

Zur Frage der Schädigung von Gemälden durch Röntgenstrahlen. II.

Von Dr. F. MÜLLER-SKJOLD

Physikalisch-chemisches Laboratorium der Vereinigten Staatsschulen
für freie und angewandte Kunst, Berlin-Charlottenburg

Eingeg. 17. März 1937

In der ersten Veröffentlichung¹⁾ wurde die Frage geklärt, bei welcher Dosis Röntgenstrahlen der Beschaffenheit, wie sie bei kunstwissenschaftlichen Untersuchungen angewandt werden, Bleifarben beeinflussen können. Das Ergebnis der Untersuchung war, daß erst oberhalb einer Bestrahlungsdosis von 100 000 r-Einheiten (r-E.) pro Quadratcentimeter deutlich sichtbare Trübungen von Bleifarben, am deutlichsten bei Bleiweiß, auftreten. Die bei Gemäldeuntersuchungen zu verwendende Bestrahlungsdosis muß demnach unterhalb dieser Grenze liegen, die bei allen üblichen Aufnahmen auch stets bei weitem unterschritten wird (16 r-E./cm² im Mittel²⁾).

Die vorliegenden Versuchsreihen sollten feststellen, ob irgendeines der in der Kunstmalerei oder in der Restaurierung von Bildern zur Anwendung kommenden Materialien eine höhere Empfindlichkeit gegenüber Röntgenstrahlen besitzt als die Bleifarben. In erster Linie wurden die wichtigsten Farbpigmente berücksichtigt, die der Künstler gebraucht oder in früheren Zeiten gebraucht hat. Da im Bilde das Verhältnis der Absorption von Röntgenstrahlen in den Bildmaterialien zueinander das gleiche bleibt, wie in den Proben der Einzelmateriale, erübrigte es sich, die jeweilige Absorption gesondert zu bestimmen. Es kann schon hier bemerkt werden, daß keine der verwandten Proben deutliche Veränderungen zeigte: oder mit anderen Worten, keines der gebrauchten Farbpigmente besaß die Empfindlichkeit der Bleifarben bei gleicher aufgestrahlter Röntgenenergie.

Bei den Versuchen wurden ergänzend folgende **Farbpigmente** benutzt:

- Weiß: Lithopone 60 %; Lithopone 30 %; Zinkweiß (Weißsiegel); Titanweiß (4 Sterne); Sulfobleiweiß.
- Gelb: Cadmiumgelb (2 Sorten); Ocker; Terra di Siena; Barytgelb; Strontiangelb; Indischgelb (echt); hellgelber Lack; Aureolin; Schüttgelb; Gummi guttae.
- Rot: Cadmiumrot (2 Sorten); Zinnober (lichtecht); Zinnober (lichtunecht); Eisenoxydrot, Caput mortuum; Carminzinnober; Wurzelkrapplack; Alizarinkrapplack; Krapprosa; Nacarat-Carmin.
- Braun: Pozzuoli-Erde; Terra di Siena (gebrannt); Umbra (grünlich); Umbra (gebrannt).
- Grün: Grünspan; Chromoxydhydratgrün; Chromoxydgrün; Grüne Erde; Malachitgrün (echt); Hellgrüner Lack.
- Blau: Kobaltblau; Smalte; Indigo Bengal; Ultramarin (natürlich³⁾); Ultramarin (künstlich); Miloriblau; Azurit.
- Violett: Manganviolett.
- Schwarz: Elfenbeinschwarz.

