

die durch elektrischen Strom zum Glühen gebracht wird. Dasselbe kann entweder direkt auf den mit Terpenkohlenwasserstoff gefüllten Kolben A aufgesetzt werden, oder die Terpendämpfe werden durch die geheizten Rohre B und C in das Zersetzungsrohr geleitet. In den auf -20° gekühlten Gefäßen E 1 und E 2 wird das nicht zersetzte Terpen zurückgehalten, das man von Zeit zu Zeit in den Kolben A zurückfließen läßt. In den Gefäßen F und G wird das gebildete Roh-Isopren bei -80° kondensiert. Der Apparat steht mit einer gut wirkenden Wasserstrahlpumpe in Verbindung, so daß die Terpendämpfe auf 15–20 mm Druck verdünnt werden. In dieser Apparatur wurden die Terpenkohlenwasserstoffe 6–7-mal über die gleiche Spirale geleitet, dadurch, daß die weniger flüchtigen, in den Gefäßen E 1 und E 2 enthaltenen Kondensate in das durch ein Wasserbad erhitzte Gefäß A zurückgegeben wurden.

279. Paul Günther, Hans Leichter und Ruth Pfyl: Die Röntgenphotolyse des flüssigen und festen Jodwasserstoffs.

[Aus d. Physik.-chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. Dezember 1942.)

Von der chemischen Wirksamkeit der Röntgenstrahlen steht mit Sicherheit fest, daß die Anzahl der Anregungsakte proportional ist der Energie der ausgelösten Sekundärelektronen¹⁾. Unbekannt sind aber in den weitaus meisten Fällen die einzelnen Schritte, die von den Stoßakten der Elektronen zum chemischen Umsatz führen. Beim gasförmigen Jodwasserstoff muß nach Versuchen von P. Günther und H. Leichter²⁾ zur Zersetzung eines Mols der Betrag von 93 kcal in Form von kinetischer Energie der Sekundärelektronen aus der einfallenden Röntgenstrahlung entnommen werden.

Die chemische Wirksamkeit ionisierender Strahlungen auf gasförmige Systeme wird allgemein durch das Verhältnis der Anzahl der gebildeten Moleküle des Endproduktes zur Anzahl der gleichzeitig gebildeten Ionenpaare (M/N) angegeben entsprechend dem Umstand, daß die Ionisierung als praktisches Maß für die Intensität solcher Strahlungen dient. Bei Röntgenstrahlen ist auch die ionisierende Wirkung ebenso wie die chemische Wirkung auf die Sekundärelektronen zurückzuführen³⁾. Die Beziehung eines chemischen Umsatzes auf die gleichzeitige Ionisierung bedeutet nun aber richtig verstanden nicht die Behauptung, daß die chemische Reaktion in jedem Fall nur von den Ionisierungsakten her ihren Ausgang nehme, denn die ionisierenden Strahlungen vermögen grundsätzlich außerdem noch angeregte Molekel oder Atome zu erzeugen⁴⁾. Voraussichtlich werden nicht selten beide Akte nebeneinander Anlaß zu chemischen Wirkungen geben. Unter diesem Gesichtspunkt sind z. B. die Versuche von S. C. Lind und R. Livingstone⁵⁾ über den Zerfall und die Bildung von Bromwasserstoff unter dem Einfluß von α -Strahlen durch H. Eyring, J. O. Hirschfelder und H. S. Taylor⁶⁾ im einzelnen gedeutet worden.

¹⁾ Zuerst gezeigt von R. Glocker u. O. Risse, *Ztschr. Physik* **48**, 845 [1928].

²⁾ *Ztschr. physik. Chem. [B]* **34**, 443 [1936].

³⁾ Vergl. R. Glocker, *Ztschr. Physik* **43**, 827 [1927].

⁴⁾ Zusammenfassende Erörterung hierüber bei P. Günther u. H. Theobald, *Ztschr. physik. Chem. [B]* **40**, 1 [1938].

