

# Eine neue physikalisch-chemische Methode zur Bestimmung von Einzelbestandteilen in Gemischen

Unter besonderer Berücksichtigung

ihrer Anwendung auf die Untersuchung von Mineralölen, synthetischen Ölen und Teerfraktionen

Von Dr. GÜNTHER IBING

Hauptlaboratorium der Ruhröl G.m.b.H., Hugo-Stinnes-Werke in Bottrop i. Westf.

## Theoretische Grundlage der Methode.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebene, auf den physikalisch-chemischen Gesetzen der molekularen Lösung beruhende Methode dient zur quantitativen Bestimmung von Einzelbestandteilen in Gemischen. Ihr Anwendungsbereich ist aber weitgehender. So soll z. B. gezeigt werden, wie sich diese Methode zur Lösung analytischer Probleme der Mineralöl- und Teerchemie erfolgreich anwenden läßt. Die theoretische Grundlage der Methode beruht auf folgender Überlegung:

Nach dem Raoult'schen Gesetz ist

$$M = \frac{K \cdot g}{L \cdot \Delta t}$$

Hierin bedeuten:

M das Mol.-Gew. des gelösten Stoffes

g das Gewicht des gelösten Stoffes

$\Delta t$  die Gefrierpunktniedrigung

K die für das Lösungsmittel charakteristische Konstante

L das Gewicht des Lösungsmittels

Diese Formel, die entsprechend auch auf die Siedepunkterhöhung angewendet werden kann, ermöglicht unter der Voraussetzung, daß sich der Stoff in einem geeigneten Lösungsmittel molekular löst, die bequeme Bestimmung des Molekulargewichtes aus zwei einfachen Temperaturmessungen. Die Konstante K ist aus der latenten Schmelzwärme des Lösungsmittels und der Schmelztemperatur berechenbar; sie ist aber einfacher für jedes Lösungsmittel empirisch bestimmbar nach der Formel

$$K = \frac{K \cdot g}{L \cdot \Delta t}$$

Handelt es sich bei der gelösten Substanz nicht um einen chemisch einheitlichen Körper, sondern um ein Gemisch mehrerer Verbindungen, so addieren sich die osmotischen Drucke der einzelnen Moleküle, und die Gefrierpunktniedrigung wird so sein, daß sich daraus ein Molekulargewicht errechnet, das dem arithmetischen Mittel der Molekulargewichte der Einzelbestandteile entspricht. Dieser Fall liegt z. B. vor, wenn man das Molekulargewicht von Benzenen, Mineralölen, Teerölen usw. bestimmt. Stellt man sich nun aber den Fall vor, daß das zu bestimmende Substanzgemisch zu einem Teil aus der Verbindung besteht, die auch als Lösungsmittel für die Molekulargewichtsbestimmung Verwendung findet, z. B. wenn man eine Molekulargewichtsbestimmung eines Benzin-Benzol-Gemisches in Benzol als Lösungsmittel durchführen wollte, so wird das ermittelte Molekulargewicht falsch. In der Formel  $M = \frac{\Delta t \cdot M \cdot L}{g}$  wird der lösungsmittelgleiche Teil von g keine Gefrierpunktniedrigung hervorrufen;  $\Delta t$  wird zu klein und damit das gefundene Molekulargewicht (falsches Molekulargewicht  $M_f$ ) zu groß.

Das richtige Molekulargewicht ( $M_r$ ) läßt sich leicht bestimmen, indem man ein Lösungsmittel wählt, das in dem zu bestimmenden Substanzgemisch sicher nicht enthalten ist.

Die mathematische Beziehung zwischen  $M_r$  und  $M_f$  läßt sich folgendermaßen ableiten:

Es sei:

$M_r$  = richtiges Molekulargewicht des zu untersuchenden Substanzgemisches.  $M_r$  wird bestimmt in einem Lösungsmittel, das in dem Substanzgemisch nicht vorhanden ist. (Bestimmung I.)

$M_f$  = falsches Molekulargewicht des zu untersuchenden Substanzgemisches.  $M_f$  wird bestimmt, indem man als Lösungsmittel die chemische Verbindung nimmt, deren prozentualer Anteil in dem Substanzgemisch ermittelt werden soll. (Bestimmung II.)

$M_l$  = Molekulargewicht der zu bestimmenden chemischen Verbindung und somit des Lösungsmittels bei Bestimmung II.

$M_y$  = Molekulargewicht des zu untersuchenden Substanzgemisches nach Abzug der Anteile von Molekulargewicht  $M_l$ .

X = Prozentualer Anteil der zu bestimmenden chemischen Verbindung im Substanzgemisch.

Zur Vereinfachung setzt man besser:  $x = \frac{X}{100}$ .

L = Lösungsmittelmenge in g bei Bestimmung II.

G = Substanzgemischmenge in g bei Bestimmung I.

$$(a) M_y = x \cdot M_l + (1-x) M_r \quad (b) \frac{M_f}{M_y} = \frac{\frac{G}{L}}{\frac{G}{L} + \frac{L}{L(1-x)}} = \frac{L + Gx}{L(1-x)}$$

$$M_y = \frac{M_f L (1-x)}{L + Gx}$$

Der Wert für  $M_y$  in (a) eingesetzt ergibt:

$$M_r = x \cdot M_l + (1-x) \frac{M_f L (1-x)}{L + Gx}$$

$$M_r(L + Gx) = x M_l(L + Gx) + M_f L (1-x)^2$$

$$M_r L + M_r Gx = M_l Lx + M_l Gx^2 + M_f L - 2 M_f Lx + M_f Lx^2$$

$$M_l G + M_f Lx^2 + (M_l L - 2 M_f L - M_r G)x = M_r L - M_f L$$

Setzt man:

$$\begin{aligned} a &= M_l \frac{G}{L} + M_f \\ b &= M_l - 2 M_f - M_r \frac{G}{L} \\ c &= M_r - M_f \end{aligned}$$

so vereinfacht sich die quadratische Gleichung:

$$ax^2 + bx + c = 0$$

$$x^2 + \frac{b}{a}x + \frac{c}{a} = 0 \quad \left( \frac{b}{2a} \right)^2 = \frac{c}{a} + \left( \frac{b}{2a} \right)^2$$

$$\left( x + \frac{b}{2a} \right)^2 = \frac{4ac + b^2}{4a^2}$$

$$x = -\frac{b}{2a} \pm \sqrt{\frac{4ac + b^2}{4a^2}}$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{4ac + b^2}}{2a}$$

Um von x zu dem gesuchten Prozentgehalt X zu gelangen, muß x mit 100 multipliziert werden.

Je nach dem Verhältnis der einzelnen Molekulargewichte zueinander kann das Plus- oder Minuszeichen vor der Wurzel richtig sein. Bei der Anwendung des falschen Vorzeichens erhält man einen Wert von X über 100. Im allg. muß mit dem Minuszeichen gerechnet werden.

Es ist also möglich, die Beziehung zwischen  $M_f$  und  $M_r$  in einer einfachen mathematischen Formel auszudrücken. Die Auswertung dieser Formel, deren Ausrechnung von jedem Laboranten leicht vorgenommen werden kann, ermöglicht also theoretisch, aus zwei einfachen Molekulargewichtsbestimmungen quantitative Bestimmungen von Einzelbestandteilen in Gemischen vorzunehmen.