Von diesen Farbpigmenten wurden in gleicher Weise, wie bei den ersten Untersuchungen, Probetafeln in der Größe von 50 × 50 mm hergestellt⁴⁾. Aufstrichträger, Grundierung, Bindemittel und Firnis blieben die gleichen, so daß wiederum von jeder Probe ein Aufstrich mit Gummi arabicum, einer mit Eitempera und einer mit Harz und Öl als Bindemittel zur Bestrahlung kam. Fernerhin wurde von jeder Probe des jeweiligen Bindemittels eine Tafel gefirnißt und eine Tafel ungefirnißt behandelt. Die Versuche wurden an der mit Nr. II bezeichneten Hadding-Röhre bei 40 kV und 13–14 mA ausgeführt. Die Bestrahlungsdauer war bei einem Abstand von 5 cm von der Antikathode wiederum 1 h, nur wurden bei der jetzigen Untersuchung alle drei Fenster der Röhre benutzt, und zwar wurden die

Farbtafelträger in einem solchen Abstand und unter einem solchen Winkel zu den beiden Seitenfenstern aufgestellt, daß jede Probe im Mittel die gleiche Bestrahlungsdauer von 100 000 r-E./cm² im Laufe 1 h erhielt⁵⁾.

Von den obengenannten Pigmenten erlitt nur das Sulfobleiweiß eine deutlich sichtbare Trübung. Geringe, fast nicht zu erkennende Veränderungen zeigten nach der Bestrahlung folgende Farbstoffe: Lithopone 30 % und 60 %, Zinkweiß, Barytgelb sowie äußerst schwach das Strontiangelb.

Da bei allen diesen Pigmenten stets mit größeren oder kleineren Beimengungen von Bleiverbindungen zu rechnen ist, sind die beobachteten Trübungen zwanglos auf den Bleigehalt zurückzuführen.

Im Falle des Titanweißes wurde nur der Aufstrich mit Eitempera als Bindemittel in geringem Maße einmal getrübt. Wiederholungen des gleichen Versuches blieben ergebnislos.

Alle diese auftretenden Veränderungen im Farbton waren außerordentlich gering und wohl nur wegen des rein weißen Tones bzw. der Helligkeit des Aufstriches überhaupt sichtbar. Bei allen anderen Farbpigmenten war auch bei sorgfältigstem Vergleich mit dem nicht bestrahlten Teil der Tafel nicht die geringste Veränderung zu bemerken. Dieser Vergleich wurde sofort nach der Bestrahlung ausgeführt und 6 Monate später wiederholt. Die Beschaffenheit des Bindemittels und des Firnis blieb in jedem Falle unverändert. Die Beobachtung von E. Petertil⁶⁾, daß nicht vollkommen durchgetrocknete Aufstriche nach der Bestrahlung in der Oberfläche — vielleicht durch eine Wärmewirkung — matter erschienen, konnte bestätigt werden. Nach vollkommener Durchtrocknung blieb der Glanzunterschied z. B. bei Ocker und Elfenbeinschwarz bestehen, während er bei Umbra völlig verschwand. Interessant ist, daß lichtunechter Zinnober, ebenso wie eine lichtechte Sorte, durch Röntgenstrahlen nicht beeinflusst wurde.

Die Frage, ob die Veränderungen des Bleiweißes in einem sekundären Prozeß andere Farbpigmente und deren Bindemittel in Mitleidenschaft ziehen, wurde durch die **Untersuchung von Lasuraufstrichen** beantwortet. Unter Lasuren versteht man dünne Aufstriche von durchscheinenden Farbstoffen in feinsten Verteilung, durch welche darunterliegende, meist deckende, hellere Farbstoffe optisch wirken.

Für die Versuche wurden Bleiweißaufstriche, und zwar das in der ersten Arbeit untersuchte Kremserweiß (A), in dem Harzölbindemittel mit verschiedenen Lasurfarben überzogen. In der Lasur kamen folgende Farbpigmente zur Anwendung: Gelber Lack, Schüttgelb, Indischgelb (echt), Nacarat-Carmin, Krapprosa und Grüner Lack. Die in der üblichen Weise mit Kremserweiß bestrichene 50 × 50 mm-Tafel wurde zur Hälfte lasierend bemalt und dann zur Bestrahlung so in den Farbträger eingesetzt, daß von den Röntgenstrahlen gleichzeitig lasierte und nicht lasierte Fläche getroffen wurde.

