

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.

Eing. 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-Phosphaten¹⁾.

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 (CaNaPO_3) und des Calciumorthosilicats (Ca_2SiO_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. Rattay²⁾ 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 Calciumnatriumphosphat³⁾. Das letztere weist zwei Strukturen auf, eine bei höherer Temperatur stabile α -Struktur und eine bei niedriger Temperatur stabile β -Struktur. Beide Strukturen treten auch bei den Calciumsilicophosphaten auf, die α -Struktur — wie bereits früher mitgeteilt — bei geringerem Gehalt an Calciumsilicat, die β -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 (Ca_2SiO_4) wurden miteinander kombiniert:

1. Kaliumdichromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) mit Kaliumchromat (K_2CrO_4)
2. Kaliumpyrosulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) mit Kaliumsulfat (K_2SO_4),
3. Diphosphat ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) mit Calciumnatriumphosphat (CaNaPO_3), 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 β -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 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{ CaNaPO}_3$ blieb auch bei sehr langsamer Abkühlung in gleicher Kristallstruktur erhalten, die Kombination $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 2 \text{ CaNaPO}_3$ 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 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{ CaNaPO}_3$.
2. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 5 \text{ Ca}_2\text{SiO}_4$ analog $\alpha\text{-CaNaPO}_3$.
3. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 12 \text{ Ca}_2\text{SiO}_4$ analog $\beta\text{-CaNaPO}_3$.

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 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

¹⁾ Eine ausführliche Mitteilung erfolgt demnächst.

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

³⁾ 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].

wieder zu Magneten zusammengepreßt werden. Die magnetischen Eigenschaften sollen dadurch verbessert werden, daß das Pulver nach dem Einbringen in die Preßform, aber vor dem Preßvorgang, durch Anlegen eines Magnetfeldes ausgerichtet wird, wobei die Beweglichkeit der Körner durch Klopfen oder Rütteln der Form erleichtert werden kann. Weiterhin wird die Pulvermetallurgie für die Herstellung von Öldrucklagern aus Zinnbronze, von Kontakten, Schweißelektroden, Bremsbelägen usw. technisch nutzbar gemacht. Neuere Versuche, durch Einbettung feinverteilter Metallkörner in Nichtmetalle, z. B. Porzellan, deren Wärmeleitfähigkeit zu verbessern, haben gleichfalls zu ermutigenden Erfolgen geführt und somit der Pulvermetallurgie ein weiteres Anwendungsgebiet (Metallkeramik) eröffnet.

Deutsche Keramische Gesellschaft e. V.

Sächsische Bezirksgruppe.

Tagung am 28. Oktober 1939 in Meißen.

Vorsitzender: Dr.-Ing. Hans Lehmann, Dresden.

Betriebsdirektor i. R. Dr. W. Funk, Meißen: Zur Frage der Anwendung blei- und borfreier Steingutglasuren¹⁾.

Ohne jede Verwendung von Borverbindungen werden sog. Töpferglasuren für Irdenware, Schmelzglasuren, Steinzeug- und Porzellan glasuren hergestellt. Die Glasuren des ältesten Steingutes sind bleische Rohglasuren ohne Borsäurezusatz gewesen, ihr Aussehen und ihr physikalisches und chemisches Verhalten entsprechen aber nicht den heute an Steingut gestellten Anforderungen. Je nach den angewendeten höchsten Ofentemperaturen wird man, soweit es sich um bleihaltige Glasuren handelt, entweder ganz ohne Borverbindungen auskommen können, oder bei weniger hohen Brenntemperaturen der Glasur Borsäure, Borax usw. zusetzen müssen. Die Grenze zwischen diesen beiden Möglichkeiten liegt im Brennabschnitt SK 1a bis SK 6a.

Weit schwieriger sind Glasuren herzustellen, die frei von Blei- und Borverbindungen sind. Für Brenntemperaturen von 1100° bis 1200° erscheint nach Harkort²⁾ die Ausschaltung des Bleies einigermaßen aussichtsvoll, allerdings nur dann, wenn der Glasur Borsäure zugesetzt wird. Vortr. hat bereits früher betont, daß im Brennabschnitt SK 1a bis SK 6a der Gehalt der Glasuren an Bleioxyd und Borsäure sich dadurch herabdrücken läßt, daß man ihren Gehalt an Alkalien, Kalk und gegebenenfalls an Magnesiumoxyd erhöht. Bereits im Weltkrieg hat sich die Keramik mit diesem Problem beschäftigen müssen^{3, 7, 8)}.