⁵⁾ *Journ. Amer. chem. Soc.* **98**, 612 [1936].

⁶⁾ *Journ. chem. Physics* **4**, 571 [1936].

Eine solche vollständige Deutung fehlt noch für den Zerfall und die Bildung von Jodwasserstoff unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen oder α -Strahlen⁷⁾. Bei dem Zerfall von Jodwasserstoff liegt hier das Besondere vor, daß die ionenchemische Ausbeute (M/N) vergleichsweise sehr hoch ist. Sie wurde zuerst von J. Vandamme⁸⁾ für α -Strahlen zu etwa 8 angegeben. Für Röntgenstrahlen ergibt sich aus der von Günther und Leichter²⁾ ermittelten Elektronenenergie der Wert 6, und bei späteren Versuchen mit α -Strahlen von K. G. Brattain⁹⁾ wurde dann auch hier der Wert 6 gefunden. Diese Übereinstimmung bei der Einwirkung von Röntgenstrahlen und von α -Strahlen ist keineswegs von vornherein selbstverständlich, doch findet sie sich bei allen bisher darauf hin untersuchten Fällen¹⁰⁾, so daß die drei genannten Arbeiten praktisch als gegenseitige Bestätigungen des hohen Wertes aufgefaßt werden können. Nach Vandamme und nach Brattain ist dieser Wert sehr weitgehend unabhängig vom Druck (etwa von 660 bis 170 Torr).

Die Kinetik des Systems Jod—Wasserstoff bei thermischer und photochemischer Anregung ist besonders gut bekannt. Bei der Zersetzung entspricht einem Anregungsakt der Zerfall von 2 Molekülen. Schon der Mangel eines Energiegefälles schließt zahlreichere elementare Umsetzungen aus. Die photochemische Quantenausbeute im UV-Licht ist im flüssigen und im gasförmigen Zustand übereinstimmend gleich 2.

Für die hohe ionenchemische Ausbeute, d. h. für die extrem große Röntgenempfindlichkeit des gasförmigen Jodwasserstoffs bringt auch die folgende Untersuchung noch keine Erklärung. Sie ergibt nur einen Beitrag zu diesem röntgenchemischen Problem in Form der Feststellung, daß die hohe Empfindlichkeit an den gasförmigen Zustand geknüpft ist und im flüssigen sowie im festen Zustand auf etwa den fünften Teil heruntergeht.

Beschreibung der Versuche.

Da die Röntgenempfindlichkeit des gasförmigen Jodwasserstoffs quantitativ so sicher bekannt ist, genügten relative Messungen des Umsatzes im Gas, in der Flüssigkeit und in der festen Phase bei gleichbleibender Einstrahlung und gleichbleibenden Absorptionsverhältnissen. Dem einen Anspruch wurde durch fortgesetzte dosimetrische Kontrolle der Röhre (an einem Seitenfenster) und dem anderen Anspruch durch Vorlegen 100-proz. absorbierender Schichten genügt. Um aber noch einen genauen Anschluß an die vorangegangene Arbeit von Günther und Leichter herzustellen, wurde nach den Versuchen mit dem Gas durch Auseinanderschneiden des Bestrahlungsgefäßes in diesem Fall auch noch die Möglichkeit zu einer absol. Messung der absorbierten Energie geschaffen und hierbei der früher gefundene Wert hinlänglich richtig reproduziert.

Bei dieser Versuchsanordnung ist die Menge des gebildeten Jods außer von der Röntgenempfindlichkeit des Präparats allein von der Größe der aufgestrahlten Dosis abhängig. Um diese bei der vorgegebenen Belastbarkeit der Röhre (Hadding-Röhre mit Mo-Antikathode 40 kV, 14 mA) möglichst

⁷⁾ Eine Erörterung hierüber findet sich bei K. G. Brattain, Journ. phys. Chem. **42**, 617 [1938].

