

abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausb. 10 g. Da z. Tl. noch das Ammoniumsalz vorlag, wurde das Produkt in 250 ccm Wasser gelöst; es wurden 5 ccm konz. Salzsäure zugegeben, sodann unter Rühren in dünnem Strahl 500 ccm absol. Alkohol. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Ausb. 7.5 g = 49.9% d. Theorie. Die Substanz wurde bei 56°/2 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

2.895 mg Sbst.: 0.315 N (22°, 741 mm). — 0.1559 g Sbst.: 15.11 γ P/ccm (colorimetrisch nach T. Teorell).

$C_{30}H_{49}N_{12}O_{28}P_4$ (1257). Ber. N 13.36, P 9.86, N:P 1.35.

Gef. „ 12.28, „ 9.69, „ 1.26.

Titration. 0.3791 g Sbst.: 12.75 ccm n_{10} -NaOH = 4.23 Äquiv., unter Berücksichtigung des Reinheitsgrades (N- und P-Wert) = 4.4 Äquiv.

Analog dem vorstehend beschriebenen Ansatz wurde ein 2. Ansatz durchgeführt mit dem Unterschied, daß anstatt 36 g Natriumnitrit 43 g Natriumacetat und statt 36 ccm Eisessig nur 9 ccm Eisessig verwendet wurden. Ausb. 7.2 g = 48% d. Theorie.

50. Werner Rathje: Zur Kenntnis der Phosphate, II. Mitteil.*): Die neutralen und basischen Phosphate der Erdalkalimetalle.

[Aus d. Institut für Pflanzenernährungslehre u. Bodenbiologie d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 27. Januar 1941.)

In zahlreichen Literaturstellen werden den tertiären Phosphaten der Erdalkalimetalle die verschiedenartigsten Formeln zugesprochen, die zwischen der Bruttozusammensetzung $2\frac{1}{2}MeO \cdot P_2O_5$ bis $4MeO \cdot P_2O_5$ schwanken, und es ist (außer bei Calcium) bisher nicht geklärt, ob Verbindungen der einfachsten möglichen Formel $Me_3(PO_4)_2$ oder anderer Zusammensetzung, z. B. des Hydroxylapatits $3Me_3(PO_4)_2 \cdot Me(OH)_2$, vorkommen. Der Grund für die Unklarheiten über diese einfachen anorganischen Salze ist wohl darin zu suchen, daß aus wäßriger Lösung je nach Temperatur, Säuregrad und Schnelligkeit der Fällung leicht andere Stoffe und Lösungsbegleiter mitgerissen werden, so daß keine einheitlichen Produkte entstehen. Weiterhin bereitet eine genügend genaue quantitative Analyse, die zur Sicherstellung einer bestimmten Formel dienen könnte, oft große Schwierigkeiten. Nachdem in einer früheren Veröffentlichung*) Versuche zur Reindarstellung des Calciumhydroxylapatits beschrieben worden sind, soll in vorliegender Arbeit untersucht werden, ob neutrale oder basische Erdalkaliphosphate bei Gegenwart von Wasser existenzfähig sind. Mit Hilfe eines „Verfahrens der acidimetrischen Ausfällung“ konnten die Schwierigkeiten der Reindarstellung und der quantitativen Analyse in einfacher Weise behoben werden.

Aus der großen Zahl der Veröffentlichungen über tertiäre Erdalkaliphosphate seien nur einige bemerkenswerte Arbeiten erwähnt.

Magnesiumphosphat: R. Klement¹⁾ beschreibt, daß er durch Hydrolyse von sekundärem Magnesiumphosphat mit Tyrode-Lösung bei 37° Trimagnesiumphosphat, $Mg_3(PO_4)_2$, mit Wasser „Hydroxylbobbierit“, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot \frac{1}{3}Mg(OH)_2$ und mit 0.01-n. Natronlauge ein basisches Magnesiumphosphat, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot Mg(OH)_2 + 9H_2O$, erhalten habe.

*) I. Mitteil.: Bodenkunde u. Pflanzenernähr. **12**, 121 [1938].

1) Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **228**, 232 [1936].

