

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

Folgende Überschlagsrechnung ergibt die Berechtigung dieser Vermutung über das Auftreten vergleichsweise hoher Jodkonzentrationen. Denkt man sich die Hälfte von dem bei  $2.4 \times 10^{-2}$  mg Stundenausbeute in 55 Belichtungsstunden entstehenden Jod über die für 0.85 Å errechnete  $3 \times 10^{-3}$  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 Filtering 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 $CaO-P_2O_5-SiO_2$ auftretenden krystallisierten 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. Messerschmitt<sup>1)</sup> entwickelt wurde. Die Konkurrenz der Nachkriegs-, besonders Nachinflationszeit, erzwang eine gründlichere Durcharbeitung, die von F. Rothe und H. Brenek<sup>2)</sup> geleistet wurde. In neuerer Zeit beschäftigten sich besonders H. H. Franck und Mitarbeiter<sup>3)</sup> mit dem Rhenaniaphosphat. Silicophosphate ohne Alkalizuschlag wurden im Anschluß an den Thomas-Prozeß zuerst 1910 von W. Mathesius

<sup>1)</sup> 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].

<sup>2)</sup> 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.

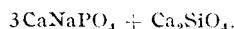
<sup>3)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 230, 1 [1936]; 237, 49 [1938].

und H. Blome<sup>4)</sup> bearbeitet. Das Gebiet wurde dann längere Zeit hindurch wenig beachtet und erst neuerdings wieder von F. Körber und G. Trömel<sup>5)</sup>, von G. Nagelschmidt<sup>6)</sup> und von A. Schleede und Mitarbeitern<sup>7)</sup> aufgenommen. Zu den Schmelz- bzw. Sinteraufschlüssen ist im einzelnen zu sagen:

1) Die Thomas-Schlacke wird erhalten, indem man bei der Durchführung des Konverterprozesses gebrannten Kalk auf die glühflüssige Eisenmasse bringt. Beim Verblasen wird zunächst Silicium oxydiert, das sich mit dem Kalk zu dem kalkreichsten Silicat, dem Orthosilicat  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , verbindet. Danach erst setzt die Oxydation des Phosphors ein, der mit dem Orthosilicat und dem überschüssigen Kalk zu einem Silicophosphat zusammentritt.

In dem Krystallgefüge der Thomas-Schlacke fand G. Hilgenstock<sup>8)</sup> 1883 zunächst das Tetracalciumphosphat,  $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ . In demselben Jahr wurde ferner von A. Carnot<sup>9)</sup> in der Thomas-Schlacke das Vorkommen eines Silicophosphats der Zusammensetzung  $5\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{SiO}_2$  festgestellt. Dieses Silicophosphat ist heute unter dem Namen Silicocarnotit bekannt. Seine Zusammensetzung wurde später von anderen Autoren bestätigt. Doch erst neuerdings wurde durch mineralogisch-mikroskopische Untersuchungen von H. Schneiderhöhn<sup>10)</sup> der Nachweis erbracht, daß der Silicocarnotit den Hauptgemengteil der Thomas-Schlacke ausmacht. Synthetisch wurde der Silicocarnotit zuerst von H. Blome hergestellt, der für die reine Verbindung 100-proz. Löslichkeit in Citronensäure fand.

2) Der Rhenaniaaufschluß erfolgt nach Rothe und Brenek so, daß aus dem Rohphosphat (Apatit) so viel  $\text{CaO}$  an  $\text{SiO}_2$  gebunden wird, daß die Zusammensetzung des Orthosilicats,  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , erreicht wird und Diphosphat (bzw. Pyrophosphat),  $\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ , hinterbleibt. Dem Glühansatz wird ferner so viel  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  hinzugefügt, daß ein Dicalcium-mononatrium-phosphat entsteht. Die Zusammensetzung des Rhenaniaphosphats läßt sich also, wenn von einem Hydroxylapatit ausgegangen wurde, wiedergeben als



Das Rhenaniaphosphat ist sowohl citronensäurelöslich als auch citratlöslich.

3) Silicophosphate ohne Alkalizuschlag wurden, wie bereits oben gesagt, zuerst 1910 von Mathesius und Blome bearbeitet. Ab 1895 war bereits bekannt, daß sich die Citratlöslichkeit von Thomas-Schlacken durch Zugabe von Sand beim Verblasenprozeß beträchtlich erhöhen läßt<sup>11)</sup>. Ferner wußte man daß ohne Sandzuschlag vornehmlich Tetracalciumphosphat gebildet wird. Diese beiden Kenntnisse veranlaßten Blome, im System  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  die Kombinationen Tetraphosphat plus steigende Mengen Disilicat zu unter-

<sup>4)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 282 461 (C. 1915 I, 585); H. Blome, Stahl u. Eisen **51**, 2161 [1910].

