

## Versuchsteil

Versuche zur Herstellung von Benzopersäure aus Wasserstoffperoxyd und Benzoesäure.

20 ml 30proz. Wasserstoffperoxyd (p. A. Merck unstabilisiert) wurden mit 1 ml konzentrierter Schwefelsäure und 5 g Benzoesäure gemischt und in einer Stöpselflasche 1 Woche bei Zimmertemp. stehengelassen; es wurde häufig umgeschüttelt. Dann wurde eine Probe entnommen und mit Kaliumpermanganat das Wasserstoffperoxyd wegtitriert; bei Zusatz von etwas Kaliumjodid war keine Jodausscheidung zu beobachten.

Herstellung von Dibenzoylperoxyd.

Es wurden 37,5 ml 4n Natronlauge (6 g NaOH) mit 47 ml 10proz. Wasserstoffperoxyd-Lösung (4,7 g  $H_2O_2$ ) gemischt, auf  $-3^\circ C$  bis  $0^\circ C$  abgekühlt und dann im Laufe von 2 h 20 g Benzoylchlorid in die kräftig gerührte Mischung getropft. Die Rohausbeute betrug 98 % (berechnet auf Benzoylchlorid). Das Produkt wurde in 98–99,5proz. Reinheit erhalten.

Herstellung kristallisierter Benzopersäure.

Zur Herstellung der reinen Benzopersäure wurden 10 g Dibenzoylperoxyd in 200 ml Toluol gelöst und unter Rühren auf  $-5^\circ C$  abgekühlt. Im Laufe von 5 min wurde dann eine vorgekühlte Lösung (ca.  $-2^\circ C$ ) von 2 g Natrium in 50 ml 96proz. Äthanol hinzugegeben. Es scheidet sich sofort das Natriumperbenzoat aus. Zu dieser Mischung wurden 200 ml Eiswasser gegeben, worin sich das Natriumperbenzoat auflöst. Die im Scheidetrichter vom Toluol getrennte wäßrige Natriumperbenzoat-Lösung wurde zweimal mit Äther gewaschen, um Reste von Toluol und Benzoesäure-äthylester zu entfernen. In die gereinigte kalte, wäßrige Lösung gibt man eine Mischung von 5 g Schwefelsäure (konz.) mit 60 g Eiswasser. Die durch die Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Benzopersäure wurde mit 60 ml Chloroform in zwei Fraktionen ausgeschüttelt. Die beiden Chloroform-Fractionen wurden vereinigt und mit Natriumsulfat getrocknet.

Zur Gewinnung der kristallisierten Benzopersäure wurde das Chloroform unter Durchsaugen eines getrockneten Luftstromes bei ca. 30 Torr und  $25-30^\circ C$  abgedampft. Das zurückbleibende Produkt war 85–90proz. an Benzopersäure. Sublimiert wurde wie schon oben beschrieben.

Eingeg. am 11. September 1952 [A 471]

## Zur Kenntnis der Phosphate VIII

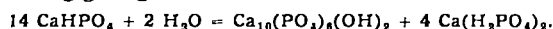
Von Dr. S. GERICHKE, Essen-Bredeney

Landwirtschaftliche Versuchsanstalt der Thomasphosphat-Erzeuger, Essen-Bredeney

Bei der Bildung von Dicalciumphosphat entsteht in einer Nebenreaktion stets Hydroxylapatit. Das Ausmaß der Hydroxylapatit-Bildung ist abhängig von der Verdünnung und der Temperatur. Reines Dicalciumphosphat kann nur unter ganz bestimmten Bedingungen erhalten werden.

Die bisherigen Untersuchungen<sup>1)</sup> an Phosphaten für Düngezwecke, in denen Hydroxylapatit und Fluorapatit als Ursache mangelhafter pflanzenphysiologischer Wirkung festgestellt wurde, lassen eine grundsätzliche Klärung über die Bildung von reinen Phosphaten als notwendig erscheinen. In erster Linie interessiert dabei Dicalciumphosphat als Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen über die Bildung von Hydroxylapatit. Im folgenden wird eine kurze Übersicht über das Verhalten von Dicalciumphosphat in wäßrigen Lösungen gegeben.