In allen Fällen zeigte sich, ohne jede Rückwirkung auf die Lasur, nur die Trübung des Bleiweißes. An den Stellen, die von der Lasur dichter bedeckt waren, war die Veränderung des Kremserweißes weniger zu beobachten.

¹⁾ F. Müller-Skjold, diese Ztschr. 49, 161 [1936].

²⁾ S. Götzky und P. Günther, ebenda 47, 343 [1934].

³⁾ Frl. stud. phil. B. v. Schubert danke ich für die Herstellung des natürlichen Ultramarins aus Lapislazuli.

⁴⁾ Für die Herstellung der Farbaufstriche bin ich Herrn H. Tomaschek zu Dank verpflichtet.

⁵⁾ Die tatsächlich von den Röntgenstrahlen betroffene Fläche war kleiner als 1 cm²; die Energie wurde wieder in verschiedenen Abständen mit einem Ionometer nach Wulff gemessen und nach Maßgabe der Abstandsquadratur umgerechnet.

⁶⁾ E. Petertil, Museion, Organe de l'office international des Musees 27, 21–22 [1933].

Stärkste Beachtung wurde neben den Pigmenten den Bindemitteln geschenkt. Bei den bisher beschriebenen Versuchen wurde schon bemerkt, daß die verschiedenen Bindemittel keine Veränderungen zeigten, und daß der Einfluß der Röntgenstrahlen auf die sich verändernden Farbpigmente unabhängig von den angewandten Bindemitteln war, vollkommene Durchtrocknung des Aufstriches vorausgesetzt. Um die Beeinflussung von Bindemitteln und Firnissen durch Röntgenstrahlen noch weiterhin untersuchen zu können, wurden folgende Versuche ausgeführt.

Das schon mehrmals benutzte Kremserweiß wurde mit Lackleinöl, Leinöl, Mohnöl und Nußöl gebunden. Ferner wurden auf Platten, die in der üblichen Weise grundiert waren, und auf solchen, die mit Elfenbeinschwarz gestrichen waren, die gleichen Öle aufgebracht, außerdem englischer Kutschenlack und folgende Firnisse: Dammar 1:2, Dammar 1:3 und Mastix 1:3 (in Terpentinöl gelöst). Weiterhin kamen zur Untersuchung Aufstriche von Venetianerterpentin in Terpentinöl 3:1 und von Kopaivabalsam. Mithin wurden in der einen Reihe die maltechnisch wichtigsten Bindemittel mit einem Farbstoff untersucht, der als veränderlich erkannt worden war (Bleiweiß). Bei den anderen beiden Versuchsreihen handelt es sich dagegen um reine Aufstriche der genannten Öle und Firnisse über weißer und schwarzer Grundierung, mit solchen Stoffen hergestellt, welche gegen Röntgenstrahlen unempfindlich sind. Über der weißen Unterlage müßten sich gegebenenfalls auch geringste Verfärbungen der Bindemittel erkennen lassen, während der schwarze Grund geeignet war, auch die feinsten Aufbauänderungen, Craqueluren, Schrumpfungen und dgl. zu zeigen. Die Versuche mit den angeführten Firnissen und dem Kopaivabalsam wurden noch in der Weise erweitert, daß diese Stoffe auf einem der später angeführten älteren Gemälde aufgestrichen und mit der gleichen Röntgenstrahlendosis bestrahlt wurden.

Die Untersuchungen blieben in bezug auf die Bindemittel sämtlich ergebnislos, irgendeine Veränderung in dem Aufbau der Stoffe oder ihrer Unterlagen trat nicht ein. Das von K. Würth⁷⁾ für möglich erachtete Wiederverweichen des Mohnöls konnte auch bei drei- bis vierfacher Röntgenstrahlendosis nicht erwirkt werden.