<sup>5)</sup> Ztschr. Elektrochem. **38**, 581 [1932]; Arch. Eisenhüttenwes. **7**, 11 [1933].

<sup>6)</sup> Journ. chem. Soc. London **1937**, 865.

<sup>7)</sup> Angew. Chem. **50**, 613, 909 [1937]; **53**, 65 [1940].

<sup>8)</sup> Stahl u. Eisen **3**, 498 [1883].

<sup>9)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **97**, 316 [1883].

<sup>10)</sup> Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf **10**, 213 [1928]; **13**, 109 [1931].

<sup>11)</sup> G. Hoyermann, Ztschr. angew. Chem. **8**, 111 [1893].

suchen (vergl. Abbild. 1). Er stellte die Schmelzpunkte fest (um 1700°) und fand Citratlöslichkeiten des in den Schmelzprodukten enthaltenen  $P_2O_5$  zwischen 55 und 85%. Einer genaueren Untersuchung unterzog Blome die

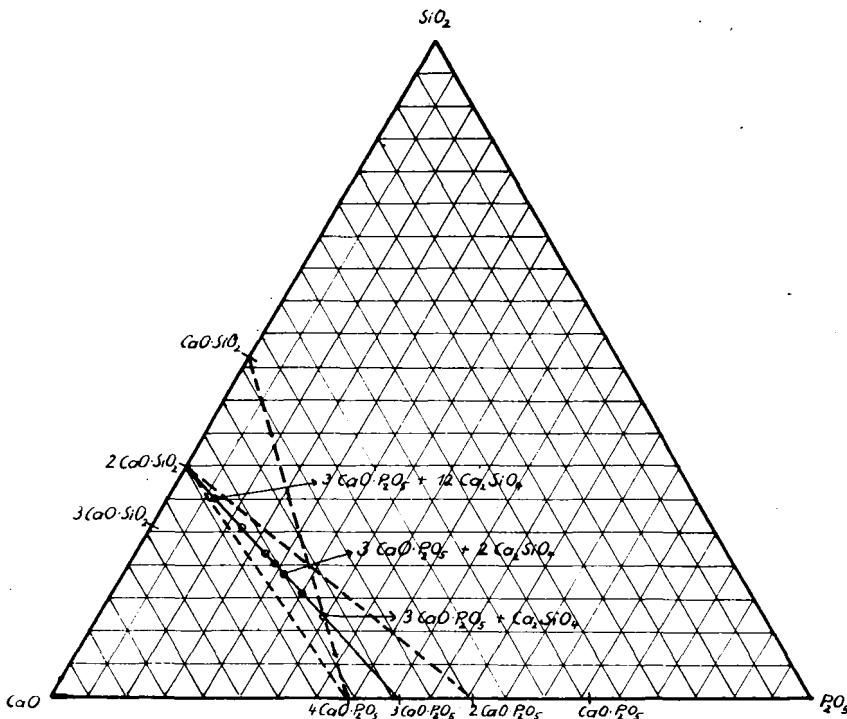


Abbildung 1. Die Lage der in Tafel 1 angeführten Mischungen im System  $CaO-P_2O_5-SiO_2$  (Gew.-Proz.)

Zusammensetzung  $4CaO \cdot P_2O_5 + 2CaO \cdot SiO_2$ . Dabei stellte sich heraus, daß eine Schmelze aus diesen Komponenten bei schneller Abkühlung teilweise, bei langsamer Abkühlung vollständig in das Silicophosphat  $5CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$  und freies  $CaO$  zerfällt.

F. Dieckmann und E. Houdremont<sup>12)</sup> fanden 1921, daß auch  $4CaO \cdot P_2O_5$  unter Abspaltung von  $CaO$  zerfällt und deuten daher das Blom'sche Zerfallsergebnis dahingehend, daß sie für den Silicocarnotit einen mischkristallartigen Aufbau aus Triphosphat,  $3CaO \cdot P_2O_5$ , und Orthosilikat,  $2CaO \cdot SiO_2$ , folgern. Die Schlußfolgerung erwies sich allerdings später als nicht stichhaltig, da A. Schleede, W. Schmidt und A. Kindt<sup>13)</sup> und G. Trömel<sup>14)</sup> mit Hilfe röntgenographischer Strukturaufnahmen den Nachweis führen konnten, daß der Zerfall nicht in Calciumoxyd und Triphosphat, sondern in Calciumoxyd und Hydroxylapatit  $Ca(OH)_2 \cdot 3(3CaO \cdot P_2O_5)$  vor sich geht.

