

HfN—NbN abgesehen, alle Paare lückenlos mischbar. Da NbN in den Mischungen als B1-Typ auftritt, kann dieses anomale Verhalten nicht durch die bei tiefen Temperaturen einsetzende Instabilität allein bedingt sein, zumal TaN sogar ohne B1-Form in erheblichem Maße in HfN löslich ist. Auch die bedeutende Zunahme der Löslichkeit von VN in HfN — vergleichsweise zum Karbidsystem — weist auf die Besonderheit beim System: HfN—NbN.

Was das HfN—VN-System betrifft, so wird hier die Volumbedingung zwar nicht hinsichtlich der Radien des Metalls, wohl aber in der relativen Differenz der Gitterparameter etwas günstiger. Man darf annehmen, daß das stärker unedle und größere Metallatom, also Hafnium, mehr ionisiert wird als Vanadium, wodurch sich die Rümpfe besser angleichen. Eine systematische Fehlbesetzung mit einer eventuellen Ordnungstendenz oder Clusterbildung kann damit einhergehen. Bemerkenswert ist, daß im analogen System: ZrN—VN *Duwez* und *Odell* bei 2550° C eine viel größere Mischungslücke (> 94%) finden.

Die Gesamtheit der Karbonitridsysteme zeigt klar, daß sich Kohlenstoff- und Stickstoffbausteine in dieser Klasse recht wenig unterscheiden.

Über einige physikalische Eigenschaften dieser Mischphasen wird später berichtet.

## Mischkristallbildung der Hydroxylapatite von Calcium und Strontium

(Kurze Mitteilung)

Von

**E. Hayek und H. Petter**

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 30. Januar 1960)

Die Frage nach der Möglichkeit und den Grenzen des Einbaus von Strontium in das Gitter des Calcium-hydroxylapatites, welcher den wesentlichen Bestandteil der Mineralsubstanz der Knochen bildet, hat in letzter Zeit wegen der Verseuchung der Atmosphäre mit Radio-Strontium erheblich an Bedeutung gewonnen. Wegen der Analogie des Gitterbaus<sup>1</sup> und der Ähnlichkeit der Ionenradien (Ca = 1,06, Sr = 1,26 nach *Goldschmidt*) ist zwischen  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  und  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  Mischkristallbildung zu erwarten.

Versuche in dieser Richtung haben *Lagergren* und *Carlström*<sup>2</sup> unternommen. Sie brachten Gemische der beiden Apatite im festen Zustand bei 1300° zur Umsetzung und erhielten röntgenographisch einheitliche

<sup>1</sup> R. Klement, Z. anorg. allg. Chem. **242**, 215 (1939).

<sup>2</sup> C. Lagergren und D. Carlström, Acta Chem. Scand. **11**, 545 (1957).

Phasen, deren Achsenlänge dem Ca/Sr-Verhältnis bei den Atomverhältnissen 9/1, 5/5 und 1/9 proportional war, während bei den anderen Zusammensetzungen eine Homogenität nicht erreicht werden konnte. Bei den Atomverhältnissen 7/3, 6/4 und 4/6 entstand überhaupt kein erkennbares Röntgendiagramm; bei 3/7 und 2/8 war die Proportionalität zwischen Achsenlänge und Atomverhältnis nicht gegeben.

Dieses Ergebnis entspricht nicht den Erwartungen, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß die Umsetzung im festen Zustand auch bei 1300° nicht vollständig ist und auch verschieden stabile Produkte der bereit beginnenden Wasserabspaltung keine idealen Umsetzungsbedingungen schaffen.

Wir suchten daher das Problem zunächst durch hydrothermale Umsetzung mechanischer Gemische zu lösen, erhielten aber auf diesem Weg ebenfalls keine klaren Röntgendiagramme. Anscheinend sind die Löslichkeiten der beiden Apatite in NaOH zu verschieden. Guten Erfolg hatten wir hingegen bei Verwendung der vor einiger Zeit von uns entwickelten Methode<sup>3</sup> der gegenseitigen Fällung stark ammoniakalischer Lösungen von Ammonphosphat und Calciumnitrat, hier mit Strontiumsalz in wechselndem Mengenverhältnis gemischt.

Nach Durchführung des experimentellen Teils unserer Arbeit erschien eine Publikation von *R. L. Collin*<sup>4</sup>, welche nach einem aus unserer Methode entwickelten Verfahren, nämlich Ersatz von NH<sub>3</sub> durch Äthylen-diamin, dasselbe Problem erfolgreich behandelte. Es ergab sich eine kontinuierliche Reihe von festen Lösungen der beiden Hydroxylapatite und die berechneten Gitterkonstanten liegen gut auf einer Geraden zwischen den Werten der reinen Substanzen.