Calciumphosphat: Schon von O. Förster²⁾ wurde im Jahre 1892 und von H. Basset³⁾ im Jahre 1908 eine Verbindung $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$, dargestellt, die „Hydroxylapatit“ bzw. „Hydroxyapatit“ genannt wurde. Demgegenüber wollen H. Danneel und K. W. Fröhlich⁴⁾ festgestellt haben, daß unter Einhaltung besonderer Bedingungen die Ausfällung von Tricalciumphosphat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, aus wäßriger Lösung möglich ist. Durch A. Schleede, W. Schmidt und H. Kindt⁵⁾ wurde erstmalig sichergestellt, daß alle Calciumphosphate durch genügend lange Behandlung mit Wasser zu Calciumhydroxylapatit hydrolysiert werden, und daß ein „Tricalciumphosphat“ der Formel $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ bei Gegenwart von Wasser nicht existenzfähig ist. Von G. Trömel⁶⁾ wurde auf röntgenographischem Wege die Existenz von Calciumhydroxylapatit nachgewiesen, der durch Glühen von basischen Phosphaten im feuchten Luftstrom erhalten wurde.

Strontiumphosphat: Eine Verbindung Strontiumhydroxylapatit, $3\text{Sr}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Sr}(\text{OH})_2$, wurde in verunreinigter Form von R. Klement⁷⁾ dargestellt durch Hydrolyse von sekundärem Strontiumphosphat mit Phosphatpuffer-Lösung ($\text{pH} 11.7$) bei 40° innerhalb 4 Wochen oder mit $n/10$ -NaOH bei 20° innerhalb 2 Wochen.

Bariumphosphat: R. Klement und P. Dihn⁸⁾ berichten, daß beim Behandeln von sekundärem Bariumphosphat mit $0.01\text{-}n$ NaOH bei 40° nach 10 Wochen und mit $2.5\text{-}n$ NaOH bei 90° nach 10 Tagen tertiäres Bariumphosphat, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, entsteht, während beim Eintropfen von Bariumchlorid-Lösung in alkalische Natriumphosphat-Lösung bei 100° Bariumhydroxylapatit, $3\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ba}(\text{OH})_2$, gebildet wird.

1. Über die „acidimetrische Ausfällung“.

Zur Untersuchung der formelmäßigen Zusammensetzung der Erdalkaliphosphate wurde ein „Verfahren der acidimetrischen Ausfällung“ benutzt, dessen Grundzüge im folgenden beschrieben sind.

Wird zu der neutral reagierenden Lösung eines Salze MeX einer starken Base und einer starken Säure eine schwache Säure HY zugefügt, deren Anion Y' mit dem Kation Me' des Salzes eine schwerlösliche Verbindung MeY bildet, so findet folgende Reaktion statt:



Das Entstehen von starker Säure HX bei dieser Reaktion führt zu einem Gleichgewicht, dessen Lage von der Dissoziation von HX und HY und der Schwerlöslichkeit von MeY abhängig ist. Eine Verschiebung des Gleichgewichts von links nach rechts ist möglich, wenn die freiwerdende starke Säure in dem Maße, wie sie entsteht, neutralisiert wird. Im Versuch kann dieses dadurch geschehen, daß zu der neutral reagierenden Lösung von MeX die schwache Säure HY zugetropft und gleichzeitig durch Zugabe von Natronlauge die

²⁾ Ztschr. angew. Chem. **5**, 13 [1892].

³⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **59**, 1 [1908].

⁴⁾ Ztschr. Elektrochem. **36**, 302 [1930].

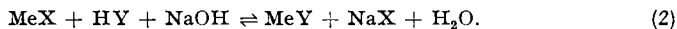
⁵⁾ Ztschr. Elektrochem. **38**, 633 [1932].

⁶⁾ Ztschr. physik. Chem. [A] **158**, 422 [1932].

⁷⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **242**, 215 [1939].

⁸⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **240**, 31 [1938].

Reaktion der Lösung, z. B. gegen einen Indicator, dauernd konstant und neutral gehalten wird:



Je mehr HX und je weniger HY dissoziiert ist, und je schwerlöslicher MeY ist, um so vollständiger verläuft die Reaktion von links nach rechts, und um so schärfer ist der Umschlag des Indicators. Bei günstigen Bedingungen, wenn die schwache Säure als puffernde Substanz nahezu vollständig in den Niederschlag gelangt, kann dieser fast ebenso scharf sein wie bei der Titration einer starken Säure.

