

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].