Wenn man Dicalciumphosphat in der Hitze mit Wasser behandelt, tritt Hydrolyse ein, bei der sich als Bodenkörper Hydroxylapatit bildet und Monocalciumphosphat in Lösung geht gemäß:



Diese Reaktion verläuft sehr langsam. Sie ist ferner abhängig von der Wassermenge und der Temperatur: je größer die Konzentration und je tiefer die Temperatur, desto weniger Hydroxylapatit bildet sich. Aus diesem Vorgang läßt sich ableiten, daß auch bei der Reaktion von  $HPO_4^{2-}$ - und  $Ca^{2+}$ -Ionen in wäßriger Lösung nicht reines Dicalciumphosphat entsteht, sondern daß sich daneben Hydroxylapatit bildet. Die oft genannte Gleichung



für die Entstehung von Dicalciumphosphat kann daher nicht ohne weiteres zutreffen. Dies zeigt auch folgender Versuch: 0,10 g Mol  $Na_2HPO_4$  + 0,10 g Mol  $CaCl_2$  in 1000 cm<sup>3</sup> Wasser bei Raumtemperatur ergaben einen Bodenkörper, der neben den glasig erscheinenden Kristallblättchen von Dicalciumphosphat noch amorphe Teile von schleimiger Beschaffenheit enthielt. Die Lösung reagierte sauer. Die abgetrennten kristallinen Anteile des Bodenkörpers besaßen einen Gehalt von 32,69% CaO und 41,42%  $P_2O_5$  mit einem CaO/ $P_2O_5$ -Verhältnis von 2,00 : 1. Es handelt sich also um reines Dicalciumphosphat. Der

amorphe Teil enthielt dagegen 43,86% CaO und 43,23%  $P_2O_5$  mit einem CaO/ $P_2O_5$ -Verhältnis von 2,57 : 1. Es war somit neben reinem Dicalciumphosphat noch ein Ca-reicheres Phosphat aufgetreten. Die für den Hydroxylapatit zutreffenden CaO- und  $P_2O_5$ -Gehalte sowie das CaO/ $P_2O_5$ -Verhältnis von 3,33 : 1 konnten deshalb nicht festgestellt werden, weil es nicht gelang, die amorphe Substanz vom Dicalciumphosphat vollständig zu befreien. In der Lösung wurde Monocalciumphosphat gefunden, das die saure Reaktion verursacht.

Die beschriebene Reaktion ist abhängig von den Konzentrationsverhältnissen, wie Bild 1 zeigt. Als Grundlage dienten bei dieser Versuchsreihe I und den folgenden Versuchsreihen stets 0,06 g Mol  $Na_2HPO_4$  und

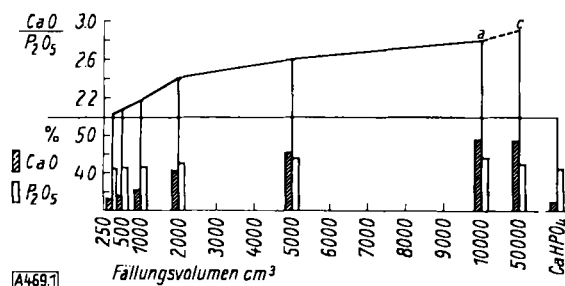
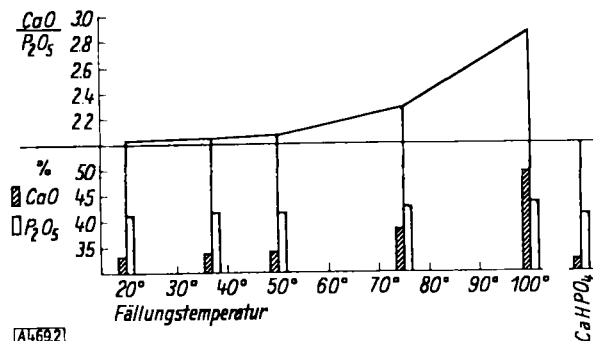


Bild 1. Reaktion von  $Na_2HPO_4$  +  $CaCl_2$  bei zunehmender Verdünnung

0,06 g Mol  $CaCl_2$ . Je verdünnter die Lösung ist, desto stärker tritt die Hydrolyse des bei der Fällung entstandenen  $CaHPO_4$  hervor; der für Dicalciumphosphat zutreffende Gehalt an CaO und  $P_2O_5$  sowie das CaO/ $P_2O_5$ -Verhältnis von 2,00 : 1 wird in keinem Fall erreicht. Es konnte beobachtet werden, daß bei Zunahme der Verdünnung der kristalline Anteil im Bodenkörper zurückblieb, während die amorphe Substanz zunahm. Gleichzeitig damit stieg der CaO-Gehalt des Niederschlages. Die Hydrolyse des Dicalciumphosphates nahm also zu, und es bildete sich ein Ca-reicherer Bodenkörper, während gleichzeitig in der Lösung Monocalciumphosphat auftrat.