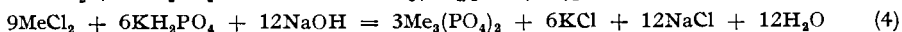
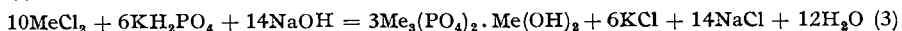
Beim Entstehen einer definierten Verbindung MeY ist die verbrauchte Menge Natronlauge ein Maß der angewandten Menge schwacher Säure, und es ist daher eine Titration der schwachen Säure mit scharfem Indicatorumschlag möglich. Beim Entstehen von Niederschlägen unbekannter Zusammensetzung kann das Mengenverhältnis Natronlauge/schwache Säure eine Klärung ihrer Zusammensetzung ermöglichen. Die letztgenannte Anwendungsart kann zur Untersuchung der Zusammensetzung und zur Reindarstellung von Salzen schwacher Säuren benutzt werden. Das titrierte Mengenverhältnis Natronlauge/schwache Säure, das leicht, z. B. an Büretten, abgelesen werden kann, gibt sofort die Bruttozusammensetzung des ausgefallenen Niederschlages an, so daß die oft schwierige und mit Ungenauigkeiten behaftete quantitative Analyse erspart wird.

Im folgenden wird eine auf diese Weise durchgeführte Untersuchung über die Darstellung und Zusammensetzung der Phosphate der Erdalkalien beschrieben.

2. Ausfällung der Erdalkaliphosphate.

a) Untersuchungsmethodik.

Im Sinne der Arbeiten von A. Schleede, W. Schmidt und H. Kindt⁵⁾ sowie von R. Klement¹⁾⁷⁾⁸⁾ sind die Bedingungen für eine durchgreifende Hydrolyse bei Anwendung der acidimetrischen Ausfällung weitgehend erfüllt, wenn Erdalkalisalz- und Monokaliumphosphat-Lösung in eine große Menge siedendes Wasser gegeben werden, und die Reaktion durch Zutropfen von Natronlauge gegen einen Indicator ständig neutral gehalten wird. Gegenüber der Behandlung von bereits ausgefallten Phosphaten mit Wasser hat diese Möglichkeit der Darstellung den Vorzug, daß die verzögernde Wirkung der Korngröße wegfällt. Wie aus folgenden Gleichungen hervorgeht, wird bei Verwendung von Monokaliumphosphat-Lösung⁹⁾ zur Bildung von Triphosphat $\frac{1}{7}$ weniger Natronlauge verbraucht, als zur Entstehung von Hydroxylapatit.



Der Natronlaugeverbrauch ist also ein Kennzeichen für die Entstehung und die Reinheit von definierten Phosphaten.

Um die Hydrolyse möglichst durchgreifend zu gestalten, wird die Ausfällung der Erdalkaliphosphate aus „äußerster Verdünnung“ vorgenommen¹⁰⁾, so daß Calcium- und Phosphat-Ionen in jedem Augenblick während des Aus-

⁹⁾ Monokaliumphosphat kann durch Umkrystallisieren mit Methylalkohol von Dikaliumphosphat und Phosphorsäure befreit werden (Sch. R. Zinzadze, Ztschr. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde [A] 16, 136 [1936]).

¹⁰⁾ Hierdurch wurde außerdem erreicht, daß die Niederschläge sich gut filtrierbar abschieden.

fällungs-Vorgangs in einem Mengenverhältnis vorliegen, das ungefähr dem eines ausfallenden Triphosphats oder Hydroxylapatits entspricht, und die Konzentration an diesen Ionen immer möglichst gering ist. Hierzu müssen in dem Maße, wie der Niederschlag ausfällt, weitere Erdalkali- und Phosphat-Ionen im richtigen Mengenverhältnis durch Eintropfen von Lösungen nachgeliefert werden.

Zur bequemen Dosierung der Lösungen während der Ausfällung wurden die Erdalkalisalz-, Monokaliumphosphat- und Natronlauge-Lösung in derartigen Konzentrationen hergestellt, daß die in gleichen Volumina enthaltenen Stoffmengen stöchiometrisch nach Gleichung (3) zu Hydroxylapatiten reagieren konnten.