## Anwendungsbereich.

Die Analysenmethode ist auf keine Körperklasse beschränkt und kann Anwendung auf die Bestimmung organischer wie anorganischer Verbindungen finden, wenn folgende Punkte erfüllt sind:

1. Das zu untersuchende Substanzgemisch muß sich in einem Lösungsmittel molekular lösen. Es darf in ihm also weder Ionen bilden, noch dürfen die Einzelmoleküle zu Molekülkomplexen zusammentreten. Weiterhin dürfen in dem gelösten Stoff keine Anteile sein, die mit dem Lösungsmittel isomorph sind und mit ihm Mischkristalle bilden.

Da nur verdünnte Lösungen dem Raoult'schen Gesetz streng gehorchen, muß die Konzentration der Lösung immer sehr niedrig gehalten werden. Man wählt also zweckmäßig ein Lösungsmittel mit möglichst großer Konstante.

Um zu vermeiden, daß durch diese Erscheinungen falsche Bestimmungen gemacht werden, empfiehlt es sich, die Bestimmung des  $M_r$  immer mit 2—3 verschiedenen Lösungsmitteln vorzunehmen, die übereinstimmende Werte ergeben müssen.

2. Die in dem Gemisch zu bestimmende Verbindung muß die Fähigkeit besitzen, das zu untersuchende Gemisch molekular zu lösen. Der Gefrierpunkt der gesuchten Substanz muß gut meßbar sein.

3. Man muß die zu bestimmende Verbindung absolut chemisch rein herstellen können.

Die Fehlergrenze bei den Bestimmungen nach der beschriebenen Methode ist durch die Genauigkeit der Molekulargewichtsbestimmung gegeben. Mit einigem experimentellen Geschick war es auch bei schweren Molekulargewichtsbestimmungen möglich, eine Fehlergrenze von  $\pm 2-10$  relativen Prozent ( $\sim \pm 1\%$  absolut), je nach dem tatsächlichen Prozentgehalt der Substanz an der zu bestimmenden Verbindung, einzuhalten.

Zur Bestimmung der Molekulargewichte können auch andere Methoden dienen. So läßt sich  $M_r$  auch ebullioskopisch ermitteln.  $M_r$  dagegen i. allg. nicht, da die zu analysierende Substanz wohl immer Anteile enthält, die niedriger siedend als das Lösungsmittel. Die Methode von Barger (1) oder Barger-Rast (2) dürfte sich sowohl zur  $M_r$ - als zur  $M_f$ -Bestimmung heranziehen lassen. Der Anwendungsbereich der kryoskopischen Methode, deren Vorteil neben einer großen Konstanten des Lösungsmittels in der schnellen und einfachen Durchführung der Messungen liegt, und die bisher auf den Meßbereich des Quecksilberthermometers beschränkt war, mußte durch Einführung anderer Meßverfahren erweitert werden. Dies wurde erreicht durch Verwendung eines Widerstandsthermometers, dessen Meßbereich etwa zwischen  $-200^\circ$  und  $+700^\circ$  liegt (Abb. 1).

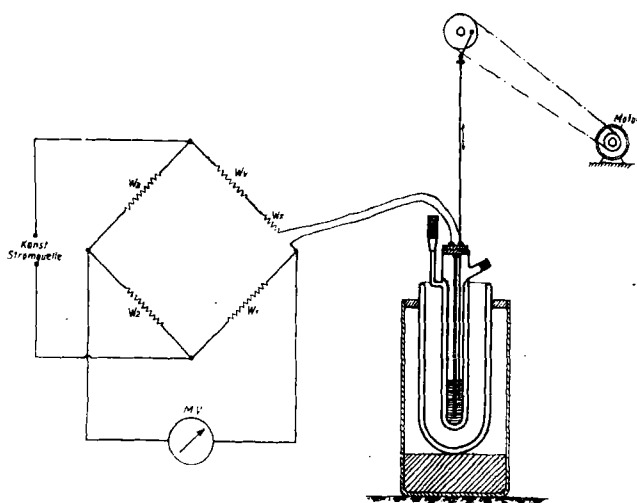


Abb. 1. Schematische Darstellung einer Molekulargewichtsbestimmungs-Apparatur für kryoskopische Messungen zwischen  $-200^\circ$  und  $+700^\circ$ .

An Stelle des Quecksilberthermometers wurde in den üblichen Molekulargewichtsbestimmungsapparat das Widerstandsthermometer eingebaut. Als Badflüssigkeit diente Pentan, das mit flüssigem Stickstoff auf die gewünschte Temperatur gebracht wurde. Um ein Kondensieren der Luftfeuchtigkeit an den kühlen Apparatestellen zu vermeiden, mußte der Stopfen mit dem Widerstandsthermometer dicht aufpassen und der mechanische Rührer durch einen Quecksilberverschluß, wie dieser z. B. von Beckmann(3) angegeben worden ist, versehen werden. Das zweite Rohr für den Luftmantel war an das die Flüssigkeit enthaltende Rohr angeschmolzen und mit einem Röhrchen mit Calciumchlorid versehen, so daß keine Feuchtigkeit in den Luftmantel eindringen konnte.

Das Widerstandsthermometer wurde so geschaltet, daß das Thermometer einen Teil des Widerstandes einer Wheatstoneschen Brückenschaltung darstellte. Der Widerstand des Thermometers war  $100 \Omega$  bei  $0^\circ$ .

Die veränderlichen Widerstände  $W_v$  und  $W_x$  wurden so gewählt (z. B.  $W_v = 400 \Omega$ ,  $W_x = 36 \Omega$ ,  $W$  Thermometer bei  $-90^\circ = 64 \Omega$ ), daß ihr Widerstand gemeinsam mit dem des Thermometers bei der gewünschten Ausgangstemperatur der Messung (z. B.  $-90^\circ$ ) gleich dem der 3 festen Widerstände  $W_1$ ,  $W_2$  und  $W_3$  ( $500 \Omega$ ) war. Um eine möglichst große Meßgenauigkeit zu erzielen, wurde die Empfindlichkeit des Millivoltmeters so eingestellt, daß sein gesamter Skalenbereich von 50,00 m. V. einer Temperaturdifferenz von  $5,00^\circ$  entsprach.

So war es bei der Einteilung des Instrumentes möglich, 1,0 m. V. =  $0,1^\circ$  abzulesen und 0,1 m. V. =  $0,01^\circ$  noch zu schätzen. Diese Meßanordnung erlaubt also Temperaturmessungen mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,02^\circ$ , die für Molekulargewichtsbestimmungen i. allg. ausreicht.

Beim Übergang von einem Meßbereich (der also  $5^\circ$  betrug) auf einen anderen, brauchte nur der Widerstand  $M_x$  verändert zu werden. Die Feststellung der absoluten Temperatur ist, da es sich bei Molekulargewichtsbestimmungen nur um Differenzmessungen handelt, nicht notwendig. Da weiterhin für jedes Lösungsmittel die Konstante in der Apparatur selbst ermittelt wird, sind geringe Ungenauigkeiten in dem Millivolt-Grad-Celsius-Verhältnis auf die Molekulargewichtsbestimmung ohne Einfluß.