<sup>1)</sup> Zur Kenntnis der Phosphate I–VII, diese Ztschr. 1943–1952; Teil VII vgl. diese Ztschr. 64, 164 [1952].

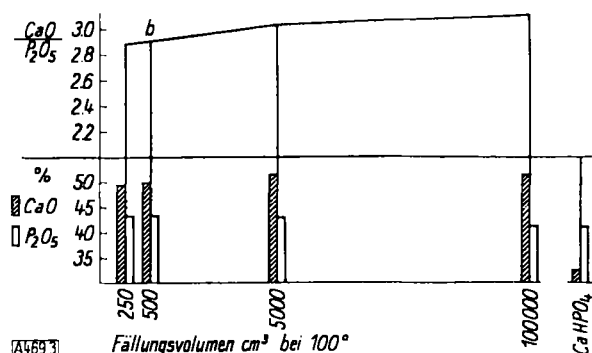
Wie erwähnt, wird die Hydrolyse des Dicalciumphosphates durch erhöhte Temperatur beschleunigt. Dies zeigt die Versuchsreihe II, bei der in einem gleichbleibenden Volumen von 250 cm<sup>3</sup> die Reaktion bei steigenden Temperaturen vorgenommen wurde (Bild 2). Bei der relativ hohen Konzentration ist zunächst der Einfluß der



A4692  
Bild 2  
Reaktion von Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + CaCl<sub>2</sub> bei steigender Temperatur

Temperatur nur gering. Er nimmt dann aber stark zu, so daß bei der Fällung in der Siedehitze ein Bodenkörper mit einem CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Verhältnis von 2,88 : 1 entsteht. In keinem Fall ist reines Dicalciumphosphat vorhanden; der Anteil an CaHPO<sub>4</sub> im Bodenkörper wird um so geringer, je höher die Fällungs-Temperatur ist.

Sowohl das Fällungsvolumen als auch die Temperatur sind also für das Ausmaß der Hydrolyse des Dicalciumphosphates maßgebend. Werden beide Einflüsse kombiniert, so ist eine weitere Zunahme der Hydrolyse zu erwarten. Versuchsreihe III (Bild 3) bestätigt dies. Bei Siedehitze und sehr starker Verdünnung (100000) besteht



A4693  
Bild 3  
Reaktion von Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + CaCl<sub>2</sub> bei zunehmender Verdünnung und hoher Temperatur

der Bodenkörper aus sehr Ca-reichen Phosphaten mit einem CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Verhältnis von 3,11 : 1, das sich damit schon dem Verhältnis des Hydroxylapatits von 3,33 : 1 nähert. Stets nahm mit Erweiterung des CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Verhältnisses im Bodenkörper der Gehalt der Lösung an Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zu.

Das Ergebnis der drei Versuchsreihen ist danach:

1) Bei der Reaktion zwischen Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + CaCl<sub>2</sub> bildet sich kein reines CaHPO<sub>4</sub>, es ist außerdem noch ein Ca-reicheres Phosphat zugegen. Die Lösung reagiert sauer infolge Gegenwart von Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

2. Je größer das Fällungsvolumen bei Raumtemperatur ist, desto höher wird der Anteil an Ca-reichen Phosphaten (Hydroxylapatit).

3) Mit steigender Temperatur nimmt die Bildung von Hydroxylapatit zu.

4) Bei Siedehitze und zunehmender Verdünnung sinkt der Anteil an CaHPO<sub>4</sub> im Bodenkörper.

5) Es wird in der Lösung um so mehr Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> gebildet, je höher der Anteil an Ca-reichen Phosphaten im Bodenkörper ist.

Es entsteht somit immer ein Gemisch von Dicalciumphosphat und Hydroxylapatit. Der Anteil dieser beiden Phosphate im Bodenkörper unter den verschiedenen Verhältnissen läßt sich nach den Bildern 1 bis 3 berechnen.