⁸⁾ Bull. Soc. chim. Belg. **41**, 597 [1932].

⁹⁾ Journ. phys. Chem. **42**, 617 [1938].

¹⁰⁾ Vergl. hierzu die Zusammenstellung bei N. Riehl, N. W. Timoféeff-Ressovsky u. K. G. Zimmer, Naturwiss. **29**, 625 [1941].

groß zu machen, wurde abweichend von Günther und Leichter auf eine besondere Filterung verzichtet, was bei dem vergleichenden Charakter der Versuchsreihen ganz unbedenklich war und nur bei der grundsätzlich nicht mehr wichtigen Ausrechnung des Absolutwertes der Röntgenempfindlichkeit des Gases eine erhebliche Unsicherheit mit sich brachte. Als schwache Filterung verblieb nur das Fenster des Bestrahlungsgefäßes (0.08 mm Quarz), hinter dem als effektive Wellenlänge bei starker Absorption in Aluminium sich ungefähr 0.85 \AA ergab. Gewonnen wurde hierbei gegenüber Günther und Leichter eine Vervierfachung der wirksamen Dosisleistung aus der gleichen Röhre, der allerdings wegen des geringeren Energiewerts der r-Einheit bei der weicher gewordenen Strahlung energiemäßig nur etwa der 3.3-fachen entsprach. In der benutzten Versuchsanordnung ergaben dann 30 bis 50 Belichtungsstunden bei den unempfindlichen kondensierten Präparaten etwa 5×10^{-6} Grammatome Jod. Die Schwierigkeiten bei der titrimetrischen Bestimmung einer so kleinen Menge vermindern sich nun, wenn die Menge des unersetzten, verdünnenden Jodwasserstoffs recht klein gehalten wird. Hierbei wirkte sich die Weichheit der Strahlung insofern vorteilhaft aus, als die Halbwertsschicht in den Kondensaten nur etwa $3 \times 10^{-3} \text{ cm}$ betrug, so daß die dünnsten im Bestrahlungsgefäß mit Sicherheit gleichmäßig einstellbaren Bodenbedeckungen von 5 bis $10 \times 10^{-2} \text{ cm}$ Dicke mehr als ausreichend waren. Bei der Größe des als Bestrahlungsfenster dienenden Gefäßbodens lief die Bestimmung des Umsatzes dann auf die Aufgabe hinaus, in etwa 5×10^{-3} Molen Jodwasserstoff einen Jodgehalt von 1 Promille¹¹⁾ möglichst genau zu bestimmen.

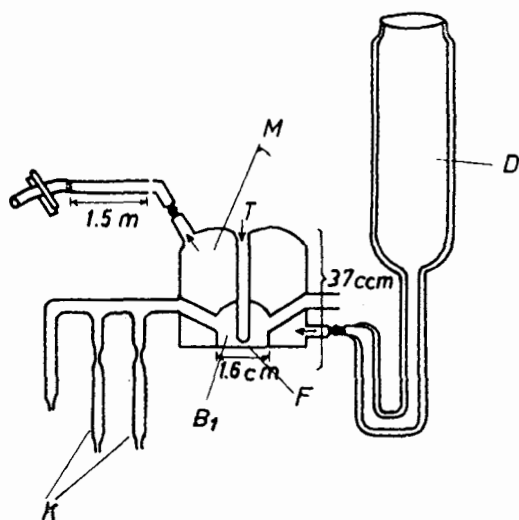
Um hierbei die übliche Methode der direkten Titration des Jods neben dem Jodwasserstoff anwenden zu können, reichte die Reinheit der zugänglichen Jodwasserstoffpräparate nicht aus. Zwar gelingt es leicht, durch Hochvakuumdestillation jede nachweisbare Menge Jod im Ausgangsmaterial auszuschließen. Aber nicht mit Sicherheit vermeiden ließ sich das Auftreten nicht weiter identifizierter reduzierender Stoffe, deren Gegenwart augenfällig daran erkennbar war, daß kondensierte Präparate, die nach der Bestrahlung durch Jodabscheidung verfärbt waren und in der Kälte auch diese Farbe behielten, nach dem Erwärmen und Aufnehmen in Jodkaliumlösung keinen Jodgehalt erkennen ließen.