Sehr wichtig für genaue Messungen dagegen ist, daß die Widerstände von  $W_v$  und  $W_x$  und  $W_{1-3}$  gleiche Temperatur haben und bei den geringen Temperaturschwankungen des Arbeitsraumes konstant bleiben, und daß eine absolut konstante Stromquelle benutzt wird.

Die Meßanordnung hat sich, wie dies am Beispiel der Toluol- und Xylolbestimmungen gezeigt wird, zur Molekulargewichtsbestimmung sehr gut bewährt.

## Anwendungsbeispiele.

### 1. Bestimmung von Benzol und seinen Homologen.

Zuerst wurde versucht, das für die Klopffestigkeit der Benzine wichtige Benzol und seine Homologen in Modellgemischen und technischen Benzin zu bestimmen.

a) Die Benzolbestimmung ist sehr einfach durchzuführen, weil man mit dem Beckmann-Thermometer arbeiten kann und ein absolut reines Benzol für Molekulargewichtsbestimmungen im Handel zu beziehen ist. Zur  $M_r$ -Bestimmung wurde Essigsäure benutzt; gerechnet wurde mit dem bekannten Wert der Konstanten  $k = 51$ . Das Ergebnis der Bestimmungen mit Modellgemischen und einem Benzin aus der Hochdruckhydrierung von Steinkohlenpech zeigt Tabelle 1.

b) Da das Toluol einen Erstarrungspunkt von  $\sim -90^\circ$  hat, mußte für die Toluolbestimmung die oben beschriebene Meßanordnung mit Widerstandsthermometer benutzt werden. Trotz der um eine Zehnerpotenz geringeren Meßgenauigkeit gegenüber dem Beckmann-Thermometer konnten auch bei dieser Bestimmung befriedigende Ergebnisse erhalten werden. Zur Ermittlung der Konstanten wurden Molekulargewichtsbestimmungen von verschiedenen Substanzen gemacht und dabei die folgenden Werte gefunden:

Benzol	$k = 44,1$	Mittelwert: $k = 44,4$
Naphthalin	$k = 45,0$	
Nitrobenzol	$k = 43,9$	

Tabelle 1.

### Benzolbestimmungen in Modellgemischen und in einem technischen Benzin.

Nr.	Untersuchte Substanz	$M_r$ -Bestimmung $k = 51,0$				$M_r$ -Bestimmung Lösungsmittel: Essigsäure				$M_r$ errechnet	Gew.-% Benzol		
		G	L	$\Delta t$	$M_f$	G <sub>1</sub>	L <sub>1</sub>	$\Delta t_1$	$M_r$ gemessen		theoretisch	errechnet aus $M_r$ gemessen	$M_r$ errechnet
I	Benzol-Toluol	0,4046	13,185	1,623	96,3	0,6562	15,735	1,781	91,2	91,4	4,1	4,5	4,3
II	Benzol-Toluol	0,3553	13,185	1,288	106,8	0,3491	15,735	0,960	90,1	90,1	13,6	13,6	13,6
III	Benzol-Toluol	0,2001	13,185	0,570	135,7	0,2706	15,735	0,800	86,6	87,5	32,0	32,8	32,0
IV	Benzol-Toluol	0,2911	13,185	0,881	295,5	0,3311	15,735	1,003	81,9	81,4	68,5	68,9	69,3
V	Benzol-Toluol	0,3459	13,185	0,196	682,1	0,3581	15,735	1,102	80,5	79,9	86,5	86,7	86,2
VI	Benzin aus Pechhydrierung	0,2067 0,2616	13,185 13,185	0,727 0,908	111,6 111,4	0,2436 0,2436	15,870	0,588	101,8	—	—	6,91 6,84	—

Tabelle 2.  
Toluolbestimmungen in Modellgemischen und technischen Produkten.

Bestimmung Nr.	Untersuchte Substanz	M <sub>f</sub> -Bestimmung k = 44,4				M <sub>f</sub> -Bestimmung Lösungsmittel: Essigsäure				M <sub>f</sub> errechnet	Gew.-% Toluol		
		G	L	Δt	M <sub>f</sub>	G <sub>1</sub>	L <sub>1</sub>	Δt <sub>1</sub>	M <sub>f</sub> gemessen		theoretisch	errechnet aus M <sub>f</sub> gemessen	errechnet aus M <sub>f</sub> errechnet
I	Toluol-Benzol .....	0,2028 0,3380	13,005 13,005	0,75 1,31	87,6 88,1	0,2423	15,870	0,749	79,6	79,6	10,6	10,7 11,2	10,7 11,2
II	Toluol-Benzol .....	0,8121 0,9402	13,005 13,005	0,59 0,68	460 472	0,2331	15,870	0,642	89,3	89,4	81,0	82,3 82,7	82,3 82,7
III	Je 20,0% Toluol, Benzol, o-, m-, p-Xylol .....	0,4702 0,3704	13,005 13,005	1,25 0,98	128,3 128,9	0,2499	15,870	0,629	97,6	97,6	20,0	21,9 22,5	21,9 22,5
IV	Benzin aus Hydrierung .....	0,2641 0,2758	13,005 13,005	0,76 0,79	118,7 119,1	0,2292	15,870	0,541	104,2	—	—	10,8 11,0	—
V	Leichtöl der Kokerei .....	0,3504 0,2722	13,005 13,005	1,17 0,91	102,2 102,2	0,2413	15,870	0,666	89,3	—	—	12,8 12,8	—
VI	Motorenbenzol der Kokerei ..	0,2946	13,005	1,21	83,1	0,2228	15,870	0,664	82,5	—	—	0,8	—

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Toluolbestimmungen in Benzol-Toluol- und o-, m-, p-Xylol-Benzol-Toluolgemischen dargestellt. Weiter wurden Toluolbestimmungen in technischen Produkten, wie einem Benzin aus der Steinkohlenpechhydrierung und Leichtöl (Vorerzeugnis) und Motorenbenzol der Kokerei durchgeführt.

c) o-, m- und p-Xylol. Bei den Xylolbestimmungen machte sich zum erstenmal die Schwierigkeit bemerkbar, absolut reine Lösungsmittel für die M<sub>f</sub>-Bestimmung zu erhalten. Die im Handel befindlichen Xylole erwiesen sich alle als mehr oder weniger mit Isomeren verunreinigt. Die Reinheitsbestimmung von Lösungsmitteln ist nach der neuen Methode sehr einfach durchzuführen, indem man z. B. eine Molekulargewichtsbestimmung von o-Xylol in m-Xylol als Lösungsmittel durchführt. Enthält o-Xylol geringe Mengen an m-Xylol, so wird man ein Molekulargewicht finden, das höher liegt als das theoretische bzw. das mit Essigsäure oder anderen Lösungsmitteln bestimmte. Aus der Differenz kann man nach der Formel den Gehalt des o-Xylois an m-Xylol berechnen.

Zur Herstellung reiner Lösungsmittel wurden die im Handel bezogenen Xylole noch 2mal in einer 2 m langen Podbielniak-Kolonne fraktioniert und nur ~ 50 % Mittelfraktion herausgeschritten.