Unsere Versuche unterschieden sich von denen *Collins*, abgesehen von der Base, dadurch, daß stets äquivalente Mengen von Ca<sup>2+</sup> und Sr<sup>2+</sup> einerseits und PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> andererseits im Apatitverhältnis eingesetzt wurden, und nicht ein Kationüberschuß. Um die Fällungen völlig homogen zu erhalten, d. h. Hydroxylapatit frei von HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ion bzw. „Oktophosphat“<sup>5</sup>, war es hier notwendig, das Fällungsgemisch etwa 1/2 Stde. zum Sieden zu erhitzen. Es wurde gegenüber der ursprünglichen Vorschrift<sup>3</sup> auch in wesentlich stärkerer Verdünnung gearbeitet, nämlich so, daß ca. 7 g Apatit aus 1 l Lösung erhalten wurden.

Von den Präparaten wurden nach 3stdg. Glühen bei 900° *Debye*-Diagramme hergestellt (Cu-K $\alpha$ -Strahlung, Kamera r = 57,3 mm), welche gut vermeßbar waren und eine kontinuierliche Änderung der analogen 9-Werte ergaben. Die charakteristischen Reflexe sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

<sup>3</sup> *E. Hayek und W. Stadtmann*, Angew. Chem. **67**, 327 (1955).

<sup>4</sup> *R. L. Collin*, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 5275 (1959).

<sup>5</sup> *E. Hayek, H. Newesely, W. Hassenteufel und B. Krismer*, Mh. Chem. **91**, 249 (1960).

Werte von  $2\theta$  aus *Debyeogrammen* von Ca-Sr-Hydroxylapatiten

<i>hkl</i>	112	222	123	332
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{10}$ .....	32,2	46,9	49,8	64,2
7 Ca:3 Sr .....	31,7	46,2	48,8	62,9
5 Ca:5 Sr .....	31,5	45,8	48,4	62,2
3 Ca:7 Sr .....	31,2	45,3	47,9	61,4
$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .....	31,0	44,9	47,3	60,6

Die Ergebnisse von *Collin*<sup>4</sup>, wonach eine durchgehende Reihe homogener fester Lösungen von Ca- und Sr-Hydroxylapatit sich bilden kann, sind damit bestätigt. Eine weitere Durcharbeitung erübrigt sich im Hinblick auf die ausführliche Publikation der mit reicherer apparativen Hilfsmitteln ausgeführten Arbeit *Collins*.

## Eine neue Methode zur Darstellung von Thiozuckern

(Kurze Mitteilung)

Von

**V. Prey und F. Grundschober**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 11. März 1960)

Durch direkte Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}$  in Dimethylformamid auf *Pictetsches Anhydrid* kann aus Glucose in fast quantitativer Ausbeute 1-Thio- $\beta$ -D-glucopyranose erhalten werden.

Durch Spaltung der Senfölglucoside konnten *Schneider* und *Wrede*<sup>1</sup> erstmals 1-Thio- $\beta$ -D-glucopyranose erhalten.

Es hat später nicht an Versuchen gefehlt, die Thioglucose zu gewinnen, so von *Schneider*<sup>2a</sup> durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}$  auf Glucose in Pyridin, wobei undefinierte Produkte entstanden. Spätere Untersuchungen von *Schneider* und *Stiehler*<sup>2b</sup> sowie *Schneider* und *Beuther*<sup>2c</sup> ergaben, daß dabei ein Gemisch des Monothiozuckers und Trithiodisaccharides entsteht. Durch Einwirkung einer alkoholischen Kaliumdisulfidlösung auf Acetobromglucose erhielt *Wrede*<sup>2d</sup> das 2,3,4,6,2',3',4',6'-Octa-O-acetyl- $\beta$ , $\beta'$ -D-diglucopyranosyldisulfid in geringer Ausbeute. Aus diesem konnte nach Reduktion mit Zink und Essigsäure und Verseifung der Acetylgruppen 1-Thio- $\beta$ -D-glucopyranose als Sirup gewonnen werden. Auch über die Xanthogenate konnten *Schneider*, *Gille* und *Eisfeld*<sup>2e</sup> nach *Zemplén* durch Verseifung das Natriumsalz der 1-Thio- $\beta$ -D-glucopyranose in schlechter Ausbeute erhalten.

Ein anderer Weg zur Einführung der Sulfhydrylgruppe geht über die hydrolytische Spaltung von acetylierten Isothioharnstoffglucosiden. *Schneider*, *Clibbens*, *Hüllweck* und *Steibelt*<sup>2f</sup> erhielten beim Zerfall von Phenylthioure-

<sup>1</sup> *W. Schneider* und *F. Wrede*, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 2225 (1914).

<sup>2</sup> a) *W. Schneider*, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 1638 (1916); b) *W. Schneider* und *O. Stiehler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 2131 (1919); c) *W. Schneider* und *A. Beuther*, ebda. 2135; d) *F. Wrede*, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1756 (1919); Z. physiol. Chem. **119**, 46 (1922); e) *W. Schneider*, *E. Gille* und *K. Eisfeld*, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1244 (1928); f) *W. Schneider*, *D. Clibbens*, *G. Hüllweck* und *W. Steibelt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 1260 (1914);