Offen blieb noch die Frage, ob durch die Bestrahlung unsichtbare Veränderungen der Bildmaterialien, ähnlich dem latenten Bild der photographischen Platte, hervorgerufen werden, die im Laufe der Zeit zu **schädigenden Reaktionen in der Bildschicht** führen können. Ausgehend von der Überlegung, daß eine durch Röntgenstrahlen veränderte Schicht sich gegenüber physikalischen und chemischen Einflüssen in anderer Weise verhalten müßte als in unbestrahltem Zustand, wurden bestrahlte Platten dem Einfluß sichtbaren und ultravioletten Lichtes ausgesetzt oder mit Wasserstoffperoxyd bzw. hochkonzentriertem Ozon behandelt.

Der Vergleich mit der photographischen Platte ist nur ein — im übrigen — unwahrscheinliches Bild; die genannten „Reagenzien“ wurden in Hinsicht auf die Einwirkungen, denen das Gemälde im Laufe der Zeit ausgesetzt ist, ausgesucht. Zur Anwendung kamen folgende Farbpigmente: Kremserweiß, Zinkweiß (Weißlegel), Carminzinnober und Zinnober (lichtunecht). Alle diese Pigmente wurden in den drei üblichen Bindemitteln, Gummi arabicum, Ei-tempera und Harzöl, auf 50 × 50 mm-Platten aufgestrichen, die in der gegebenen Anordnung 10, 20 und 40 min lang bestrahlt wurden. Zur weiteren Untersuchung wurden diese bestrahlten Platten senkrecht zu der Abgrenzung bestrahlt-unbestrahlt halbiert, eine Hälfte den obengenannten Einwirkungen unterworfen, die andere Hälfte im Dunkeln aufbewahrt. Traten irgendwelche Veränderungen ein, z. B. bei dem lichtunechten Zinnober eine leichte Farbtonverdunklung im Licht, so war die Größe dieser Veränderung unabhängig davon, ob der Aufstrich vorher geröntgt war oder nicht. Bei den übrigen Versuchen ließ sich kein Unterschied im Verhalten der geröntgten gegenüber den nicht geröntgten Proben erkennen. Außerdem wurden bestrahlte und nicht bestrahlte Stellen auf den später zu erwähnenden Gemälden mit Kopaivabalsam sowie mit einem Terpentinöl-Alkohol-Gemisch, wie es bei Restaurationen zur Firnisentfernung benutzt wird, behandelt.

Auch bei diesen Versuchen war ein Unterschied zwischen geröntgten und nicht geröntgten Stellen nicht vorhanden.

⁷⁾ K. Würth, Chemiker-Ztg. 57, 893 [1933].

Die Trübungen des Bleiweißes verschwanden je nach der Wellenlänge des Lichtes in kürzerer oder längerer Frist, wie dies auch schon von anderen Autoren erwähnt worden ist⁸⁾. In hoch- und weniger konzentriertem Ozon verschwanden die Trübungen des Bleiweißes ebenfalls. Ähnlich verhielt sich auch das Wasserstoffperoxyd. Bei den Bleiweißaufstrichen, die nur 10 min — 17000 r-E/cm² — bestrahlt wurden, und bei denen noch keine Trübungen erkennbar waren, änderte sich durch diese Reagenzien nichts.

Alle bisher ausgeführten Versuche hatten als Grundlage frisch hergestellte oder nur einige Monate alte Farb- und Bindemittelaufstriche. Wenn auch die zur Untersuchung kommenden Platten vollkommen durchgetrocknet waren, so blieb noch immer die Frage offen, ob nicht **Jahrzehnte oder gar Jahrhunderte alte Aufstriche** durch Röntgenstrahlen beeindruckt werden können, besonders wenn sie im Lauf der Zeit korrodiert wurden. Um diese Frage zu klären, stellte das Kaiser Friedrich-Museum einige Bilder zur Verfügung.