Der Effekt trat an käuflichem Jodwasserstoff und an einem mit Phosphorsäure hergestellten Präparat stark auf und am schwächsten an einer Substanz, die aus hoch gereinigtem Wasserstoff (heißer Platinasbest, Adsorption an Silicagel bei flüssiger Luft und fraktionierte Desorption, CaCl_2) und Jodum purissimum über Platinasbest bei 600° synthetisiert und danach mehrfach im Vak. destilliert worden war. Ein solches Präparat wurde für alle Versuche benutzt. Es war zwar manchmal von reduzierenden Verunreinigungen völlig frei, zeigte aber in anderen Fällen ohne näher geklärten Grund einige Zehntel Promille und selbst 1 Promille davon.

Diese Schwierigkeit wurde dadurch behoben, daß das bei der Bestrahlung gebildete Jod vor der analytischen Bestimmung durch eine Vakuum-Destillation in Mikrofallen abgetrennt wurde, die mit dem Bestrahlungsgefäß verschmolzen waren.

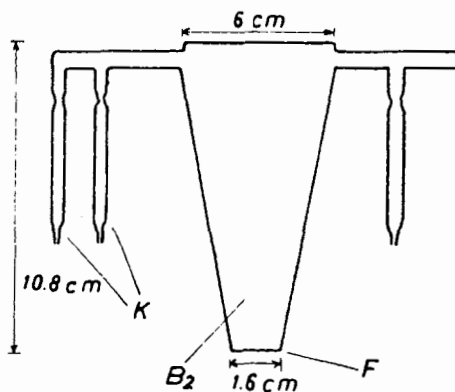
¹¹⁾ Bei P. Günther u. H. Leichter waren die Konzentrationen trotz der schwächeren Strahlung bei etwa gleicher Belichtungszeit 3–4-mal größer, weil bei dem Gase außer der höheren Empfindlichkeit noch eine vorteilhaftere Anordnung der zu zersetzenden Substanz im Strahlungsfeld wirksam war.

Die Bestrahlungsgefäße für das kondensierte Präparat (Inhalt 5 ccm) und für das Gas (Inhalt 165 ccm) sind in Abbild. 1 (B_1) bzw. in Abbild. 2 (B_2) unter Angabe der Maße dargestellt. Die ganzen Apparaturen bestanden ein-



Abbild. 1. Bestrahlungs-Apparatur für die Röntgenphotolyse d. flüssigen und festen Jodwasserstoffs.

schließlich des Vorratsgefäßes für den Jodwasserstoff aus Quarz. Das untenliegende Strahlenfenster F war in beiden Gefäßen das gleiche (Durchmesser 16 mm, Dicke 0.08 mm). Es war mit dem Fenster der horizontal gelagerten Röntgenröhre in etwa 25 mm Abstand fest und luftdicht durch einen als Blende wirkenden Ring aus Bleigummi verbunden, der zugleich nach den Seiten hin den Zutritt von Luftfeuchtigkeit an die gekühlte Fläche abschirmte.



Abbild. 2. Bestrahlungs-Apparatur für die Röntgenphotolyse d. gasförmigen Jodwasserstoffs.

Die Röhrchen K sind die Mikrofallen (je 0.7 ccm). In Abbild. 1 ist noch der Kühlmantel M gezeichnet, der durch einen Strom verdampften flüssigen

Sauerstoffs (aus dem Dewar-Gefäß D) gekühlt wurde. Der Regulierhahn lag weit hinter dem Austritt aus dem Kühlmantel. Die Temperatur, die mit dem Thermoelement bei T (Abbild. 1) gemessen wurde, konnte leicht während der einzelnen 15—55 Stdn. dauernden Bestrahlungen auf $\pm 5^\circ$ konstant gehalten werden.