Das o- und p-Xylol konnte mit dem Beckmann-Thermometer bestimmt werden, beim m-Xylol wurden die Messungen mit dem Widerstandsthermometer vorgenommen. Die Konstanten wurden wieder mit verschiedenen reinen Substanzen ermittelt. Als Mittelwerte wurden gefunden:

o-Xylol k = 41,2  
m-Xylol k = 31,5  
p-Xylol k = 43,0.

Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse von Xylolbestimmungen bei Xylol-Benzol-Gemischen, Xylolisomeren-Toluol-Benzol-Gemischen und bei einem Benzin aus der Hydrierung von Steinkohlenpech.

Die an dem Beispiel des Benzins aus der Steinkohlenpechhydrierung durchgeführte Untersuchung zeigt, wie man durch die neue Analysenmethode in der Lage ist, die motorisch wichtigsten Einzelbestandteile schnell und einfach zu bestimmen.

Aus den in Tabelle 1—3 dargestellten Einzelbestimmungen ergibt sich folgende Analyse des Hydrierbenzins:

Benzol	6,9 Gew.-%
Toluol	10,9 Gew.-%
o-Xylol	5,9 Gew.-%
m-Xylol	2,9 Gew.-%
p-Xylol	0,0 Gew.-%
	26,6 Gew.-%

Wenn auch nur ein Teil der Gesamtaromaten bestimmt ist (die Schwefelsäuremethode ergibt bei diesem Benzin einen Aromatengehalt von ~ 55%), so wird man sich bei der Beurteilung eines Benzins meist auf die Bestimmung dieser wichtigsten Aromaten (u. U. noch Äthylbenzol, Propylbenzol und der Diäthylbenzole) beschränken können, da diese für die motorischen Eigenschaften des Benzins ausschlaggebender sind als die Aromaten mit langen Seitenketten.

Bemerkenswert ist bei den Xylolbestimmungen noch das Überwiegen des o-Xylois und gänzliche Fehlen von p-Xylol. Dies erklärt sich eindeutig dadurch, daß aus Steinkohlenpech hergestellte Benzine vorwiegend aus ortho-kondensierten Ver-

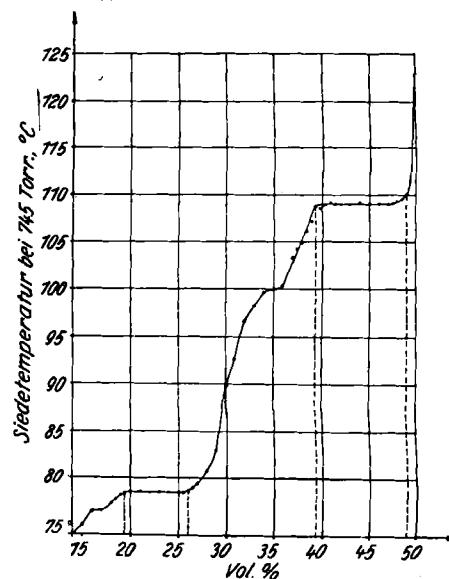


Abb. 2. Bestimmung von Benzol und Toluol in einem durch Hochdruckhydrierung von Steinkohlenpech hergestellten Benzin durch fraktionierte Destillation in einer 2 m hohen Podbielniak-Kolonne.

Tabelle 3.  
Bestimmung der Xylole in Modellgemischen und einem technischen Benzin.

Bestimmung Nr.	Untersuchte Substanz	M <sub>f</sub> -Bestimmung				M <sub>f</sub> -Bestimmung Lösungsmittel: Essigsäure				M <sub>f</sub> errechnet	Gew.-% Xylol			
		G	L	Δt	M <sub>f</sub>	G <sub>1</sub>	L <sub>1</sub>	Δt <sub>1</sub>	M <sub>f</sub> gemessen		theore- tisch	errechnet aus		
												M <sub>f</sub> gemessen	M <sub>f</sub> errechnet	
o-Xylol k = 41,2														
II	o-Xylol-Benzol .....	0,2693	8,630	1,317	97,7	0,2338	15,870	0,688	83,6	83,6	20,0	19,5	19,5	
	o-, m-, p-Xylol-Toluol- Benzol .....	0,2566	8,630	1,075	113,9	0,2841	15,870	0,757	92,3	92,3	21,6	21,8	21,8	
		0,2772	8,630	1,165	113,6							21,5	21,5	
III	Benzin aus Hydrierung .....	0,2178	8,630	0,940	110,7	0,2292	15,870	0,541	104,2	—	—	5,85	—	
m-Xylol k = 31,5														
IV	m-Xylol-Benzol .....	0,2379	12,930	0,49	118,2	0,3275	15,870	0,923	87,3	87,3	32,0	33,8	33,8	
V	Je 20% m-, o-, p-Xylol, Toluol Benzol .....	0,3040	12,930	0,60	123,3	0,2499	15,870	0,629	97,6	97,6	20,0	22,4	22,4	
		0,4097	12,930	0,83	120,2							20,1	20,1	
VI	Benzin aus Hydrierung .....	0,2380	12,930	0,54	107,3	0,2292	15,870	0,541	104,2	—	—	2,9	—	
p-Xylol k = 43														
VII	Je 20% p-, o-, m-Xylol-To- luol-Benzol .....	0,2528	12,915	0,7000	120,3	0,2409	15,870	0,629	97,6	97,6	20,4	19,95	20,4	
VIII	Benzin aus Hydrierung .....	0,2270	12,915	0,745	101,4	0,2292	15,870	0,541	104,2	—	—	0,0	—	
		0,2339	12,915	0,770	101,2									

Tabelle 4.  
Naphthalinbestimmungen in Modellgemischen und technischen Produkten.

Bestimmung Nr.	Untersuchte Substanz	M <sub>r</sub> -Bestimmung k = 67—69				M <sub>r</sub> -Bestimmung Lösungsmittel: Benzo				M <sub>r</sub> errechnet	Gew.-% Naphthalin		
		G	L	Δt	M <sub>f</sub>	G <sub>1</sub>	L <sub>1</sub>	Δt <sub>1</sub>	M <sub>r</sub> gemessen		theoretisch	errechnet aus M <sub>r</sub> gemessen	errechnet aus M <sub>r</sub> errechnet
I	Naphthalin-Dekalin	0,2627	15,00	0,850	142,2	0,3073	13,185	0,853	139,2	137,7	2,3	1,9	2,3
II	Naphthalin-Dekalin	0,3061	15,00	1,184	149,6	0,2803	13,185	0,791	137,0	137,2	8,0	7,8	7,6
III	Naphthalin-Dekalin	0,3037	15,00	1,039	174,4	0,2707	13,185	0,780	134,5	136,0	20,8	21,4	20,7
IV	15% Naphthalin, 15% Carbazol, 70% Dekalin	0,2651	15,00	0,718	160,2	0,2505	13,185	0,702	139,2	140,9	15,0	14,9	13,8
V	Naphthalin-Maschinenöl	0,2689	15,00	0,655	188,8	0,2902	13,185	0,655	171,1	—	5,7	(7,41) 5,7*	—
VI	Mittelöl	0,5251	15,00	1,415	165,8	0,4048	13,185	1,138	158,0	—	—	3,9	—
VII	Mittelöl, dehydriert	0,2412	15,00	0,596	186,3	0,2135	15,870**	0,373	140,7	—	—	22,3	—
VIII	Teeröl (Vorlauföl)	0,3206	15,00	0,842	170,1	0,3640	13,185	1,022	137,8	—	—	17,5	—
		0,3535	15,00	0,937	168,6	0,3409	13,185	0,960	137,3	—	—	17,1	—
IX	Benzol-Waschöl	0,4029	15,00	0,877	205,2	0,3166	13,185	0,832	147,1	—	—	24,8	—
		0,3443	15,00	0,754	204,0	0,3797	13,185	0,997	147,3	—	—	24,3	—
X	Schleudernaphthalin (Dekalinlösung)	0,3852	15,00	1,032	167,8	0,2655	13,185	0,751	136,7	—	—	(17,0) 85,0*	—
		0,3725	15,00	1,012	165,8	0,3139	13,185	0,893	136,0	—	—	(16,7) 83,5*	—

\*) = umgerechneter Wert.