Die Herstellung der Erdalkalisalz-Lösungen¹¹⁾ geschah durch Lösen von 14.5 g Magnesiumchlorid, $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, 16.9 g Calciumnitrat¹²⁾, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, 20.2 g Strontiumnitrat, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ bzw. 17.5 g Bariumchlorid, $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ auf 1 l kohlensäurefreies Wasser. Durch Zusatz von einigen Tropfen stark verd. Natronlauge oder Salzsäure wurde gegebenenfalls die Reaktion auf den Neutralpunkt eingestellt. Die Monokaliumphosphat-Lösung wurde durch Lösen von 5.84 g Monokaliumphosphat, (KH_2PO_4) nach Sörensen für Enzymstudien), das nach Sch. R. Zinzadze¹³⁾ durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol frei von Dikaliumphosphat und Phosphorsäure erhalten wurde, in 1 l kohlendioxidfreiem Wasser hergestellt. Die Konzentration der benutzten kohlendioxidfreien Natronlauge war n_{10} .

Die drei Lösungen wurden in Büretten gefüllt und in siedendes Wasser tropfen gelassen, das mit einer Messerspitze festen Indicators (Bromthymolblau, Methylrot oder Phenolphthalein) versetzt war. Hierbei wurde darauf geachtet, daß die Erdalkalisalz- und die Monophosphat-Lösung mit gleicher Geschwindigkeit aus den Büretten austropften (so daß Erdalkali- und Phosphat-Ionen ständig im gleichen Mengenverhältnis wie im Apatit vorhanden waren). Die Natronlauge wurde in dem Maße zugesetzt, daß die Reaktion des siedenden Wassers dauernd in der Nähe des Umschlagpunktes des Indicators lag.

Die Menge des siedenden Wassers betrug, um möglichst eine äußerste Verdünnung aufrecht zu erhalten, bei der Ausfällung von Calcium-, Strontium- und Bariumphosphat 500 ccm. Zur Ausfällung des relativ leichter löslichen Magnesiumphosphats¹⁴⁾ wurden nur 50 ccm vorgelegt, die nach Beendigung der Ausfällung auf etwa 10 ccm eingedampft wurden. Hierdurch wurden die gelösten, puffernden Phosphat-Ionen niedergeschlagen.

b) Ausfällung der Erdalkaliphosphate unter Anwendung von Monokaliumphosphat.

Nach Zugabe von 2 bis 3 ccm der Lösungen entstand eine Trübung unter gleichzeitigem Auftreten einer sauren Reaktion, die mit Natronlauge neutralisiert wurde. Im weiteren Verlauf der Ausfällung wurde die Monophosphat- und die Erdalkalisalz-Lösung in kleinen Mengen von je etwa $\frac{1}{2}$ ccm zugegeben, wobei es von Wichtigkeit war, daß vor jeder neuen Zugabe abgewartet wurde, bis nach erfolgter Neutralisation kein automatisches Sauerwerden mehr

¹¹⁾ Wie Versuche ergaben, war die durch Abwiegen der analysenreinen Salze hergestellte Konzentration genügend genau.

¹²⁾ Calciumnitrat ist weniger hygroskopisch als Calciumchlorid.

¹³⁾ Ztschr. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde [A] 16, 136 [1930].

¹⁴⁾ Untersuchungen über die Löslichkeitsgleichgewichte der Erdalkaliphosphate werden später (VI. Mittel.) veröffentlicht.

stattfand, und die Reaktion konstant geworden und neutralisiert worden war. Nach Beendigung der Ausfällung wurde, um mit Sicherheit alles gelöste Phosphat in den Niederschlag zu bringen, ein Überschuß von einigen Kubikzentimetern Erdalkalisalz zugesetzt und unter Neutralhaltung mit Natronlauge weiter zum Sieden erhitzt.

Das beobachtete automatische Sauerwerden nach erfolgter Neutralisation wird in einer später zu veröffentlichenden Arbeit¹⁵⁾ durch die geringe Krystallisationsgeschwindigkeit der neutralen und basischen Erdalkaliphosphate erklärt. Die gelösten $\text{H}_2\text{PO}_4'$ - und HPO_4'' -Ionen werden hiernach langsam zu festen PO_4''' -Ionen unter Freiwerden von Wasserstoff-Ionen niedergeschlagen. Besonders ausgeprägt war dieses langsame Sauerwerden bei der Ausfällung von Strontiumphosphat, bei der Entstehung von Barium-, Calcium- und Magnesiumphosphat trat es in abnehmendem Maße auf. Es mußte dementsprechend lange (beim Strontiumphosphat etwa 1 Min.) gewartet werden, bis eine neue Menge von $\frac{1}{2}$ ccm der Lösungen zugegeben werden konnte. Wird diese Vorschrift nicht beachtet und wird mit der Zugabe neuer Lösung nicht gewartet, bis die Reaktion konstant geworden ist, so wird, wie aus weiteren Versuchen hervorging, ein unscharfer Indicatorumschlag (wegen der höheren Konzentration an gelöstem, pufferndem Phosphat) beobachtet, und ein zu niedriger Natronlauge-Verbrauch gefunden, der auf das Mitreißen von Diphosphat zurückzuführen ist.