Zur Füllung wurde ohne Kühlung des Bestrahlungsgefäßes zunächst aus dem Vorratsgefäß in eine Mikrofalle hinein destilliert, wo die Höhe des Flüssigkeitsmeniskus schon ungefähr die eingebrachte Menge erkennen ließ. Nach dem Abschmelzen vom Vorrat wurde das Präparat in das Bestrahlungsgefäß hinüber destilliert, wo es sich nun während der langen Bestrahlung in einem allseitig abgeschlossenen System kleiner Quarzgefäße befand. Nach der Belichtung wurde zunächst der ganze Gefäßinhalt in der einen Mikrofalle niedergeschlagen, aus der dann der Jodwasserstoff sehr langsam in die andere Mikrofalle von -80° zu -180° hinüber destilliert wurde. Nur wenn er schneeweiß dort hinübergelangen war, wurde die das Jod enthaltende Falle unter Kühlung auf -180° am oberen Ende abgeschmolzen. Die Capillare wurde dann unter 0.1-n. KJ-Lösung geöffnet und ihr in 2—4 ccm Flüssigkeit gelöster Inhalt aus einer Mikrobürette mit 0.005-n. Thiosulfat titriert (Auslauf 1—2 ccm). Der unzersetzte Jodwasserstoff wurde ebenfalls in 0.1-n. KJ-Lösung gebracht und titriert, so daß die Menge der angewandten Substanz erst nach dem Versuch genau bekannt wurde.

Vor jeder Versuchsreihe wurde ein zweiter, genau gleicher Quarzapparat ebenso gefüllt, und sein Inhalt wurde unbestrahlt nach Ablauf der längsten angewandten Bestrahlungszeit ebenso behandelt, um eine etwaige Dunkelreaktion feststellen zu können. Bei den Tieftemperaturversuchen trat sie niemals auf, während sie bei den Versuchen bei $+25^\circ$ beachtlich war¹²⁾.

Die folgende Tafel enthält die Ergebnisse.

Tafel.

Vers.- Nr.	Belich- tungszeit in Stunden	JH an- gewandt in Millimol	Schicht- dicke in cm	Titration		Gebildetes Jod je Stunde in mg
				$\frac{1}{200}$ -n. Thio- sulfat ccm	mg-Atome Jod	
Bestrahlung von flüssigem JH. $t = -40^{\circ} \pm 5^{\circ}$.						
1	15.0	2.68	0.05	0.49	2.45×10^{-3}	2.07×10^{-2}
2	26.5	5.40	0.12	1.03	5.15×10^{-3}	2.48×10^{-2}
3	30.0	4.04	0.09	1.29	6.45×10^{-3}	2.80×10^{-2}
						2.45×10^{-2}
Bestrahlung von festem JH. $t = -75^{\circ} \pm 5^{\circ}$.						
4	54.9	2.22	0.05	1.63	8.15×10^{-3}	1.90×10^{-2}
5	50.0	3.83	0.09	1.35	6.75×10^{-3}	1.71×10^{-2}
6	37.2	3.28	0.07	0.99	4.50×10^{-3}	1.54×10^{-2}
7	30.5	7.07	0.16	1.79	8.95×10^{-3}	3.73×10^{-2}
8	19.8	3.62	0.07	1.24	6.20×10^{-3}	3.13×10^{-2}
						(2.40×10^{-2})

¹²⁾ Vergl. P. Günther u. H. Leichter, l. c., Tafel 1.

Bestrahlung von gasförmigem JH. $t = +22^{\circ} \pm 5^{\circ}$.