Zusammen mit einigen Gemälden aus dem Besitz der Vereinigten Staatsschulen standen Bilder des 16., 17., 18., 19. und 20. Jahrhunderts zur Verfügung. Diese Bilder wurden an der von dem kreisförmigen Röntgenstrahlenbündel getroffenen Stelle zur Hälfte mit einer 4 mm starken Bleiplatte abgedeckt, so daß auch hier wieder eine scharfe Abgrenzung zwischen bestrahltem und nicht bestrahltem Gebiet bestand. Jedes der Bilder, die in verschiedenen Techniken gemalt waren, wurde an mehreren Stellen, die ungleichartige Farbstoffe teils deckend, teils lasierend aufwiesen, dem Einfluß der Röntgenstrahlen ausgesetzt. Bestrahlt wurden auch Stellen auf den Bildern, die vorher vom Firnis befreit worden waren. Die Gemälde, die zum Teil ihrer Größe wegen nicht genügend nahe an die Röhre herangebracht werden konnten, wurden so lange bestrahlt, daß die auffallende Energie der Dosis von 100000 r-E/cm² entsprach.

Das Ergebnis der Versuchsreihen war, daß nur in zwei Fällen, an Stellen, die stark Bleiweiß enthielten, in einem Bilde des 16. und in einem Bilde des 18. Jahrhunderts Trübungen auftraten, die aber wesentlich geringer waren als bei den frischen Farbproben. Außerdem verschwanden diese Trübungen nach einigen Tagen im diffusen Tageslicht, ohne irgendeine Spur zurückzulassen. Wichtig ist die Feststellung, daß auch bei dem Bilde, das schon von K. Wehlte vor 9 Jahren mit einem Vielfachen der kunstwissenschaftlich üblichen Strahlendosis, und dann nochmals in der jetzigen Versuchsanordnung vor ungefähr 18 Monaten mit hoher Dosis bestrahlt wurde, keine Änderung im Aufbau irgendeines der Bildmaterialien zu entdecken war. Die gleiche Stelle dieses Bildes wurde nunmehr mit einer Intensität von 400000 r-E/cm² geröntgt. Die bleiweißhaltigen Bildteile zeigten wiederum die schwache Trübung, die schnell verschwand; zwei genaueste Untersuchungen im Abstand von drei Monaten zeigten vollkommene Unversehrtheit des Bildträgers (Leinwand), der Bildschicht mit ihren Aufbaustoffen und des Firnis.

Zusammenfassung.

Die oben mitgeteilten Versuche, vor allem auch die Untersuchungen an den Gemälden verschiedener Zeiten, erlauben die Frage der Schädigung von Gemälden durch Röntgenstrahlen zu beantworten. Schon kurz nachdem in steigendem Maße die Röntgenographie von Bildern als Untersuchungsverfahren Anwendung fand, tauchten immer wieder Mitteilungen über mögliche oder beobachtete Röntgenschäden an Bildern auf. Dagegen zeigte E. Petertil⁹⁾ an einer Reihe von Versuchen, daß die üblichen Künstlerfarben und Bindemittel selbst bei höherer Dosis von Röntgenstrahlen nicht beeinflußt wurden. Ende 1933 diskutierte K. Würth¹⁰⁾ die Möglichkeiten etwaiger Schäden

⁹⁾ K. Wehlte, Techn. Mitteilungen f. Malerei (T. M. M.) 48, 73 [1932]; E. Petertil, K. Würth, F. Müller-Skjold, a. a. O.

⁹⁾ E. Petertil, a. a. O.