\*\*) Lösungsmittel: Essigsäure.

bindungen entstanden sind; ein Beweis für die aromatische Grundstruktur des Steinkohlenpeches.

Zur Kontrolle der Richtigkeit der obigen Werte wurde von dem untersuchten Benzin eine fraktionierte Destillation mit einer 2 m langen *Podbielniak*-Kolonne durchgeführt, deren Ergebnis Abb. 2 zeigt.

Wenn bei einem so komplizierten Gemisch eine scharfe Trennung der Fraktionen nicht möglich ist, so erkennt man doch deutlich die Haltepunkte in der Benzol- und Toluolfraction. Die abzulesenden Volumprozent stimmen mit den nach der neuen Methode gefundenen Werten gut überein.

Auch die Toluolbestimmung im Leichtöl (Vorzugszeugnis) der Kokerei wurde durch fraktionierte Destillation mit einer *Podbielniak*-Kolonne nachgeprüft.

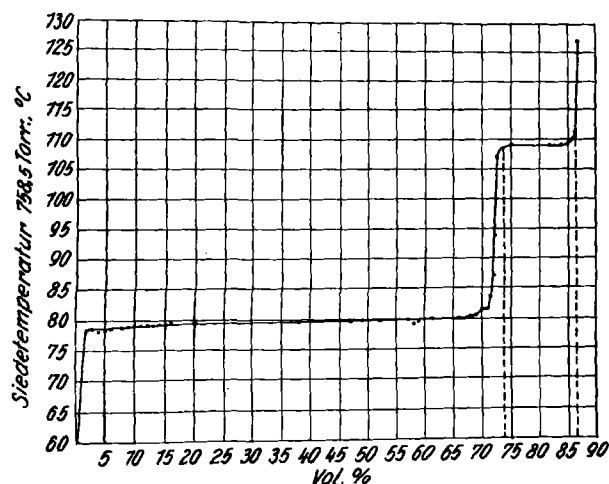


Abb. 3. Bestimmung von Toluol im Leichtöl der Kokerei durch fraktionierte Destillation in einer 2 m hohen *Podbielniak*-Kolonne.

Der Toluolwert aus der Kurve (Abb. 3) stimmt gut überein mit dem aus Molekulargewichtsbestimmungen errechneten Wert.

## 2. Bestimmung von kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen.

a) Die Naphthalinbestimmungen konnten mit dem *Beckmann*-Thermometer durchgeführt werden. Die Konstanten der als Lösungsmittel benutzten Naphthaline schwanken zwischen  $k = 67$  und  $69$ . Tabelle 4 zeigt eine Zusammenstellung der Bestimmungen.

Da das hohe Molekulargewicht des Modellgemisches (V) die Genauigkeit der Bestimmungsmethode herabsetzte, wurden zuerst 38 Gew.-% des Lösungsmittels bis  $330^{\circ}$  abdestilliert. Das Destillat, welches alles Naphthalin enthielt, wurde im Verhältnis 1:1 mit Dekalin verdünnt. Die Bestimmung dieses Gemisches ergab 7,41 %, woraus sich für das Naphthalin-Maschinenöl-Gemisch der in der Tabelle angegebene Wert von 5,7 % errechnete. Es empfiehlt sich bei allen Produkten, die viel hochsiedende und somit hochmolekulare Anteile besitzen, diese Vorbehandlung, also Herauscheiden einer das gesamte Naphthalin enthaltenden Fraktion (z. B. zwischen 150 und  $300^{\circ}$ ), vorzunehmen.

Die bei den Modellgemischen so gut bewährte Methode wurde dann auf technische Produkte angewandt. Zuerst wurden 2 Mittelöle aus der Steinkohlenextrakthydrierung untersucht.

Das Öl der Bestimmung VII hat noch einen Dehydrierungsprozeß durchgemacht, bei dem die in dem Öl von Bestimmung VI in hydrierter Form vorliegenden Kohlenwasserstoffe (Tetralin, Dekalin) in Aromaten (Naphthalin) übergegangen sind. Weiterhin wurden 3 Kokereiprodukte untersucht, u. zw. ein Teeröl bis  $240^{\circ}$  siedend (Vorlauföl) (VIII), ein Benzolwaschöl (IX) und Schleudernaphthalin (X).

Das Schleudernaphthalin wurde im Verhältnis 20:80 in Dekalin gelöst. Die für diese Lösung gefundenen Werte von 17,0 bzw. 16,7 % ergeben umgerechnet einen Naphthalin Gehalt des Schleuderproduktes von 85,0 bzw. 83,5 %.

b) Anthracen wird vielfach im Anthracenöl des Steinkohlenpechs und in den daraus gewonnenen Anthracenprodukten des Handels bestimmt. Da der Erstarrungspunkt des Anthracens sehr hoch liegt ( $217^{\circ}$ ), mußte ein besonders hergestelltes *Beckmann*-Thermometer mit großem Quecksilbervorratsgefäß benutzt werden. Das Ergebnis der Bestimmung ist in Tabelle 5 dargestellt.

Die Modellversuche wurden mit einer Lösung von Anthracen in Heizöl ( $>300^{\circ}$ ) und einer Mittelölfraction ( $275-300^{\circ}$ ) aus der Steinkohlenpechhydrierung durchgeführt. Diese Öle, die selbst anthracenfrei sind, haben die Fähigkeit, etwa 20 % Anthracen in Lösung zu halten.

Tabelle 5.  
Anthracenbestimmungen in Modellgemischen und technischen Produkten.

Bestimmung Nr.	Untersuchte Substanz	M <sub>r</sub> -Bestimmung k = 116,5				M <sub>r</sub> -Bestimmung Legm.: Benzol				M <sub>r</sub> errechnet	Gew.-% Anthracen		
		G	L	Δt	M <sub>f</sub>	G <sub>1</sub>	L <sub>1</sub>	Δt <sub>1</sub>	M <sub>r</sub> gemessen		theoretisch	errechnet aus M <sub>r</sub> gemessen	errechnet aus M <sub>r</sub> errechnet
I	Anthracen-Heizöl	0,3460	12,00	1,382	238,8	0,2962	13,185	0,547	209,5	208,5	10,0	10,5	10,9
II	Anthracen-Heizöl	0,2570	12,00	0,928	264,5	0,2184	13,185	0,412	235,1	208,0	20,0	19,2	18,5
III	Anthracen-Mittelöl	0,2214	12,00	1,110	190,2	0,1564	13,185	0,354	171,0	171,0	10,0	10,3	10,3
IV	Anthracenöl	0,2233	12,00	1,192	178,8	0,2252	13,185	0,512	170,2	—	—	4,95	—
V	Roh-Anthracen	0,2711	12,00	1,110	233,2	0,2169	13,185	0,482	173,8	—	—	25,7	—
		0,2181	12,00	0,885	235,2	—	—	—	—	—	—	26,4	—

Tabelle 6.  
Carbolsäurebestimmungen in Modellgemischen und technischen Produkten.