<sup>12)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **120**, 129 [1922].

<sup>13)</sup> Ztschr. Elektrochem. **38**, 633 [1932].

<sup>14)</sup> Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf **14**, 25 [1932]; Die Chemie **55**, 347 [1942]; vergl. auch M. A. Bredig, H. H. Franck u. H. Füldner, Ztschr. Elektrochem. **38**, 158 [1932].

In neuerer Zeit wurden die Untersuchungen über das System  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  erst ab 1933 wieder aufgenommen, und zwar zunächst von F. Körber und G. Trömel. Dabei ergab sich, daß das  $\alpha$ -Triphosphat<sup>15)</sup>, das Tetraphosphat und der Silicocarnotit im ternären System beträchtliche Homogenitätsbereiche haben. Für eine weitere ternäre Verbindung wird die Zusammensetzung  $9\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SiO}_2$  vermutet.

Röntgenographische Strukturaufnahmen über die im System  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  auftretenden Verbindungen wurden zuerst von M. A. Bredig, H. H. Franck und H. Füldner<sup>16)</sup> ausgeführt. Es wurde das Debye-Diagramm des Silicocarnotits vermessen und darauf hingewiesen, daß unter anderen Bedingungen (Temperatur und Zusammensetzung) noch eine andere charakteristische Linienverteilung festgestellt werden konnte. Präziser sind die Angaben von G. Nagelschmidt, der aus verschiedenen basischen Schlacken ein Silicophosphat isolierte, dessen wahrscheinliche Zusammensetzung er mit  $7\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SiO}_2$  angibt. Das Debye-Diagramm stimmte mit dem eines Silicophosphats  $8\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2.5\text{SiO}_2$  überein, das Nagelschmidt von Trömel zur Verfügung gestellt wurde.

Nach bereits länger zurückliegenden Vorarbeiten wurde etwa Mitte 1936 im Laboratorium des Verfassers mit einer systematischen Untersuchung der Silicophosphate begonnen, über die bereits gelegentlich kurz referiert wurde. Bei dieser Untersuchung wurde unter Einhaltung möglichst definierter Versuchsbedingungen unter breiter Variation der Ausgangsmischungsverhältnisse eine sehr große Zahl von Silicophosphatpräparaten hergestellt. Hierfür wurden die Ausgangsmischungen (Diphosphat, Calciumcarbonat und Kieselsäure) zunächst angeteigt, zu Stäben geformt und nach dem Trocknen mit Hilfe eines Knallgasgebläses abgeschmolzen. Da die Silicophosphate relativ leichtflüssige Schmelzen ergeben, ist die Zeitdauer des Abschmelzens nur kurz. Aus diesem Grunde fanden, wie die quantitative Analyse ergab, keine ins Gewicht fallenden Verflüchtigungen statt, so daß sich die definierte Zusammensetzung der Schmelzprodukte durch entsprechende Einstellung der Ausgangskomponenten leicht erreichen ließ. Infolge der schnellen Abkühlung beim Auftröpfen auf eine kalte Unterlage erhält man die bei hoher Temperatur stabilen Modifikationen. Temperungen zum Zweck der Feststellung von Modifikationsänderungen wurden in einfachen Tiegelöfen vorgenommen. Die erhaltenen Präparate wurden dann auf ihre chemischen Eigenschaften, insbesondere ihre Löslichkeiten in Citronensäure und Ammoniumcitrat untersucht. Sie wurden ferner der chemischen und der Röntgenstruktur-Analyse unterworfen. Auf Grund dieses systematischen Vorgehens stellte sich heraus, daß die hohen, dem Rhenaniaphosphat entsprechenden Löslichkeiten immer dann auftreten, wenn die Debye-Diagramme Linienverteilungen aufweisen, die große Ähnlichkeit mit derjenigen des Calciumnatriumphosphats<sup>17)</sup> zeigen.

Sehr große Schwierigkeiten bereitete die Feststellung der genauen chemischen Zusammensetzungen der erhaltenen Krystallisationen. Da man sich sowohl den Silicocarnotit als auch die von Körber und Trömel und von Nagelschmidt angegebenen Formeln aus verschiedenen Mengenverhältnissen von Triphosphat und Orthosilicat zusammensetzen kann, wurde zu-

<sup>15)</sup> Vergl. Trömel, Fußn. 14.

<sup>16)</sup> S. Fußn. 14.

<sup>17)</sup> Von H. H. Franck Rhenanit genannt.