Die erhaltenen Versuchsergebnisse sind in folgender Tafel zusammengestellt:

Tafel 1.

Angewandte ccm KH_2PO_4 - Lösung	Zur Neutralisation verbr. ccm Natronlauge			Indicator (Umschlagsgebiet bei 100°)
	1. Magnesium.			
49.0	41.8	41.7	42.1	Bromthymolblau (pH 6.2—7.8)
49.0	41.6	41.2	41.5	Methylrot (pH 4.0—6.0)
49.0	42.1	41.8	41.8	Phenolphthalein (pH 8.0—9.2)
	2. Barium.			
49.0	41.7	41.6	41.2	Bromthymolblau
49.0	41.0	41.2	41.2	Methylrot
49.0	41.5	41.9	41.8	Phenolphthalein
	3. Calcium.			
49.0	48.8	48.9	48.3	Bromthymolblau
49.0	48.2	48.5	48.1	Methylrot
49.0	49.0	49.1	48.7	Phenolphthalein
	4. Strontium.			
49.0	48.7	48.7	48.3	Bromthymolblau
49.0	48.1	47.8	48.0	Methylrot
49.0	49.0	49.1	48.4	Phenolphthalein

Aus der Tafel geht hervor:

1. Zur Ausfällung von Magnesium- und Bariumphosphat wurde fast genau $\frac{1}{7}$ weniger Natronlauge verbraucht als zur Ausfällung von Calcium- und Strontiumphosphat. Es sind daher die Triphosphate $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ und

¹⁵⁾ V. Mitteil.

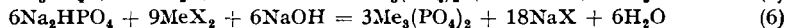
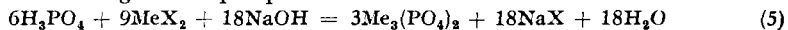
$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ und die Hydroxylapatite $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ und $3\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Sr}(\text{OH})_2$ entstanden¹⁶⁾. Die gute Übereinstimmung des gefundenen und des theoretisch notwendigen Natronlauge-Verbrauchs ist ein Kennzeichen für die Reinheit der entstandenen tertiären Phosphate.

2. Die Wahl des Indicators ist fast ohne Einfluß auf das Versuchsergebnis¹⁷⁾.

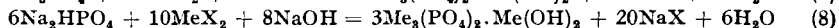
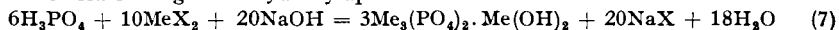
c) Ausfällung der Erdalkaliphosphate unter Anwendung von Phosphorsäure und Dinatriumphosphat.

Eine Prüfung der Zusammensetzung der Erdalkaliphosphate konnte dadurch vorgenommen werden, daß zu ihrer Ausfällung nicht nur Monokaliumphosphat-Lösung, sondern auch Lösungen von freier Phosphorsäure und Dinatriumphosphat verwendet wurden. Nach folgenden Gleichungen müssen hierbei verschiedene Mengen Natronlauge zur Neutralisation verbraucht werden:

1. Zur Ausfällung von Triphosphat:



2. Zur Ausfällung von Hydroxylapatit:



Aus den Gleichungen geht hervor, daß zur Entstehung von Triphosphat bei Verwendung von freier Phosphorsäure $\frac{1}{10}$ weniger Natronlauge, bei Verwendung von Dinatriumphosphat $\frac{1}{4}$ weniger Natronlauge als zur Entstehung von Hydroxylapatit verbraucht wird.

Tafel 2.