Bestimmung Nr.	Untersuchte Substanz	M <sub>r</sub> -Bestimmung k = 70,0				M <sub>r</sub> -Bestimmung Lösungsmittel: Essigsäure				M <sub>r</sub> errechnet	Gew.-% Carbolsäure		
		G	L	dt	M <sub>r</sub>	G <sub>1</sub>	L <sub>1</sub>	dt <sub>1</sub>	M <sub>r</sub> gemessen		theo- retisch	errechnet aus M <sub>r</sub> gemessen	M <sub>r</sub> errechnet
I	Carbolsäure-Xylol	0,2707	15,00	1,088	116,1	0,1045	15,870	0,455	105,0	105,0	8,45	8,54	8,54
II	Carbolsäure-Xylol	0,2288	15,00	0,832	128,8	0,1803	15,870	0,444	104,8	104,1	17,12	16,7	17,3
III	Carbolsäure-Xylol	0,3300	15,00	1,028	150,1	0,2300	15,870	0,570	103,0	102,8	28,7	28,7	28,6
IV	Carbolsäure-Xylol	0,2782	15,00	0,542	235,0	0,3171	15,870	0,782	90,7	90,4	55,3	54,3	54,5
V	80% o-Kresol-Carbolsäure-Xylol	0,1877	15,00	0,752	116,4	0,2239	15,870	0,520	105,7	105,7	8,17	8,21	8,21
VI	30% o-Kresol-Carbolsäure-Xylol	0,2002	15,00	0,720	129,7	0,2124	15,870	0,496	105,2	104,4	17,6	17,0	17,6
VII	Carbolsäure-Xylol, 30% Xylenol 95% o-Kresol	0,2053	15,00	0,745	128,7	0,2462	15,870	0,549	110,2	109,6	13,7	12,5	12,9
VIII	Mittelöl	0,2403	15,00	0,764	152,3	0,1942	15,870	0,313	152,5	—	—	0,0	—
IX	Rohphenol aus Abstreifer	0,3089 0,3267	15,00 15,00	0,678 0,716	212,5 213,6	0,3339	18,045*	1,105	115,3	—	—	40,1 39,4	—
X	Rohphenol aus Rohbenzin	0,2920 0,2865	15,00 15,00	0,446 0,357	305,5 309,2	0,2525	18,045*	1,015	95,1	—	—	67,7 68,2	—
XI	Rohphenol aus Phenolatlaug	0,2405 0,2887	15,00 15,00	0,845 0,967	136,2 136,8	0,2423	18,045*	0,980	94,5	—	—	30,15 30,35	—

\*) Lösungsmittel: Nitrobenzol.

Da die Ergebnisse bei diesen Gemischen befriedigend waren, wurden 2 technische Produkte, u. zw. ein filtriertes Anthracenöl (Imprägnieröl) und die vom Öl befreiten Rückstände der Anthracenölfraktion (Anthracenrückstände, Rohanthracen), untersucht. Die gefundenen Werte stimmen mit den nach der Anthrachinonmethode bestimmten gut überein, so daß wenigstens für weniger genaue Bestimmungen die neue Methode vorteilhaft Verwendung finden könnte.

### 3. Bestimmung der Phenole.

a) Carbolsäure. Die Bestimmungen konnten mit dem Beckmann-Thermometer durchgeführt werden. Da die Phenole stark hygroskopisch sind, mußte unter sorgfältigem Luftabschluß gearbeitet werden. Der Rührer bekam deshalb den von Beckmann (3) angegebenen Quecksilberschluß. (Dieser Verschuß wurde auch bei den Bestimmungen mit Essigsäure als Lösungsmittel und bei den unter 0° erstarrenden Lösungsmitteln benutzt.) Von der im Handel befindlichen chemisch reinen, synthetischen Carbolsäure wurde mit verschiedenen Substanzen eine Konstante von k = 70,0 (an Stelle der in der Literatur angegebenen von k = 73) ermittelt. Eine Zusammenstellung der ausgeführten Phenolbestimmungen zeigt Tabelle 6.

Die Methode wurde zuerst an einfachen Carbolsäure-Xylol-Gemischen ausprobiert, dann wurden Bestimmungen in Gegenwart von Kresol und Xylenol vorgenommen. (Bestimmung I—VII.)

Da die Brauchbarkeit des neuen Analysenverfahrens an diesen Modellgemischen bewiesen war, wurde sie auf die Untersuchung technischer Produkte angewandt.

Bei diesen Bestimmungen handelt es sich um Produkte der Steinkohlenpech- und Extrakthydrierung. In den von 200—300°

siedenden Mittelöl (VIII), das 4—5 % Gesamtphenole enthielt, wurde Carbolsäure nicht gefunden. Die sauren Öle dieser Fraktion bestehen also nur aus Kresolen und höheren Phenolen. Aus dem gesamten Reaktionsprodukt der Sumpffphase (Abstreifer), aus Rohbenzin und einer aus der Sumpffphase-Benzin-Raffination stammenden Phenolatlaug wurden nach bekannten Verfahren die Gesamtphenole isoliert und in diesen der Carbolsäuregehalt ermittelt (IX—XI).

Zur Kontrolle der nach der neuen Methode gefundenen Werte wurde bei den Rohphenolen aus Benzin und der Phenolatlaug eine Phenol-Kresol-Bestimmung nach der Raschigschen Methode durchgeführt. Sie wurden nach der Vorschrift der Überwachungsstelle für Mineralöl (4) destilliert und aus der Größe der Fraktion 180—191° und ihrem Erstarrungspunkt ein Carbolsäuregehalt der Rohphenole des Benzins mit 68 %, der Phenole der Phenolatlaug mit 28 % ermittelt. Die Werte stimmen mit dem nach der genaueren neuen Methode gefundenen gut überein.

b) o- und p-Kresol und 1,3,5-Xylenol. Auch die Bestimmung der einzelnen Kresole im Gemisch miteinander und mit anderen Phenolen erwies sich als gut durchführbar. Leider war es nicht möglich, ein p-Kresol-freies m-Kresol herzustellen, so daß auf die Bestimmung des m-Kresols verzichtet werden mußte.

Da ein reines 1,3,5-Xylenol zur Verfügung stand, wurde an diesem Beispiel bewiesen, daß grundsätzlich auch eine Bestimmung der höheren Phenole möglich ist, wenngleich die Schwierigkeit, isomerenfreie Substanzen zu erhalten, natürlich bei den höheren Phenolen wächst.

Die Bestimmung der Konstanten der 3 untersuchten Phenole ergab: o-Kresol k = 56,2 p-Kresol k = 77,0 1,3,5-Xylenol k = 64,0. Das Untersuchungsergebnis ist in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7.  
Kresol- und Xylenolbestimmungen in Modellgemischen und in technischen Produkten.