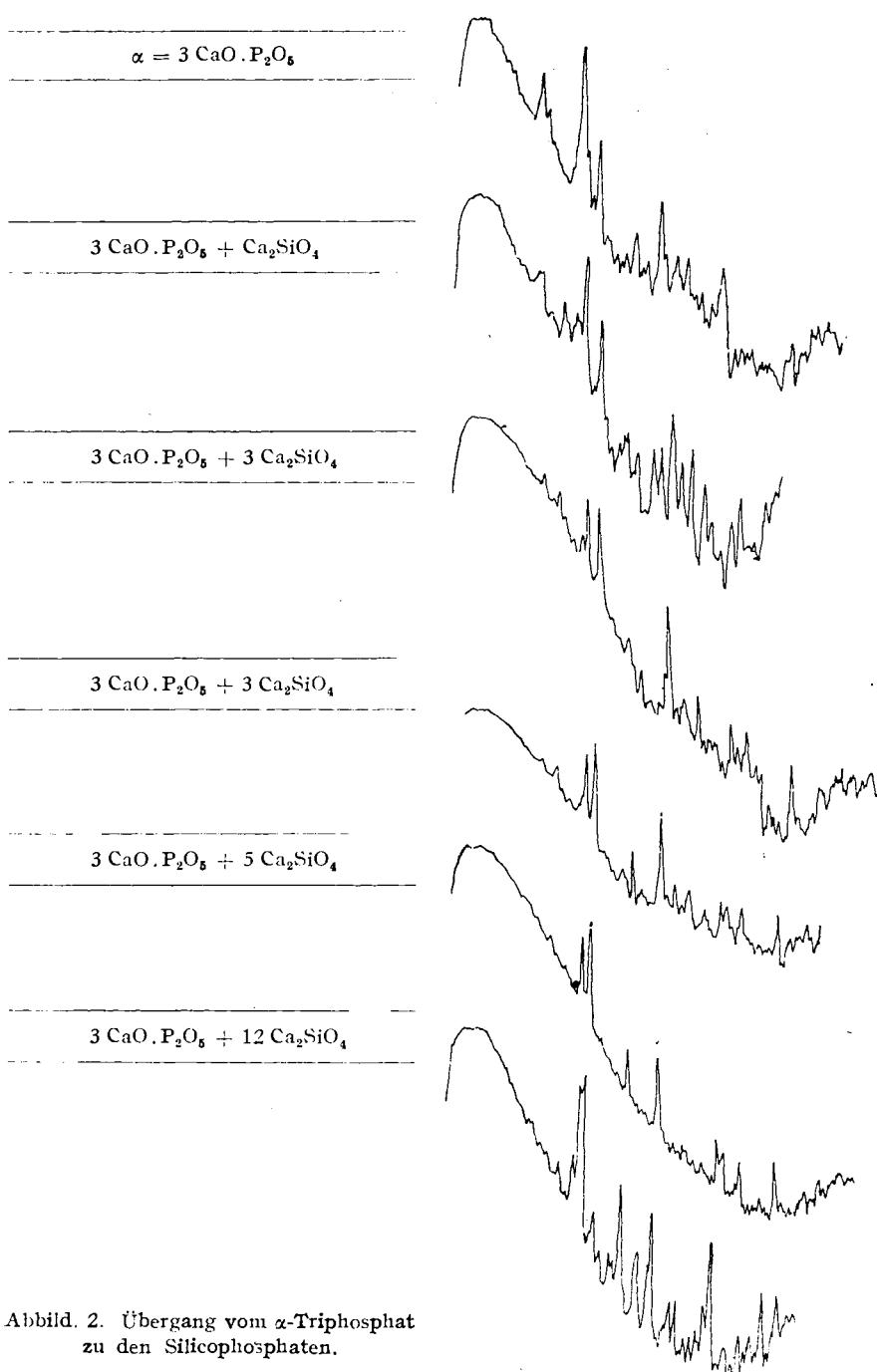


Abbildung. 2. Übergang vom  $\alpha$ -Triphosphat zu den Silicophosphaten.

nächst eine Reihe von Triphosphat mit steigenden Mengen Orthosilicat hergestellt. Die Zusammensetzungen und erhaltenen Krystallstrukturen sind in Tafel 1 wiedergegeben und durch die Intensitätskurven der Debye-Diagramme in Abbild. 2 belegt.

### Tafel 1.

Zusammensetzung	Struktur
$3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ . . . . .	$\alpha$ -Triphosphat
$3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 0.5(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$ . . . . .	Silicocarnotit
$3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . . . . .	
$3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 1.5(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$ . . . . .	Silicophosphatstrukturen mit allmählichen Übergängen
$3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$ . . . . .	
$3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$ . . . . .	
$3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 5(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$ . . . . .	
$3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 12(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$ . . . . .	