			Dunkelreaktion in mg-Atome in Jod			
9	13.5	7.62	2.48×10^{-3}	3.32	16.6×10^{-3}	1.40×10^{-1}
10	10.0	5.43	1.50×10^{-3}	2.02	10.1×10^{-3}	1.09×10^{-1}
11	10.0	3.65	1.62×10^{-3}	2.15	10.8×10^{-3}	1.17×10^{-1}
						1.22×10^{-1}

Ein Vergleich der Zahlen in der letzten Spalte zeigt eindeutig, daß der kondensierte Jodwasserstoff gegen Röntgenstrahlen sehr viel unempfindlicher ist als der gasförmige. Es ist unwahrscheinlich, daß die Ursache hierfür die Temperaturniedrigung ist. Ein Beweisgrund experimenteller Art gegen eine solche Annahme liegt in dem Befund von K. L. Brattain⁹⁾, daß bei der Zersetzung des Gases mit α -Strahlen in dem großen Temperaturintervall zwischen $+27^{\circ}$ und $+203^{\circ}$ kein Temperaturkoeffizient auftritt. Gerade um bei den Versuchen mit den kondensierten Präparaten die Temperaturdifferenzen untereinander klein und auch gegenüber den Versuchen mit dem Gas so klein wie möglich zu halten, wurde das verfestigte Präparat nicht weit von seinem Schmelzpunkt (-51°) zersetzt.

Bei den Versuchen mit den gasförmigen und den flüssigen Präparaten (Nr. 9—11 und 1—3) schwanken jeweils die Einzelwerte innerhalb der Grenzen der zufälligen Fehler. Das Verhältnis der Mittelwerte (4.98) besagt dann, daß zur Zersetzung von einem Mol Jodwasserstoff aus der Röntgenstrahlung etwa 460 kcal in Form von Energie bewegter Sekundärelektronen entnommen werden müssen, wenn man für den Gaszustand den bei Günther und Leichter angegebenen Wert von etwa 93 kcal unterstellt.

Versucht man auf Grund der auf S. 2066 erwähnten Absorptionsmessungen aus den Versuchen Nr. 9—11 den für den Gaszustand verwendeten Absolutwert zu reproduzieren, so ergibt sich unter der Annahme einer Wellenlänge des Röntgenlichts von 0.85 \AA der Wert 125 kcal, was in Anbetracht des in Wirklichkeit sehr undefinierten Charakters der Strahlung hinlänglich übereinstimmend mit dem Wert von Günther und Leichter erscheint.

Bei den Versuchen mit dem festen Präparat (Nr. 4—8) liegt neben den Schwankungen des zufälligen Fehlers sicher noch ein systematischer Fehler vor. Da sich nicht mit Bestimmtheit behaupten läßt, daß der letztere gegenüber dem ersteren ernstlich ins Gewicht fällt, hat trotzdem vielleicht auch hier die Mittelwertbildung (in der Tafel eingeklammert) einen Sinn. Dann ergibt sich für das feste Präparat zufällig genau die gleiche Röntgenempfindlichkeit wie für das flüssige. Möglicherweise spielt aber beim festen Präparat mangels jeglicher Konvektion und Diffusion schon die Rückreaktion eine bemerkbare Rolle, die im Gaszustand bei der Anregung mit α -Strahlen von Vandamme⁸⁾ und von Brattain⁹⁾ untersucht worden ist. Daß der hierzu erforderliche Wasserstoff von der Zersetzung her im Gitter verbleibt, ist nach Versuchen von K. F. Bonhoeffer und L. Farkas¹³⁾ mit UV-Licht anzunehmen. Eine Rückreaktion und möglicherweise dazu noch ein Verlust von Elektronenenergie durch eine Anhäufung von Jod in den dicht am Fenster gelegenen Schichten würde eine Begründung dafür geben, warum gerade die langdauernden Bestrahlungsversuche alle die kleinen Stundenausbeuten

¹³⁾ Ztschr. physik. Chem. **132**, 235 [1928].

ergeben, wobei man allerdings noch zuzüglich eine Verstärkung dieses Ganges durch Streufehler annehmen muß.