¹⁰⁾ K. Würth, a. a. O.

und forderte, daß Untersuchungen in dieser Frage Klarstellung bringen müßten. In einer Reihe von Aufsätzen hat A. Wiegel¹¹⁾ von feststellbaren Schädigungen durchleuchteter Bilder berichtet, wie sie vor allem bei den in Kassel 1931 geröntgten Rembrandt-Bildern seiner Meinung nach beobachtet werden könnten. Daraufhin haben S. Götzky und P. Günther¹²⁾ die Frage erörtert, durch welche Röntgenstrahlendosis eine Bildschicht verändert werden könnte, falls man der Bildschicht mit ihren Aufbaustoffen die gleiche Empfindlichkeit gegenüber Röntgenstrahlen zuordnet, wie sie das gut untersuchte, allerdings seiner großen Kettenlängen wegen zu empfindliche Chlorknallgas besitzt¹³⁾. Das Ergebnis dieser Überlegung war, daß die übliche Dosis von 16 r-E/cm², die für eine kunstwissenschaftliche Aufnahme nebst Probeaufnahme benötigt wird, gerade eine merkliche Änderung der Bildschicht hervorbringen müßte. Es kam also darauf an, die tatsächliche Empfindlichkeit der Bildschicht festzustellen, eine Aufgabe, die Gegenstand der ersten experimentellen Arbeit war¹⁴⁾. Zum Versuch wurden die als empfindlich bekannten Bleifarben herangezogen und festgestellt, daß die untersuchten Stoffe etwa 10000mal geringer empfindlich waren als das Chlorknallgas. Von mehr kunstwissenschaftlich-musealen Momenten her hat dann E. Rinnebach¹⁵⁾ die Frage besprochen und kam zu dem Ergebnis, daß in keiner Weise von einer Gefährdung der Gemälde gesprochen werden kann, und daß die in Kassel wahr-

genommenen Schäden auf andere Ursachen zurückgeführt werden müssen. Da A. Wiegel in einer Erwiderung¹⁶⁾ bei seinen Feststellungen, ohne auf die wohl begründeten Gegenbeweise sachlich einzugehen, bestehen blieb, faßte K. Wehlte¹⁷⁾ nochmals alle Äußerungen für und gegen Röntgenshäden zusammen, um zu dem Ergebnis zu kommen, daß ein fachgemäßes Röntgen von Gemälden unschädlich sei. Die oben gegebene Arbeit beweist, daß Röntgenstrahlen der Dosis, wie sie bei kunstwissenschaftlichen Untersuchungen zur Anwendung kommt, nicht zu einer Schädigung eines Gemäldes führen können. Die oft angeführte Behauptung, daß im Laufe der Zeit bei einem geröntgten Bilde Veränderungen oder gar Zerstörungen auftreten können, muß ebenfalls als unhaltbar zurückgewiesen werden. Selbst wenn ein Bild mehrmals geröntgt werden sollte, so ist immer noch in keiner Form von einer Gefahr für das Bild zu sprechen, da es auch beim allerbesten Willen mit den höchsten bei unseren Aufnahmen verwandten Dosen nie geglückt ist und nie glücken wird, einem Gemälde durch Röntgenstrahlen irgendwelchen Schaden zuzufügen.

Herrn Professor Dr. P. Günther danke ich, daß ich im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin die Untersuchung ausführen und mich seines steten Interesses und der Hilfe seiner Mitarbeiter erfreuen durfte. Für die Überlassung mehrerer Gemälde aus dem Besitz des Kaiser Friedrich-Museums zu Berlin bin ich Herrn Professor Dr. Kümmel, dem Generaldirektor der Staatlichen Museen, zu tiefem Dank verpflichtet. [A. 39.]

- ¹¹⁾ A. Wiegel, T. M. M. 52, 3 [1936] und a. a. O.
¹²⁾ S. Götzky u. P. Günther, a. a. O.
¹³⁾ S. Götzky u. P. Günther, Z. physik. Chem. Abt. B 26, 373 [1934].
¹⁴⁾ F. Müller-Skjold, a. a. O.
¹⁵⁾ E. Rinnebach, Museumskunde, Neue Folge 8, 15 [1936]; T. M. M. 52, 55 [1936] und a. a. O.

¹⁶⁾ A. Wiegel, ebenda 52, 77 [1936].