Erdalkalisalzlösungen (g je Liter)	An- gewendete ccm	Zur Neutralisation verbr. ccm Natronlauge			Theoret. Natronlauge- Verbrauch für Hydroxyl- apatit	Tri- phosphat
a) H_3PO_4 (15.0 g 20-proz. Phosphorsäure/l)						
12.1 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	40.0	40.8	40.7	40.3	$40.5 - \frac{40.5}{10}$	= 36.4
14.2 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	40.0	40.6	40.1	40.2		
10.3 g $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \dots$	40.0	36.4	36.8	37.0		
12.5 g $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \dots$	40.0	36.9	36.4	36.1		
b) Na_2HPO_4 (13.4 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}/\text{l}$)						
29.6 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	40.0	39.6	39.4	39.9	$39.5 - \frac{39.5}{4}$	= 29.6
35.2 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	40.0	39.2	39.0	39.0		
25.4 g $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \dots$	40.0	29.4	29.9	29.5		
30.6 g $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \dots$	40.0	30.2	29.1	30.7		

¹⁶⁾ Ob die von R. Klement (a. a. O.) beschriebenen Erdalkaliphosphate Hydroxylbobbierit und Bariumhydroxylapatit bei Gegenwart von Wasser existenzfähig sind, bedarf der Untersuchung.

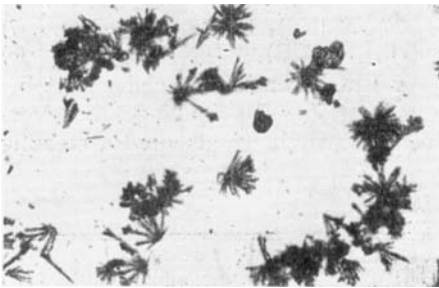
¹⁷⁾ Es empfiehlt sich, um das langsame automatische Sauerwerden abzukürzen, mit Bromthymolblau zu arbeiten und den Umschlag auf Grünblau (schwach alkalisch) zu halten.

Die diesbezüglichen acidimetrischen Ausfällungen wurden unter den oben beschriebenen Bedingungen (äußerste Verdünnung, langsame Fällungsgeschwindigkeit) durchgeführt. Die verwendeten Lösungen hatten wieder eine derartige Konzentration (siehe Tafel 2), daß die in gleichen Volumina enthaltenden Substanzmengen nach den Gleichungen 7 und 8 zu Hydroxylapatit reagieren konnten. Die Tafel 2 zeigt die erhaltenen Versuchsergebnisse.

Aus ihr geht hervor, daß zur Bildung von Trimagnesium- und Tribariumphosphat einerseits und von Calcium- und Strontiumhydroxylapatit andererseits die nach den Gleichungen (5) bis (8) theoretisch erforderliche Differenz im Natronlaugeverbrauch in jedem Fall bei den Versuchen fast genau gefunden wurde. Hierdurch wird die Entstehung von Trimagnesium- und Tribariumphosphat sowie von Calcium- und Strontiumhydroxylapatit bestätigt.

d) Züchtung von großen Krystallen.

Durch sehr langsame Ausfällung von Calciumhydroxylapatit aus äußerster Verdünnung bei Siedetemperatur konnten größere Krystalle erhalten werden.



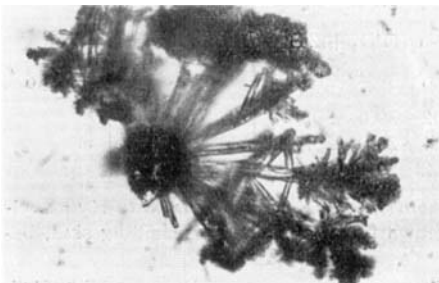
Abbild. 1.
Calciumhydroxylapatit (50-fach vergrößert).

Hierzu wurden 2 l Wasser (mit Hilfe einer elektrischen Heizplatte) eine Woche unter Ersatz des verdampfenden Wassers auf etwa 95° erwärmt und jeden Tag je 5 Tropfen der oben (2b) benutzten Calciumnitrat- und Monokaliumphosphat-Lösung zugefügt. Mit Hilfe einiger Tropfen Natronlauge wurde die Reaktion gegen zugesetztes Bromthymolblau neutral gehalten, und etwas ausgefällter Hydroxylapatit zur Impfung zugesetzt. Nach 4 Tagen begannen sich einige mit bloßem Auge gerade sichtbare Krystalle abzuscheiden,

die in weiteren 3 Tagen etwas größer wurden. Abbild. 1 zeigt sie in 50-facher und Abbild. 2 in 500-facher Vergrößerung. Man erkennt die hexagonalen Apatit-Nadeln sowie die auch für natürliche Apatite charakteristische strahlenförmige Aneinanderlagerung der Krystalle (Drusen-Bildung).

Zusammenfassung.