Der Weg, den man nun gehen will, ist zweifellos richtig. Das RO der jetzt vorgesehenen Glasuren besteht aus einem Gemisch von CaO, MgO, ZnO, BaO, K₂O und Na₂O, und im übrigen enthalten diese Glasuren Al₂O₃ und SiO₂. Die Mengenverhältnisse werden so gewählt, daß Fehler, die beim Vorherrschen einzelner Oxyde in den Glasuren leicht auftreten, möglichst ausgeglichen werden. Gleichzeitig wird durch die Anwendung einer Vielheit von RO-Bestandteilen die Entstehung niedrigst schmelzender Eutektika gewährleistet und somit das Schmelzverhalten der Glasuren günstig beeinflusst.

Bei der Herstellung leichtflüssiger betriebssicherer Glasuren für Irden- oder Töpferwaren wird man wohl auch in Zukunft niemals auf die Einführung von Bleioxyd verzichten können, ein Standpunkt, den früher auch Pukall⁹⁾ und Harkort⁶⁾ schon zum Ausdruck gebracht haben.

Dr.-Ing. H. Lehmann: Über die bisher geleisteten Arbeiten des Ausschusses für Austauschrohstoffe bei der Wirtschaftsgruppe Keramische Industrie.

Um zu einer zweckmäßigen Überleitung zu kommen, ist die Mischung blei- und borsäurefreier Glasuren mit den noch vorhandenen blei- und borsäurehaltigen Fritten bei einer weisen Beschränkung im Augenblick von größter Wichtigkeit. Erfolgversprechende Kleinversuche sind nach Möglichkeit in etwas größerem Maßstabe in die Praxis umzusetzen, damit Erfahrungen über die praktischen Bewährungen der neuen Glasuren gesammelt werden können.

Die bereits früher vorgeschlagene bevorzugte Verwendung von ZnO, MgO und K₂O kann der Ausschuss heute bestätigen. K₂O ist zweckmäßig ein erhöhtes Augenmerk zuzuwenden, mit Na₂O ist sehr sparsam umzugehen. Als Rohstoff für die Herstellung alkalireicher Glasuren empfiehlt sich die Verwendung von Alkalisilicaten (Na₂O · 3,35 SiO₂ u. K₂O · 3,8 SiO₂), um der Verarbeitung von Sulfaten zu entgegen, die der keramischen Industrie bei der

Glasurherstellung Schwierigkeiten machen. Wichtig erscheint auf alle Fälle zur Verhinderung der Haarrißbildung die Verwendung von MgO. Ferner wurde erörtert, inwieweit BaO und ZnO in die Glasuren einzuführen sind. Es sind einige Glasuren mit einem ziemlich hohen BaO-Gehalt (0,3 Mol) in Vorschlag gebracht worden, die aber nicht befriedigt haben. Es scheint angebracht, wenn man mit dem BaO-Gehalt nicht so hoch geht, sondern dafür ZnO in die Glasur einführt. Die bisherigen Ergebnisse lassen einen Erfolg für die Zukunft erwarten. Die Bariumverbindungen müssen wegen ihrer Giftigkeit auf alle Fälle eingefrittet werden.

Eine Patentreue für die gesamte Industrie zu finden, ist unmöglich. Eine Glasur, die sich für Feldspatsteingut recht gut geeignet hat, hat für Kalksteingut restlos versagt. Dies ist auf die Reaktion mit dem Scherben zurückzuführen. U. U. sind auch Masseänderungen ins Auge zu fassen. Außerdem sind die neu entwickelten Glasuren nicht nur bei den bisherigen Brennbedingungen, sondern auch bei höheren Brenntemperaturen zu prüfen, um festzustellen, ob man eine Verbesserung der Glasuren dadurch erhält, daß man 1 oder 2 Segerkegel höher brennt.

Fast jede Ofenanlage ist ohne Schwierigkeiten höher oder niedriger zu betreiben, da die Öfen regulierfähig gebaut sind. Man erhält aber beim höheren Brennen einen andersgearteten Scherben. So würde z. B. der Charakter einer Kachelofenmasse in bezug auf Leitfähigkeit, Porosität, Widerstandsfähigkeit gegen die spontane Angriffswärme im Kachelofenbetrieb usw. vollkommen geändert.

Tagung am 2. Dezember 1939 in Meißen.

Vorsitzender: Dr.-Ing. H. Lehmann, Dresden.

H. Lehmann, Dresden: Austauschrohstoffe für die keramische Industrie.

Neben vielen anderen Problemen ist wohl das wichtigste das der Schaffung blei- und borfreier Glasuren. Die neugeschaffenen blei- und borfreien Glasuren sind vorläufig nur für Glattbrandtemperaturen über SK 2a anzuwenden. Zweckmäßig sind sie noch bis zu einem gewissen Prozentsatz je nach der Art und Zusammensetzung des Scherbens mit den bisher gebräuchlichen Glasuren zu mischen, bis die praktische Bewährung und die neuen Aufschmelzbedingungen festliegen.