Chemisch ist der Nachweis einer Mischung dieser Phosphate unmöglich, jedoch kann als sicher gelten, daß Dicalciumphosphat zugegen ist, und zwar auch bei den Bodenkörpern, die in großer Verdünnung und bei hoher Temperatur entstanden sind, da das CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Verhältnis unter 3,33 : 1 liegt. Röntgenuntersuchungen der Präparate ließen aber die Anwesenheit von Hydroxylapatit erkennen. Bild 4 und 5 zeigen Aufnahmen einiger unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Ausfällungen (in Bild 1 und 3 mit

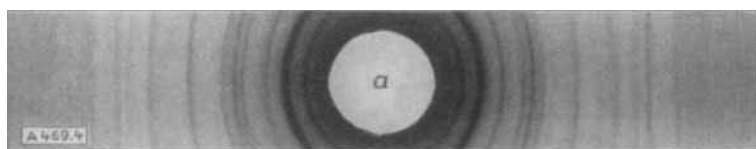


Bild 4  
Röntgenaufnahme der Phosphat-Fällung in 10000 cm<sup>3</sup> bei Raumtemperatur (a). CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 2,81 : 1

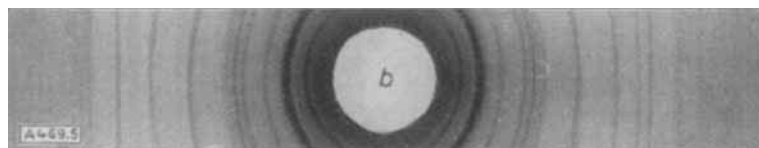


Bild 5  
Röntgenaufnahme der Phosphat-Fällung in 500 cm<sup>3</sup> bei 100° (b). CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 2,91 : 1

a, b bezeichnet). Die Linien sind z.T. etwas unscharf wegen der Kleinheit der Apatit-Kristalle.

Außerdem wurde das Präparat c (Bild 1), das bei Raumtemperatur unter starker Verdünnung erhalten wurde, im Elektronenmikroskop untersucht. Die Bilder 6 bis 8 zeigen Hydroxylapatit-Kristalle neben Dicalciumphosphat.



Bild 6  
Dicalciumphosphat (elektronenoptisch 30000 : 1, vergrößert auf 50000 : 1)

Bild 6 gibt in der Hauptsache Dicalciumphosphat, Bild 7 Hydroxylapatit neben den großen Tafeln von Dicalciumphosphat und schließlich Bild 8 die reinen Kristalle von Hydroxylapatit wieder.

Somit konnte die Bildung von Hydroxylapatit bei der Fällung von Dicalciumphosphat eindeutig bestätigt werden.

Überall dort, wo bei der Herstellung von Dicalciumphosphat unter den beschriebenen Bedingungen ein weiteres Verhältnis von  $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$  als 2,00:1 festgestellt



Bild 7  
Dicalciumphosphat und Hydroxylapatit (elektronenoptisch 30000:1, vergrößert auf 50000:1)

wird, wird Hydroxylapatit auftreten. Der Anteil am gesamten Bodenkörper wird je nach der Art der Fällung (Verdünnung, Temperatur) wechseln. Reines Dicalciumphosphat wurde in keinem Fall erhalten, und es ist daher auch verständlich, daß bei der Herstellung von „Dicalciumphosphat, chem. rein“ in der Chemikalienpraxis keineswegs reines Dicalciumphosphat gewonnen wird. So enthielt ein derartiges im Handel befindliches Präparat 34,20%  $\text{CaO}$  und 41,14%  $\text{P}_2\text{O}_5$  mit einem Verhältnis von 2,11:1. Auch hier ist also eine „Verunreinigung“ mit Hydroxylapatit vorhanden.