Überraschenderweise erhält man nun aber eine ganz analoge Reihe, wenn man nicht Triphosphat, sondern Diphosphat mit steigenden Mengen Orthosilicat kombiniert. Da die Di-Reihe bereits bei niederen Silicatzugaben zu den charakteristischen Silicophosphatstrukturen führt, schien es sogar so, als wenn die Di-Reihe die in den Krystallisationen vorliegenden Zusammensetzungen richtiger wiedergibt als die Tri-Reihe. Allerdings war zu berücksichtigen, daß nur in der Tri-Reihe die Glieder mit niederm Orthosilicatgehalt die Silicocarnotitstruktur ergaben, die Glieder der Di-Reihe dagegen die Struktur des  $\alpha$ -Triphosphats.

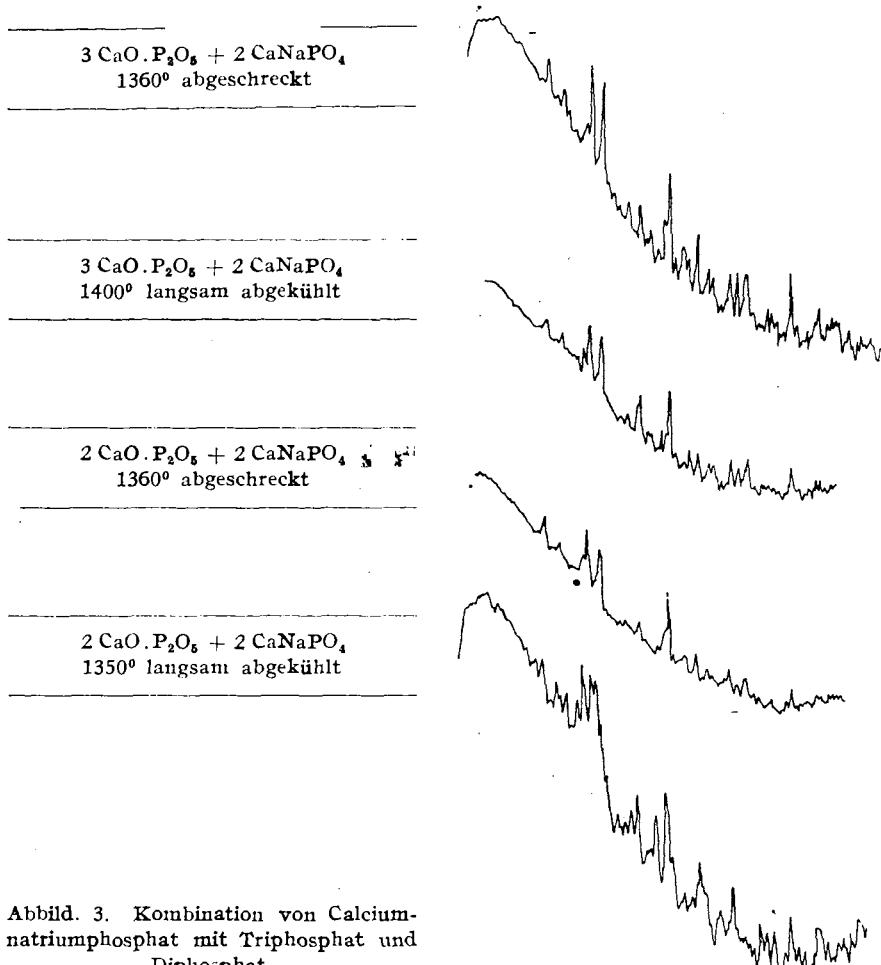
Um eine Klärung herbeizuführen, wurden zunächst Temperungsversuche mit langsamter Abkühlung durchgeführt. Sie führten jedoch nicht zum Ziel, da die Versuchsdauern, wie sich später herausstellte, nicht lange genug ausgedehnt wurden. Dagegen brachte eine Substitution des Orthosilicats durch das bausteinmäig analog zusammengesetzte Calciumnatriumphosphat den gewünschten Erfolg. Es wurden folgende Präparate in Vergleich gesetzt:

- 1)  $2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  und  
 $2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{CaNaPO}_4$

2)  $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  und  
 $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{CaNaPO}_4$