¹⁷⁾ K. Wehlte, ebenda 52, 175 [1936].

Natriumtripolyphosphat

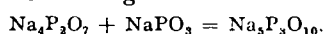
Von Dr. HANS HUBER

Chemische Werke vorm. H. & E. Albert, Wiesbaden-Biebrich

Eingeg. 19. November 1936

Beim Zusammenschmelzen von Alkaliphosphaten bis zur Erreichung einer von Konstitutionswasser freien Schmelze können sich, wie früheren Arbeiten zu entnehmen ist, die mannigfaltigsten Produkte ergeben. Da die Herstellung derartiger Schmelzen in der letzten Zeit technische Bedeutung erlangt hat¹⁾, unternahm es Verfasser, die Verhältnisse bei der Schmelze von Alkaliphosphaten, besonders Natriumphosphaten, näher zu untersuchen, wobei die Bildungsweise der bisher wenig beachteten Polyphosphate, die in ihrer Zusammensetzung zwischen den Meta- und Pyrophosphaten stehen, ermittelt wurde. Aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen über die Polyphosphate von der allgemeinen Formel $\text{Na}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ soll im folgenden über den Teil berichtet werden, der von der Bildung und den Eigenschaften des Natriumtripolyphosphats $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ handelt.

Dieses Natriumsalz der sog. Triphosphorsäure wurde zuerst von Schwarz²⁾ dargestellt, Stange³⁾ hat die Existenz bestätigt. Parravano und Calcagni⁴⁾ haben jedoch bei dem Versuch, die Anzahl und die Natur der Produkte, die bei der Vereinigung der Pyrophosphate mit den Metaphosphaten in der Schmelze entstehen, durch das Studium des Schmelzdiagramms zu bestimmen, keine Anzeichen für die Bildung des Triphosphats gefunden, das entstehen müßte nach der Gleichung



Die Arbeit ist aber unvollständig, da eine Untersuchung

¹⁾ Vgl. Brit. Pat. 378 345; Amer. Pat. 1956 515 u. a.

²⁾ F. Schwarz, Z. anorg. allg. Chem. 9, 249 [1895].

³⁾ M. Stange, ebenda 12, 444 [1896].

⁴⁾ N. Parravano u. G. Calcagni, ebenda 65, 1 [1910].

der Produkte im festen Zustand fehlt. Es sind im übrigen ebenso viele Zustandsdiagramme des binären Systems $(\text{NaPO}_3)_n - \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ möglich, wie es Modifikationen von Metaphosphaten gibt, die in der Schmelze stabil sind und nicht ineinander übergehen. P. und C. haben nur die

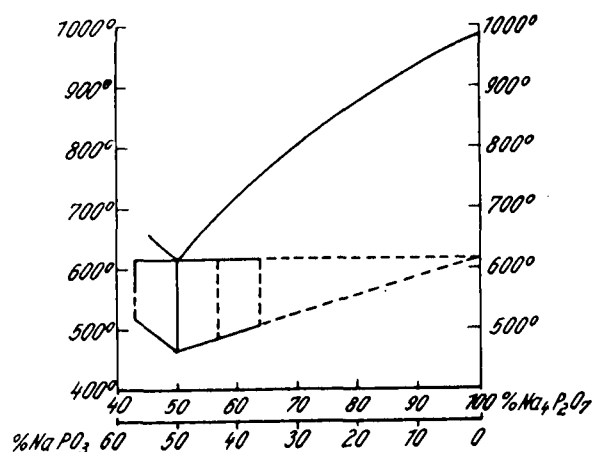


Abb. 1.

Hexametaphosphatmodifikation als die eine Komponente des Schmelzdiagramms gewählt und infolge der amorphen Beschaffenheit dieser Erstarrungsprodukte nur den Teilausschnitt reproduzieren können, in dem das neutrale Pyrophosphat primär erstarrt (Abb. 1).