937].

¹⁰⁾ Abh. böhm. Akad. **1913**, 11.

¹¹⁾ A. E. Sobel, I. B. Wexler, D. D. Petrovsky u. B. Krause, Proceed. Soc. exp. Biol. Med. **38**, 435 [1938]. ¹²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **26** II, 899 [1904].

¹³⁾ Soil Science **26** II, 436 [1928].

¹⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **1927**, 625.

¹⁵⁾ Journ. physik. Chem. **11**, 366 [1907].

es im System $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nur bei einer Phosphorsäure-Konzentration von 10.1 bis 37.5% P_2O_5 bei 70° beständig. Nach F. K. Cameron und L. B. Hurst¹⁶⁾ erfolgt durch Wasser Zersetzung über basische Produkte bis zum $\text{Fe}(\text{OH})_3$, so daß auch das in den oben beschriebenen Versuchen erhaltene Produkt ein Gemisch von Eisenphosphat und Eisenhydroxyd darstellt.

Eine Kontrolle der formelmäßigen Zusammensetzung der Schwermetallphosphate wurde dadurch vorgenommen, daß zu ihrer Ausfällung anstatt der Monokaliumphosphat-Lösung freie Phosphorsäure und Dinatriumphosphat-Lösung benutzt wurden. Hierbei wurden zum Ausfällen von Triphosphat, neutralem Phosphat und Hydroxylapatit andere Mengen Natronlauge verbraucht (s. II. Mitteilung). In allen Fällen konnten die oben beschriebenen Zusammensetzungen bestätigt werden¹⁷⁾.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe einer Methode der acidimetrischen Ausfällung wurde die Reindarstellung und die Untersuchung der formelmäßigen Zusammensetzung einiger tertärer Schwermetallphosphate ermöglicht. Um eine Verunreinigung durch die ebenfalls schwerlöslichen Hydroxyde und sekundären Phosphate zu vermeiden, geschah die Ausfällung bei überschüssiger Phosphat-Konzentration und bei neutraler oder saurer Reaktion. Als Kennzeichen für die Bildung einer definierten Verbindung wurde ein Bereich an überschüssiger Phosphat-Konzentration angesehen, innerhalb dessen gleichbleibende Ausfällungs-Ergebnisse erhalten wurden. Es wurden ausgefällt:

Cadmium-, Mangan-, Eisen II-, Cobalt-, Nickel-, Kupfer-Phosphat als Triphosphat, $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$, Aluminium-, Lanthan-, Cer-, Wismut-Phosphat als neutrales Phosphat, MePO_4 , Zink-, Blei-Phosphat als Hydroxylapatit, $3\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Me}(\text{OH})_2$.

Die Ausfällung von Eisen III-phosphat ohne Verunreinigung durch Hydroxyd ist nur bei stark saurer Reaktion und höherer Phosphorsäure-Konzentration möglich.

53. Hans Spandau und Walter Groß: Zur Molekulargewichts-Bestimmung organischer Stoffe durch Dialyse.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 28. Januar 1941.)

1. Einleitung.

In zahlreichen Arbeiten haben H. Brintzinger und Mitarbeiter¹⁾ sich mit der Frage beschäftigt, Teilchengewichte von in wässriger Lösung vorliegenden Stoffen aus ihrem Verhalten beim Vorgang der Dialyse zu bestimmen. Bei der Dialyse, d. h. bei der Wanderung eines gelösten Stoffes aus seiner Lösung durch die Poren einer permeablen Membran hindurch in das reine Lösungsmittel, die auf Grund des herrschenden Konzentrationsgefälles erfolgt, läßt sich eine für den gelösten Stoff charakteristische Größe, der

¹⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **26**, 888 [1904].

¹⁷⁾ Zur röntgenographischen Untersuchung der Schwermetallphosphate wurden Debye-Scherrer-Diagramme aufgenommen, deren Auswertung jedoch wegen Einberufung des Verfassers zum Kriegsdienst nicht erfolgen konnte. Hrn. Prof. Dr. Tiede sei für die Bereitstellung einer Aufnahmeapparatur bestens gedankt.

¹⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **168**, 145 [1927]; **172**, 426 [1928]; **184**, 97 [1929]; **196**, 33 [1931]; **232**, 415 [1937] und weitere, meist in der Ztschr. anorgan. allgem. Chem. veröffentlichte Arbeiten.