Bei der Durchführung dieser Versuche zeigte sich, daß die bis dahin geübte Herstellung der Präparate mit Hilfe der Knallgas-Abtropfmethode nicht in der Lage ist, die Reproduzierbarkeit der Präparate zu gewährleisten. Bei der Knallgas-Abtropfmethode treten bei den Silicophosphaten nur zu vernachlässigende Verflüchtigungen von Phosphor ein. Beim Calcium-natriumphosphat ist infolge der Zähflüssigkeit der Schmelzen die Erhitzungsdauer wesentlich länger, so daß starke Verflüchtigungen, insbesondere auch von Natriumoxyd, stattfinden. Die Calciumnatrium-Phosphat-Präparate wurden daher im Sinterverfahren in einem Platintiegel hergestellt. Der Tiegel war in einem senkrecht stehenden, unten offenen Silitstabofen aufgehängt. Um die bei höherer Temperatur stabile Modifikation zu erhalten, konnte das Glühprodukt durch Senken des Tiegels in Wasser schnell abgeschreckt werden. Die bei niedrigeren Temperaturen stabilen Modifikationen wurden durch nachträgliche Temperung in einem gewöhnlichen Tiegelofen hergestellt.

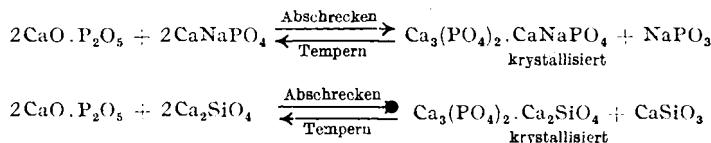
Es ergab sich nun, daß die obigen Reihen zunächst übereinstimmende Strukturen aufwiesen, jedoch zeigte sich beim Tempern der bei etwa 1400° aus Diphosphat, Soda und Calciumcarbonat synthetisierten und abgeschreckten Präparate ein charakteristischer Unterschied. Die Kombination  $3CaO \cdot P_2O_5$



Abbild. 3. Kombination von Calcium-natriumphosphat mit Triphosphat und Diphosphat.

+  $2CaNaPO_4$  blieb, wie Abbild. 3 zeigt, auch bei sehr langsamer Abkühlung in gleicher Krystallstruktur erhalten, die Kombination  $2CaO \cdot P_2O_5 + 2CaNaPO_4$  dagegen erfuhr eine Zersetzung in die Ausgangskomponenten Diphosphat und Calciumnatriumphosphat. Schließlich wurde auch beim Silicophosphat entsprechender Zusammensetzung durch Anwendung sehr langer Temperzeiten die analoge Zersetzung erzwungen. Offenbar liegt das an dem höheren

Schmelzpunkt und der bei tiefer Temperatur langsameren Umwandlungsgeschwindigkeit. Die Gleichgewichtsverhältnisse der mit Diphosphat hergestellten Präparate lassen sich, wie folgt, schematisch wiedergeben:



Zum Beweis wurden folgende analytische Untersuchungen angestellt:

1) Da  $\text{NaPO}_3$  in Wasser löslich ist, wurde das abgeschreckte Reaktionsprodukt der ersten Gleichung in einem Schüttelversuch 3 Stdn. mit Wasser behandelt. Das Filtrat ergab im Gegensatz zum entsprechenden Reaktionsprodukt aus Triphosphat und Calciumnatriumphosphat eine positive Phosphorsäurereaktion.

2) Bei der Annahme, daß sich nur Triphosphat als Bauelement betätigt, muß für die abgeschreckten Körper, die sich aus Diphosphat synthetisieren lassen, im Fall des Silicophosphat-Körpers das gesamte  $\text{P}_2\text{O}_5$ , im Fall des Calciumnatriumphosphat-Körpers  $\frac{3}{4}$  des  $\text{P}_2\text{O}_5$  als Orthophosphat vorliegen. Um dies analytisch zu bestätigen, erwies sich die colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure nach der Methode von K. C. Scheel<sup>18)</sup> als sehr geeignet. Sie beruht auf der Extinktionsmessung des reduzierten, blaugefärbten Phosphormolybdänsäure-Komplexes. Jedoch wird die blaue Komplexverbindung lediglich von der Orthophosphorsäure und weder von der Meta- noch von der Pyrophosphorsäure geliefert. Durch die Wahl geeigneter Lösungsmittel, in denen eine Hydratation der Meta- bzw. Pyrosäure zur Orthophosphorsäure verhindert werden kann, läßt sich zunächst der Gehalt an Orthosäure ermitteln. Durch längeres Kochen dieser Lösung kann man nun die weniger hydratisierten Phosphorsäuren ebenfalls in die Orthoform überführen und gelangt so durch Differenzbestimmung zur Menge der vorliegenden Pyro- oder Metaphosphorsäure. Eine Entscheidung, ob Pyro- oder Metasäure vorliegt, kann dieses Verfahren allerdings nicht liefern.