Bestimmung Nr.	Untersuchte Substanz	M <sub>r</sub> -Bestimmung				M <sub>r</sub> -Bestimmung Lsgm.: Essigsäure				M <sub>r</sub> errechnet	Gew.-% Phenol		
		G	L	dt	M <sub>r</sub>	G <sub>1</sub>	L <sub>1</sub>	dt <sub>1</sub>	M <sub>r</sub> gemessen		theo- retisch	errechnet aus M <sub>r</sub> gemessen	M <sub>r</sub> errechnet
o-Kresol k = 56,2													
I	o-Kresol-Xylol .....	0,2849	15,69	0,721	141,6	0,2459	15,870	0,564	107,1	106,5	25,1	24,3	24,8
II	o-Kresol-Carbolsäure-Xylol	0,2441	15,69	0,640	196,6	0,2124	15,870	0,496	105,2	104,4	23,0	23,3	24,1
III	o-Kresol-Carbolsäure-Xylol	0,2176	15,69	0,521	149,6	0,2239	15,870	0,520	105,8	105,8	30,1	29,4	29,4
IV	o-, m-, p-Kresol-Carbolsäure — 1,3,5-Xylenol .....	0,1402	15,69	0,396	132,2	0,1485	15,870	0,334	109,3	109,3	16,2	17,0	17,0
V	Rohphenol aus Abstreifer ..	0,2836 0,2902	15,69 15,69	0,677 0,538	150,0 153,2	0,3339	18,045*)	1,105	115,3	—	—	21,5 23,1	—
p-Kresol k = 77,0													
VI	p-Kresol-Toluol .....	0,2358	15,465	0,880	122,2	0,2551	18,045*)	1,030	94,6	93,8	26,3	26,2	26,05
VII	p-, m-, o-Kresol-Carbolsäure s-Xylenol .....	0,2377	15,465	0,818	144,8	0,1485	15,870	0,334	109,3	109,3	24,2	23,9	23,9
VIII	Rohphenol aus Abstreifer ..	0,2302 0,2504	15,465 15,465	0,928 1,007	123,5 123,8	0,3339	18,045*)	1,105	115,3	—	—	6,17 6,88	—
1,3,5-Xylenol k = 64,0													
IX	s-Xylenol Carbolsäure—o-, m-, p-Kresol ..	0,2596	15,00	0,779	142,2	0,1485	15,870	0,334	109,3	109,3	25,9	25,9	25,9
X	Rohphenol aus Abstreifer ..	0,2154	15,00	0,984	98,4	0,1844	15,870	0,484	93,7	—	—	0,0	—
*) Lösungsmittel: Nitrobenzol													

\*) Lösungsmittel: Nitrobenzol

Zuerst wurden einfachere Modellgemische und dann ein Phenolgemisch, das neben Carbonsäure und 1,3,5-Xylenol alle 3 Kresole enthielt, untersucht. Dann wurde die Bestimmung auf die Untersuchung der Rohphenole aus dem Sumpfhaseabstreifer der Steinkohlenextrakthydrierung angewandt.

Bemerkenswert ist die schon bei den Xylenen beobachtete und besprochene Tatsache, daß in den auf der Basis Steinkohle hergestellten Produkten von den Isomeren die ortho-Verbindungen stark überwiegen.

Die in Tabelle 6 und 7 zusammengestellten Analysen zeigen, daß die im theoretischen Teil angegebenen Fehlergrenzen auch bei der Bestimmung der einzelnen Phenole im Gemisch miteinander innegehalten werden können.

Eine erfolgversprechende Einsatzmöglichkeit der neuen Methode auch auf dem analytisch bisher so unvollkommen erfassbaren Gebiete der Phenole dürfte somit gegeben sein.

### Schluß.

Die an drei verschiedenen Körperklassen durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, daß die aus rein theoretischen

Erwägungen heraus entwickelte Methode in die Praxis übertragbar ist und so die Möglichkeit gibt, in vielen Fällen die Bestimmung von Einzelbestandteilen in Gemischen schnell und zuverlässig vorzunehmen.

Es mußte im Rahmen der vorliegenden Arbeit darauf verzichtet werden, die Untersuchungen noch auf andere Substanzen auszudehnen. Vorversuche haben aber gezeigt, daß noch manche schwierigen analytischen Aufgaben, z. B. die Einzelbestimmung von Fettsäuren, Alkoholen, Kohlenhydraten, Paraffinen, Naphthenen usw. durch Anwendung der neuen Methode gelöst werden können. Sehr gute Ergebnisse wurden auch bei der Bestimmung von Wasser, z. B. in Wasser-Alkohol-Gemischen, erzielt, und es ist anzunehmen, daß auch für anorganische Arbeiten Nutzen aus der Methode gezogen werden kann.

Eingeg. 3. August 1939. [A. 86.]

### Schrifttum.

- (1) Burger, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 1754 [1904].
- (2) Rast, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **126**, 100 [1923].
- (3) Beckmann, Z. Physik **2**, 642 [1888].
- (4) Überwachungsstelle für Mineralöl, Bekanntmachung Nr. 6 vom 11. Juni 1937.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Technische Hochschule Berlin.

Colloquium im Anorganisch-chemischen Institut  
am 6. Dezember 1939.

A. Schleede: Über die Beziehungen zwischen den Kalkalkali- und den Kalksilico-Phosphaten<sup>1)</sup>.

Vortr. berichtete über weitere Ergebnisse der in seinem Laboratorium laufenden Untersuchungen auf dem Gebiet der Schmelz- und Sinterphosphate. Der Schmelz- bzw. Sinteraufschluß der Rohphosphate bezweckt die Überführung der in ihnen enthaltenen Phosphorsäure in eine lösliche, von der Pflanze aufnehmbare Form, wobei im Gegensatz zu der Superphosphatfabrikation die Schwefelsäure eingespart wird. Der Aufschluß erfolgt dabei unter gleichzeitiger Zugabe von basischen und sauren Zuschlägen. Der unter dem Namen „Rhenaniaphosphat“ in den Handel kommende Phosphataufschluß wird unter Zugabe von Soda und Sand hergestellt, so daß die Zusammensetzung des Calciumnatriumphosphats ( $\text{CaNaPO}_4$ ) und des Calciumorthosilicats ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) erreicht wird. Jedoch kann man, wie sich durch neuere Untersuchungen herausgestellt hat, den Sodazuschlag auch durch Kalk ersetzen, wenn man gleichzeitig den Sandzuschlag erhöht. Es entstehen dann Calciumsilicophosphate, die in ihren Löslichkeitseigenschaften (Citronensäure und Ammoncitrat) dem Rhenaniaphosphat gleichkommen und die Löslichkeit die in der Thomasschlacke enthaltenen Silicophosphats ( $5 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ ) übertreffen, sofern ihr Calciumsilicat-Gehalt höher liegt als in der Thomasschlacke. Frühere Untersuchungen des Vortr. gemeinsam mit B. Meppen und K.-H. Rattay<sup>2)</sup> haben nun ergeben, daß die hohen, dem Rhenaniaphosphat entsprechenden Löslichkeiten immer dann auftreten, wenn die ohne Sodazuschlag hergestellten Silicophosphate die gleiche Kristallstruktur aufweisen wie der Hauptbestandteil des Rhenaniaphosphats, das Calciumnatriumphosphat<sup>3)</sup>. Das letztere weist zwei Strukturen auf, eine bei höherer Temperatur stabile  $\alpha$ -Struktur und eine bei niedriger Temperatur stabile  $\beta$ -Struktur. Beide Strukturen treten auch bei den Calciumsilicophosphaten auf, die  $\alpha$ -Struktur — wie bereits früher mitgeteilt — bei geringerem Gehalt an Calciumsilicat, die  $\beta$ -Struktur bei höherem Gehalt. Bei den früheren Untersuchungen war nun eine gewisse Unsicherheit bestehen geblieben bez. der genauen chemischen Zusammensetzung der erhaltenen Kristallisationen, da sowohl Schmelzen von Triphosphat mit steigenden Mengen Orthosilicat als auch solche von Diphosphat mit Orthosilicat die gleichen Strukturbilder ergaben. Aus diesem Grunde und um zum Zweck von röntgenographischen Strukturbestimmungen größere Kristalle zu erhalten, stellte Vortr. gemeinsam mit L. Fourier und W. Vogtherr Modellversuche an, indem leichter schmelzbare Verbindungen von analoger Zusammensetzung und Kristallstruktur miteinander kombiniert wurden. In Analogie zur Reihe