1. Zur Untersuchung der Zusammensetzung und der Darstellungsbedingungen der tertiären Phosphate der Erdalkalimetalle wurde ein Verfahren der „acidimetrischen Ausfällung“ benutzt, das auf folgendem Grundgedanken beruht: Die beim tropfenweisen Zusammengeben von Phosphorsäure (bzw. saurer Phosphatlösung) und Erdalkalisalz-Lösung unter Ausfällung eines Erdalkaliphosphates entstehende freie Säure wird durch Natronlauge gegen einen Indicator neutralisiert. Aus dem Mengenverhältnis der an-



Abbild. 2.
Calciumhydroxylapatit (500-fach vergrößert).

gewandten Phosphorsäure und der zur Neutralisation verbrauchten Natronlauge kann die Zusammensetzung des ausgefällten Niederschlags ersehen werden. Das Verfahren der „acidimetrischen Ausfällung“ ist nicht auf Erdalkaliphosphate beschränkt, sondern kann zur Untersuchung der schwerlöslichen Salze schwacher Säuren allgemein benutzt werden.

2. Die tertiären Erdalkaliphosphate wurden mit Hilfe dieses Verfahrens unter den Bedingungen einer durchgreifenden Hydrolyse bei „äußerster Verdünnung“ und bei Siedetemperatur ausgefällt. Hierbei mußte, um ein Mitreißen der Diphosphate zu vermeiden, eine langsame Ausfällungs-Geschwindigkeit eingehalten werden. Es wurde gefunden, daß Magnesium- und Bariumphosphat als Triphosphate, $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_3$, Calcium- und Strontiumphosphat als Hydroxylapatite, $3\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Me}(\text{OH})_2$ ausgefallen waren.

51. Friedrich Giesecke und Werner Rathje: Zur Kenntnis der Phosphate, III. Mittell.*): Hydroxyl-Fluor-apatit, das Mineral der Rohphosphate.

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

(Eingegangen am 27. Januar 1941.)

Trotz der großen Bedeutung, welche die Rohphosphate als Ausgangsprodukte für die Versorgung der Landwirtschaft und Industrie mit Phosphorsäure haben, ist die Kenntnis der sie bildenden Mineralien noch lückenhaft. Die sekundäre Entstehung der Phosphat-Lagerstätten hat zur Voraussetzung, daß die in ihnen enthaltenen Mineralien bei Gegenwart von Wasser existenzfähig sind. Die Literatur unterscheidet zwischen Hydroxyl-, Fluor-, Chlor-, Brom-, Carbonat- und Sulfatapatit, wobei in der allgemeinen Formel der Apatite $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}_2$ die Gruppe X_2 durch $(\text{OH})_2$, F_2 , Cl_2 , Br_2 , J_2 , CO_3 und SO_4 ersetzt ist. Mit Hilfe von chemischen und physikalischen Verfahren ist es schwierig zu unterscheiden, ob diese verschiedenen, bei Gegenwart von Wasser entstandenen Apatite definierte Verbindungen oder Gemische von Hydroxylapatit¹⁾ und CaX_2 darstellen.

In vorliegender Arbeit soll eine Prüfung dieser Frage durch ein Verfahren der „acidimetrischen Ausfällung“²⁾ und mit Hilfe von Reaktionen mit mikrokristallinem Hydroxylapatit vorgenommen werden.

Aus der umfangreichen Literatur³⁾ über die verschiedenen Apatite seien nur einige Arbeiten erwähnt.

a) Hydroxylapatit. Die Entstehung von Hydroxylapatit aus wäßriger Lösung wurde schon im Jahre 1873 von R. Warington⁴⁾ beschrieben, der beobachtete, daß durch Kochen von Calciumphosphaten mit Wasser eine Verbindung $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ entsteht. Von O. Förster⁵⁾ sowie von H. Bassett⁶⁾ werden diese Angaben bestätigt, und der Name „Hydroxyl-

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

¹⁾ Die Existenzfähigkeit von Hydroxylapatit in Gegenwart von Wasser wurde von A. Schleede, W. Schmidt und H. Kindt, Ztschr. Elektrochem. 38, 633 [1932], nachgewiesen.

²⁾ Die Grundzüge dieses Verfahrens sind in der II. Mittell. beschrieben.

³⁾ Eine vollständigere Literaturübersicht siehe bei A. Patz, Dissertat. Berlin 1940, (D 11).

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 26, 983 [1873].

⁵⁾ Ztschr. angew. Chem. 5, 13 [1892].

⁶⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 59, 1 [1908].