Als geeignetes Lösungsmittel erwies sich kalte, verdünnte Salpetersäure, da sich hierin sowohl der Calciumnatriumphosphat- als auch der Calciumsilicat-Körper trübungsfrei auflöst. Auch kalte Citronensäure ist geeignet. Durch anschließendes Kochen findet man die Gesamtphosphorsäure und erhält einen Vergleichswert zur Bestimmung des Gesamtgehalts an  $\text{P}_2\text{O}_5$ , die durch direkten Siedeaufschluß mittels Schwefelsäure durchgeführt wurde.

In der Tafel 2 sind die Ergebnisse der Versuche aufgeführt:

Tafel 2.

Körper	Lösungsmittel	Extinktion	$\text{P}_2\text{O}_5$ in %
$2\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{CaNaPO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4$ . . . . .	0.825	48.5
	Citronensäure, kalt . . . . .	0.491	28.25
	Citronensäure, gekocht . . . . .	0.842	49.5
	$\text{HNO}_3$ , kalt . . . . .	0.496	29.2
	$\text{HNO}_3$ , gekocht . . . . .	0.846	49.8

<sup>18)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 105: 256 [1938].

Tafel 2 (Fortsetzung).

Körper	Lösungsmittel	Extinktion	$P_2O_5$ in %
$2CaO \cdot P_2O_5 + 2Ca_2SiO_4$	$H_2SO_4$ .....	0.416	24.5
	Citronensäure, kalt .....	0.420	24.7
	Citronensäure, gekocht .....	0.420	24.7
	$HNO_3$ , kalt .....	0.415	24.4
	$HNO_3$ , gekocht .....	0.416	24.5
	Ammoniumcitrat, kalt .....	0.379	22.9
	Ammoniumcitrat, gekocht ....	0.374	22.6

Die Analysenergebnisse für den Körper aus  $2CaO \cdot P_2O_5 + 2Ca_2SiO_4$  bestätigen vollauf die oben ausgesprochene Vermutung. Man erhält sowohl beim kalten Lösungsversuch als auch nach erfolgter Hydratation (d. h. Kochen der Lösung) das enthaltene  $P_2O_5$  als Orthophosphorsäure. Beide Ergebnisse stimmen genau mit dem Wert der Gesamtphosphorsäureermittlung überein. Der mit Diphosphat erhaltene Silicophosphatkörper enthält also das gesamte  $P_2O_5$  als Orthophosphat.

Bei dem aus  $2CaO \cdot P_2O_5 + 2CaNaPO_4$  erhaltenen Produkt müßten sich die Analysenergebnisse für  $P_2O_5$  als Metaphosphat zu  $P_2O_5$  als Orthophosphat verhalten wie 1:3. Erhalten wird etwa 1:1.5. Bei der Annahme, daß lediglich Diphosphat,  $2CaO \cdot P_2O_5$ , neben Calciumnatriumphosphat,  $CaNaPO_4$ , vorliegt, beträgt das Verhältnis 1:1. Die Tatsache, daß das Zahlenverhältnis 1:3 nicht erreicht wird, zeigt, daß es nicht zu einer vollkommenen Umsetzung zu Triphosphat gekommen ist. Die Schwierigkeit, dies zu erreichen, liegt an der relativ großen Zerfallsgeschwindigkeit des Triphosphat-Körpers in die Ausgangskomponenten. Obwohl der für die obigen Untersuchungen zugrunde liegende Körper aus 10 Einzelabschreckungen erhalten wurde, hat sich ein kleiner Teil wieder in Diphosphat,  $2CaO \cdot P_2O_5$ , und Calciumnatriumphosphat,  $CaNaPO_4$ , zurückgebildet. Qualitativ konnte das Pyrophosphat neben Metaphosphat einmal durch die röntgenographische Nachprüfung, ferner nach der Methode von Wurzschildt und Schuhknecht<sup>19)</sup> nachgewiesen werden.