Diphosphat ( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) plus steigender Mengen Orthosilicat ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) wurden miteinander kombiniert:

1. Kaliumdichromat ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) mit Kaliumchromat ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ )
2. Kaliumpyrosulfat ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ) mit Kaliumsulfat ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ),
3. Diphosphat ( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) mit Calciumnatriumphosphat ( $\text{CaNaPO}_4$ ), ferner in Analogie zur Reihe

Triphosphat ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) plus steig. Mengen Orthosilicat

4. Triphosphat mit Calciumnatriumphosphat.

Obgleich das Kaliumchromat und das Kaliumsulfat in der  $\beta$ -Struktur des Calciumnatriumphosphats kristallisieren und in ihrer

Zusammensetzung dem Calciumorthosilicat entsprechen, führten die Kombinationen 1 und 2 nicht zum Ziel. Die Kombinationen 3 und 4 ergaben dagegen gleicherweise die den Calciumsilicophosphaten entsprechenden Strukturen. Jedoch zeigte sich beim Tempern der bei etwa 1400° aus Diphosphat, Soda und Calciumcarbonat synthetisierten und abgeschreckten Präparate ein charakteristischer Unterschied: Die Kombination  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{ CaNaPO}_4$  blieb auch bei sehr langsamer Abkühlung in gleicher Kristallstruktur erhalten, die Kombination  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 2 \text{ CaNaPO}_4$  dagegen erfuhr eine Zersetzung. Das Silicophosphat entsprechender Zusammensetzung zeigt diese Zersetzung nicht. Offenbar liegt dies jedoch nur an dem wesentlich höheren Schmelzpunkt und der bei tieferer Temperatur zu langsamen Umwandlungsgeschwindigkeit, so daß nunmehr für die chemische Zusammensetzung der den Rhenaniaphosphaten entsprechenden Calciumsilicophosphate angenommen werden muß, daß es sich um Kristallisationen von Triphosphat mit steigenden Mengen Orthosilicat handelt. Aus den vorliegenden Versuchsreihen wählte der Vortr. drei charakteristische Beispiele aus, deren Röntgen-diagramme und Photometerkurven die Beziehungen zwischen den Kalksilico- und den Kalkalkali-Phosphaten besonders deutlich herauszutreten lassen:

1.  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{ Ca}_2\text{SiO}_4$  analog  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{ CaNaPO}_4$ .
2.  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 5 \text{ Ca}_2\text{SiO}_4$  analog  $\alpha\text{-CaNaPO}_4$ .
3.  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 12 \text{ Ca}_2\text{SiO}_4$  analog  $\beta\text{-CaNaPO}_4$ .

### Metall und Erz E. V., Gesellschaft für Erzbergbau, Metallhüttenwesen und Metallkunde im NSBDT.

Bezirksgruppe Groß-Berlin

Sitzung am 13. Dezember 1939 im VDI-Haus.

Dr. phil. habil. G. Wassermann, Frankfurt a. M.: Bedeutung und Anwendung der Pulvermetallurgie (Metallkeramik).

In den letzten Jahren hat dieses Verfahren immer mehr an Bedeutung gewonnen, besonders in USA.; in Deutschland dagegen liegen bisher nur geringe praktische Erfahrungen vor.

Das Wesen der Pulvermetallurgie besteht darin, daß Metallpulver, meistens ein Gemisch von sonst nicht legierbaren Metallen, in eine Form gepreßt und bei hohen Temperaturen gesintert wird, wobei auf die Schmelzpunkte der einzelnen Metalle Rücksicht genommen werden muß. Bei zu unterschiedlichen Schmelzpunkten wird das Metall mit dem niedrigsten Schmelzpunkt zuerst geschmolzen und das schwerer schmelzbare hineingerührt. Die Metallpulver werden entweder durch Zermahlen von Metallstücken hergestellt (wenig geeignet für duktile Metalle, z. B. Aluminium) oder das Metall wird im  $\text{H}_2$ -Strom als kompakte Masse erschmolzen und danach zerkleinert oder direkt in Pulverform hergestellt; hierfür wird auch die Reduktion von Metalloxyden zu pulverigem Metall vorgeschlagen. Für die Verwendungsmöglichkeit ist neben der Reinheit der Ausgangsstoffe die Gestalt der einzelnen Metallkörner von Bedeutung. In den meisten Fällen wird kugelige Gestalt anzustreben sein, da die Kügelchen wegen ihrer kleinen Oberfläche die Gefahr einer Oxydation der Pulverteilchen verringern oder ihre magnetische Ausrichtung erleichtern, was besonders für die Herstellung von Massekernen für Spulen von Wichtigkeit ist. Für Metallkörper, die auf Druck beansprucht werden, sind wegen des besseren Zusammenhaltens Körner ungleichmäßiger Beschaffenheit vorzuziehen.

Die Pulvermetallurgie hat ihre praktische Anwendung vor allem bei der Herstellung von Dauermagneten gefunden. Um die mechanisch sehr empfindlichen, spröden Gußmagnete aus Fe-Ni-Al-Legierungen mechanisch beständiger und damit vielseitiger verwendbar zu machen und Gußabfälle zu verwerten, ist ein Verfahren entwickelt worden, bei dem gegossene Magnete zu Pulver gemahlen und dann mit einem Kunstharz oder dgl. als Bindemittel

<sup>1)</sup> Eine ausführliche Mitteilung erfolgt demnächst.

<sup>2)</sup> A. Schleede, B. Meppen u. K.-H. Rattay, diese Ztschr. **50**, 613, 909 [1937].

<sup>3)</sup> Untersuchungen über die Kalkalkaliphosphate wurden ausgeführt von H. H. Frank u. R. Frank, Z. anorg. allg. Chem. **230**, 1 [1936], H. H. Frank u. E. Kautz, ebenda **237**, 1 [1938], R. Element u. P. Ditt, ebenda **240**, 40 [1938].