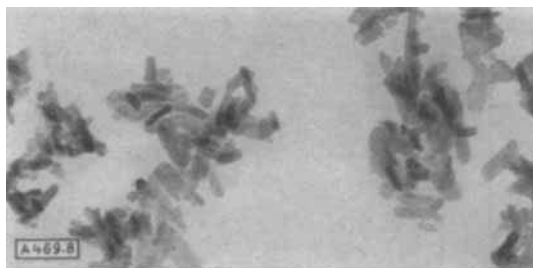


Bild 8  
Hydroxylapatit (elektronenoptisch 30000:1, vergrößert auf 50000:1)

Ist es überhaupt möglich, reines Dicalciumphosphat herzustellen? Unsere Untersuchungen ergaben, daß bei der Reaktion von  $\text{HPO}_4^{2-}$ -Ionen mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen als  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  in der Kälte (Raumtemperatur) auch bei großen Fällungsvolumen nur Dicalciumphosphat entsteht

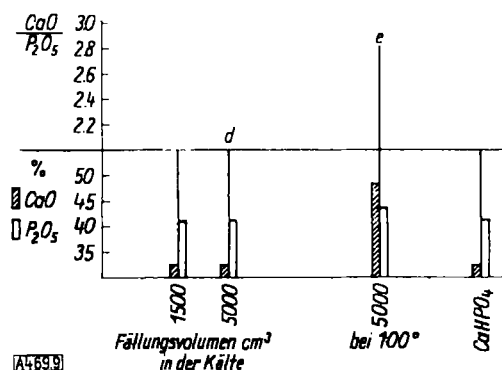


Bild 9  
Reaktion von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  +  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  bei verschiedenen Bedingungen

(Bild 9d), daß dagegen bei Siedehitze die Hydrolyse eintritt und sich wiederum ein Gemisch von Dicalciumphosphat und Hydroxylapatit bildet (Bild 9e). Die elektronenoptische Untersuchung der Fällung d (Bild 10) zeigt die reinen Kristalle von Dicalciumphosphat frei von Verunreinigungen durch Hydroxylapatit. Die Röntgenaufnahme

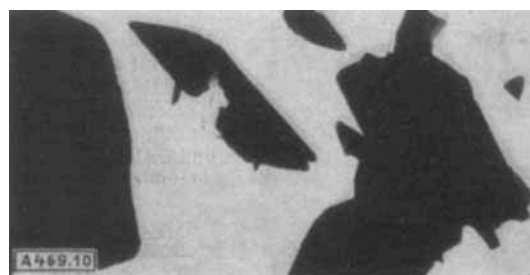


Bild 10  
Reines Dicalciumphosphat (elektronenoptisch 1130:1)



Bild 11  
Röntgenaufnahme der Phosphat-Fällung in 5000  $\text{cm}^3$  bei 100° C.  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 2,81:1$

von e (Bild 11) bringt den Nachweis der Bildung von Hydroxylapatit auch unter diesen Verhältnissen bei Siedehitze. Reines Dicalciumphosphat entsteht danach nur, wenn  $\text{HPO}_4^{2-}$ -Ionen mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen als  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  zur Reaktion gebracht werden, und zwar in praktisch beliebiger Verdünnung, jedoch nur in der Kälte (Raumtemperatur).

### Zusammenfassung

Untersuchungen über die bei der Bildung von Dicalciumphosphat auftretende Hydrolyse haben ergeben, daß bei der Reaktion von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{CaCl}_2$  reines Dicalciumphosphat nicht entsteht. Das Fällungsprodukt enthält je nach Fällungsvolumen und Temperatur mehr oder weniger große Anteile von Ca-reicheren Phosphaten. Das  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ -Verhältnis des Dicalciumphosphates von 2,00:1 wird niemals erreicht. Je höher der Anteil der Ca-reicheren Phosphate im Bodenkörper ist, desto mehr Monocalciumphosphat tritt in der Lösung auf. Die chemische Untersuchung der ausgefällten Phosphate deutet auf eine Mischung von Dicalciumphosphat und Hydroxylapatit hin. Durch Röntgenuntersuchungen und Aufnahmen mit dem Elektronenmikroskop konnte der Nachweis von Hydroxylapatit erbracht werden. Reines Dicalciumphosphat entsteht nur, wenn  $\text{HPO}_4^{2-}$ -Ionen mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen als Monocalciumphosphat in der Kälte bei praktisch beliebiger Verdünnung reagieren. In der Hitze entsteht neben Dicalciumphosphat auch unter diesen Bedingungen Hydroxylapatit.

Dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, und insbesondere Herrn Dr. Trömel sind wir für die Anfertigung der Aufnahmen zu großem Dank verpflichtet.

Eingeg. am 4. Oktober 1952 [A 469]