Folgende Überslagsrechnung ergibt die Berechtigung dieser Vermutung über das Auftreten vergleichsweise hoher Jodkonzentrationen. Denkt man sich die Hälfte von dem bei 2.4×10^{-2} mg Stundenausbeute in 55 Belichtungsstunden entstehenden Jod über die für 0.85 \AA errechnete 3×10^{-3} cm dicke Halbwertsschicht gleichmäßig verteilt, so ergibt sich eine Konzentration des Jods von 4%. Nun steigt aber innerhalb dieser Schicht nach dem Fenster zu die Strahlung in Wirklichkeit noch stärker als exponentiell an, weil eine Filterung der schlecht definierten Strahlung mit der Absorption verknüpft ist. So scheint das Hineinspielen von Einflüssen, die sich aus einem lokal weit fortgeschrittenen Umsatz in dem Präparat ergeben, in die Unstimmigkeiten zwischen den Versuchen 4—8 durchaus möglich.

Immerhin folgt aus den Versuchen aber mit Sicherheit, daß die Röntgenempfindlichkeit des festen Jodwasserstoffs weit geringer als die des gasförmigen und ähnlich der des flüssigen ist.

280. Arthur Schleede:

Über die im ternären System $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ auftretenden kristallisierten Verbindungen (I. Mitteilung). (Nach Untersuchungen mit B. Meppen, K. H. Rattay und L. Fourier.)

[Aus d. Anorgan.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 12. Dezember 1942.)

Den Silicophosphaten kommt als Phosphatdüngemitteln große praktische Bedeutung zu. Sie werden im Schmelz- bzw. Sinteraufschluß aus den in der Natur vorkommenden Rohphosphaten (Apatiten) gewonnen und enthalten die Phosphorsäure in einer löslichen, von der Pflanze aufnehmbaren Form. Dabei wird im Gegensatz zur Superphosphatfabrikation die Schwefelsäure eingespart. Als erstes Schmelzphosphat von praktischer Bedeutung ist die Thomas-Schlacke aufzufassen. Der Weltkrieg 1914—1918 mit seinem Mangel an Schwefelsäure brachte die Notwendigkeit, weitere Aufschlußmethoden ohne Schwefelsäure zu entwickeln. Man ging dabei von dem 1902 von W. Wolter angegebenen Schmelzverfahren mit Kieselsäure, Kalk und Natriumphosphat aus. Das kurze Zeit im Handel erschienene Germaniumphosphat wurde durch Sinterung mit Kalisalzen hergestellt. Praktische Bedeutung erlangte jedoch erst das Rhenaniaphosphat, das von A. Messerschmitt¹⁾ entwickelt wurde. Die Konkurrenz der Nachkriegs-, besonders Nachinflationszeit, erzwang eine gründlichere Durcharbeitung, die von F. Rothe und H. Brenek²⁾ geleistet wurde. In neuerer Zeit beschäftigten sich besonders H. H. Franck und Mitarbeiter³⁾ mit dem Rhenaniaphosphat. Silicophosphate ohne Alkalizuschlag wurden im Anschluß an den Thomas-Prozeß zuerst 1910 von W. Mathesius

¹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 274 409 (C. 1914 I, 2079); 244 921 (C. 1912 I, 1163); 277 705 (C. 1914 II, 901); 283 284 (C. 1915 I, 965); 288 089 (C. 1915 II, 1035); Ztschr. angew. Chem. **35**, 537 [1922].

²⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 481 177 (C. 1931 II, 489); 492 310 (C. 1930 I, 2613); 447 665 (C. 1927 II, 1885); vergl. ferner H. Brenek, Zus. Aufsatz über Glühphosphate im Handbuch d. Pflanzenernährung und Düngerlehre, herausg. von F. Honcamp, Berlin 1931.

³⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **230**, 1 [1936]; **237**, 49 [1938].