Nach diesen Ergebnissen scheint mit Sicherheit erwiesen, daß in dem System  $CaO-P_2O_5-SiO_2$  vornehmlich solche Krystallisationen entstehen, die sich aus der Kombination von Triphosphat und Orthosilicat herleiten. Kombinationen, die im benachbarten kalkärmeren oder kalkreicherem Gebiet liegen (vergl. Abbild. 1) geben dieselben Krystallisationen, wobei im ersten Fall die Bildung von Metasilicat, im anderen Fall die Bildung von Calciumoxyd (bereits von Blome) nachgewiesen werden konnte. Das an Orthosilicat ärmste Produkt in der Reihe ist der Silicocarnotit. Mit steigendem Orthosilicatgehalt folgen weitere Silicophosphate als wahrscheinlich isodimorphe Mischkrystallreihe der allgemeinen Formel  $3CaO \cdot P_2O_5 + xCa_2SiO_4$ , wobei  $x > 1.5$  ist. Dabei ist das Silicophosphat  $3CaO \cdot P_2O_5 + 2Ca_2SiO_4$  isomorph mit  $3CaO \cdot P_2O_5 + 2CaNaPO_4$ . Auch die folgenden Silicophosphate zeigen, soweit sich bisher übersehen läßt, Beziehungen zum Calciumnatriumphosphat, indem das Debye-Diagramm des  $3CaO \cdot P_2O_5 + 5Ca_2SiO_4$  demjenigen des  $\alpha-CaNaPO_4$  und ferner das Diagramm des  $3CaO \cdot P_2O_5 + 12Ca_2SiO_4$  demjenigen des

<sup>19)</sup> Angew. Chem. 52, 711 [1939].

$\beta\text{-CaNaPO}_4$ <sup>20)</sup> ähnelt. Um diese Verhältnisse endgültig zu klären, sind weitere synthetische, analytische und strukturanalytische Untersuchungen erforderlich, die durch den Krieg hinausgeschoben werden mußten, jedoch kürzlich wieder in Angriff genommen werden konnten. Die gefundene Isomorphiebeziehung läßt wegen der Beständigkeit der erhaltenen Produkte bei Temperung die Herstellung größerer Krystalle nicht aussichtslos erscheinen, so daß eine Strukturbestimmung angeschlossen werden könnte. Da die Silicophosphate mit höherem Orthosilicatgehalt zum Orthosilicat selbst überleiten, erscheint es möglich, daß sie für die Aufklärung der Strukturen des Orthosilicats Bedeutung erlangen können<sup>21)</sup>.

Für die Durchführung der vorstehenden Untersuchung standen Apparate der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung, wofür ich dieser meinen besten Dank sage.

## 281. Arthur Binz: Zur Geschichte des Äthers als Narkoticum und über die Mitwirkung deutscher Ärzte bei der Einführung der Narkose.

(Aus Berlin eingegangen am 5. November 1942.)

Aus den Vorschriften zur Verarbeitung und Verwendung heilkraftiger mineralischer und pflanzlicher Stoffe, welche die Experimentatoren des Altertums und des frühen Mittelalters hinterlassen hatten, entwickelten sich allmählich die Begriffe, welche wir „Pharmazie“ und „Therapie“ nennen, nachdem im Jahre 1240 Kaiser Friedrich II. von Hohenstaufen für seine Stammländer Sizilien und Unteritalien eine Medizinalverordnung erlassen hatte, durch welche die Tätigkeitsbereiche der Ärzte und Apotheker voneinander getrennt wurden. In bestimmten Städten erhielten vereidigte Apotheker, die man „Stationarii“ nannte, die Erlaubnis zur Bereitung von Arzneien, für welche die Preise anflich festgesetzt wurden. Diese Einrichtung wurde im Laufe der Zeit auch von deutschen Städten unter Aufsicht der Landesherren übernommen, und zwar zuerst in Nürnberg.

Auf diesem Nährboden entwickelten sich die pharmazeutischen Arbeiten und therapeutischen Erfahrungen unter der geistigen Führung von Cordus und Paracelsus.

Von besonderer Bedeutung wurde die Darstellung des Äthers im Jahre 1540 durch Valerius Cordus, Dozent der Materia Medica des Dioscorides in Wittenberg. In seiner Schrift „De artificiosis Extractionibus Liber“ zeigt eine Abbildung den gläsernen Destillierkolben zum Erwärmen von Schwefelsäure mit Weingeist, welch letzterer durch ein seitliches Einflußrohr ständig nachfloß; am angeschnittenen Helm ist das absteigende Abflußrohr angebracht.

Cordus hat bekanntlich ein berühmtes Apothekerdispensatorium, das erste deutsche Arzneibuch, geschrieben. Der Nürnberger Senat erhielt Kunde davon, und es zeugt von dem regen geistigen Leben in der Stadt Dürers und der Meistersinger, daß der Senat dem Verfasser im Jahre 1543 eine hohe

<sup>20)</sup> Die Frage, ob das  $\beta\text{-CaNaPO}_4$  die  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Struktur besitzt, wird zurzeit zwischen R. Klement (Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **240**, 40 [1938]) und O'Daniel (Ztschr. Kristallogr. [A] **104**, 356 [1942]) diskutiert.

<sup>21)</sup> Vergl. H. O'Daniel u. L. Tscheischwili, Ztschr. Kristallogr. [A] **103**, 178 [1941].