Die Glasuren liegen im allgemeinen im Rahmen der folgenden molekularen Zusammensetzung:

0,4 KNaO		
0,2 BaO		
0,8–0,16 ZnO	1,5–2,3 SiO ₂	0,1–0,2 Al ₂ O ₃
0,8–0,16 CaO		
0,8–0,16 MgO		

Die Alkalien werden zweckmäßig, sofern kein Feldspat verwendet wird, durch fertig zu beziehende Kali- und Natronsilicate eingeführt, wodurch die Verwendung von Sulfaten vermieden werden kann. Bariumverbindungen sind infolge ihrer Giftigkeit zur Erniedrigung ihrer Löslichkeit einzufritten.

Zum Ersatz des Zinnoxides wurden neben Terrar Zirkonpräparate der Auergesellschaft empfohlen. Der Austausch von Rutil ist durch die Verwendung von Titandioxyd mit Eisenoxyd möglich. Die bisher zur Verfügung stehenden Rohstoffe, die Mangan als Hauptbestandteil enthalten, also vor allen Dingen hochwertige Braunsteine mit einem beträchtlichen Gehalt an MnO₂, werden anderweit benötigt. Der keramischen Industrie, die bei der Herstellung von Massen und Glasuren ein gewisser Gehalt an SiO₂ und Al₂O₃ nur bedingt stören kann, stehen, abgesehen von den bekannten Mangantonen, sogenannte Manganschlämme bzw. ähnliche Abfallprodukte mit Handelsbezeichnungen wie z. B. Oasinmangan und Toganit zur Verfügung.

Für Chromerz, das speziell zur Herstellung grauer Mosaikplatten benötigt wird, muß versucht werden, durch geeignete Auswahl der Tone und eine entsprechende Feuerführung Ersatz zu schaffen. Eventuell können auch chromhaltige Schlacken Verwendung finden.

Die in den letzten Jahren geleisteten Vorarbeiten zur Erschließung deutscher Feldspatvorkommen in der Bayrischen Ostmark und die Möglichkeiten, die die Feldspatvorkommen im Sudetenland und im Protektorat bieten, sind so, daß bei einigem guten Willen zu zweckmäßigen Versuchen der Industrie keine Schwierigkeiten auf dem Gebiete der Feldspatversorgung erwachsen dürften.

Die Herstellung plastischer Massen vor allem in der feinkeramischen Industrie ist ohne Anwendung von Filterpressen kaum denkbar. Bereits zu einer Zeit, als in der Hauptsache die Frage des Ersatzes der Baumwolle, aus der die Filtertücher hergestellt werden, durch Zellwolle zur Diskussion stand, wurde vom Vortr. der Einsatz von Kunststoffen, die die moderne Chemie geschaffen hat, als Filtermedien praktisch geprüft. Nach Überwindung mancher konstruktiver Schwierigkeiten gelang es unter Anwendung ähnlicher Kunststoffe, die zur Herstellung der Flexolithfilterplatten dienen, Gespinste zu schaffen, aus denen es möglich war, Filtertücher zu weben, die ohne Komplikation in bestehende Filterpressen genau so wie Baumwollfiltertücher eingespannt werden können.

Die Versuchsergebnisse mit diesen Tüchern aus Pe-Ce-Seide stehen noch aus.

¹⁾ Vgl. W. Funk, Inwieweit kann und muß die keramische Industrie im Rahmen des Vierjahresplanes auf die Verwendung von Braunstein, Borax u. Borsäure verzichten?, Sprechsaal 72, 159, 173, 185 [1939].

²⁾ Untersuchungen über die Herstellung bleifester gesundheitsunschädlicher Bleiglasuren, ebenda 67, 621, 637 [1934].

³⁾ E. Berdel, Über blei- und borsäurefreie Steingutglasuren, Ber. d. Techn.-wiss. Abt. d. Verb. keram. Gew. i. Dtschl. III, Heft 3, S. 6 [1917]; H. Harkort, Über borsäure- und blei-freie Steingutglasuren vom Standpunkt der Technik, ebenda S. 56; C. Tostmann, Blei-, borsäure- und natronfreie Steingutglasuren, ebenda S. 75.

⁷⁾ H. Harkort, Blei- und borfreie Steingutglasuren und ihre Widerstandsfähigkeit gegen Schwefelsäure als grundlegende Forderung ihrer technischen Brauchbarkeit, diese Ztschr. 30, 181, 186 [1917].

⁸⁾ C. Tostmann, Blei-, borsäure- und natronfreie Steingutglasuren, Mittlg. a. d. Chem. Lab. f. Tonind. Berlin. Im Selbstverlag d. Verb. keram. Gew. i. Dtschl. Bonn a. Rh. 1917.

⁹⁾ W. Pukall, Bleiborsäurefreie Glasuren, Sprechsaal 51, Nr. 37, 38 [1918].