

Short Communications

The Phase Diagram (81 % TiO₂ + 19 % CaO)-CaF₂

LARS HILLERT

*Department of Inorganic Chemistry,
Chalmers University of Technology,
Gothenburg, Sweden*

According to Ref. 1 the system TiO₂-CaO has three compounds: CaO.TiO₂, 4CaO.3TiO₂, and 3CaO.2TiO₂. The lowest eutectic point lies at 1475° corresponding to a composition of 81 % TiO₂ + 19 % CaO.

The system CaO-CaF₂ has no compounds but a eutectic point at 1360° corresponding to a composition of 20 % CaO + 80 % CaF₂,² (cf. also Refs. 3 and 4).

According to Ref. 5 the system CaO-CaF₂ has a two-liquid area between 1380° and 1485° and between the compositions 8 % CaO + 92 % CaF₂ and 0.5 % CaO + 99.5 % CaF₂, but according to Ref. 2

there exists no such two-liquid area in the system CaO-CaF₂.

The system TiO₂-CaF₂ has a eutectic point at 1360° corresponding to a composition of 57 % TiO₂ + 43 % CaF₂ and a two-liquid area above a temperature of about 1365° and between the compositions 55 % TiO₂ + 45 % CaF₂ and 6 % TiO₂ + 94 % CaF₂.⁶

The melting point of CaF₂ is 1418°.⁷

The phase diagram for the system (81 % TiO₂ + 19 % CaO)-CaF₂ has now been studied by heat treatment at various temperatures in an atmosphere of pure dry argon of powder mixtures of compositions ranging from 100 % of (81 % TiO₂ + 19 % CaO) to 100 % CaF₂, and by subsequent cooling of the samples in different ways, usually quenching in CCl₄ at room temperature. The experiments were performed in a specially constructed apparatus used in a series of phase diagram studies (Refs. 6, 8 and 9). The raw materials used were of highest analytical purity. They were dried separately: precipitated CaCO₃ at 200°, CaF₂ at 800° and TiO₂ at 1200°

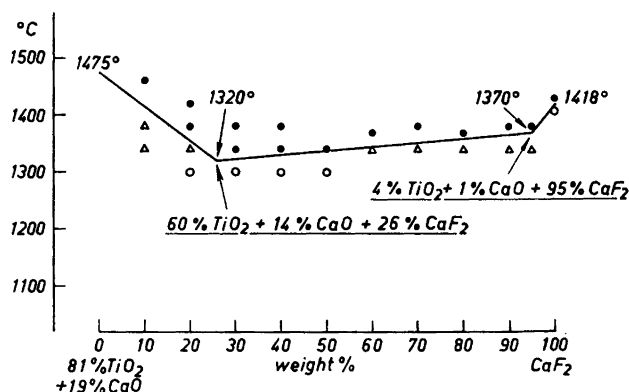


Fig. 1. The phase diagram (81 % TiO₂ + 19 % CaO)-CaF₂. ● fully melted samples, △ partly melted samples, ○ not melted samples.

(in order to prevent fluorine losses in the form of HF by reaction of CaF_2 with water vapor when heat treating the powder mixtures), before the grinding, weighing and mixing. The powders and the mixtures were always stored in desiccators with $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. Each sample was placed in a small Pt envelope and suspended in the hot zone of a vertical Pt 40 % Rh-wound furnace for a period of 60–120 min. The flow properties of the sample at the experimental temperature was estimated from the shape of the sample after quenching. One half of each sample was prepared for microscopic examination and the other half was used for obtaining X-ray powder photographs with a Guinier camera. The flow property, the microstructure, and the phase analysis were all combined for estimating the position of the liquidus. The results are shown in Fig. 1.

The liquidus has a lowest point at 1320° corresponding to a composition of 60 % TiO_2 + 14 % CaO + 26 % CaF_2 . When fully melted samples were cooled to room temperature, three phases appear in all the samples examined: TiO_2 (rutile), CaF_2 , and $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$.

The shape of the liquidus curve to the right of the lowest point in Fig. 1 is remarkably horizontal from 26 to 95 % CaF_2 . This seems to indicate the presence of a two-liquid area, possibly the same two-liquid field that was reported for the binary system TiO_2 - CaF_2 (Ref. 6) between 55 % TiO_2 + 45 % CaF_2 and 6 % TiO_2 + 94 % CaF_2 .

1. Roth, R. S. *J. Res. Natl. Bur. Std. A* **61** (1958) 440.
2. Mukerji, J. J. *Am. Ceram. Soc.* **48** (1965) 210.
3. Budnikov, P. P. and Tresvyatskii, S. G. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **89** (1953) 431.
4. Eitel, W. *Zement* **27** (1938) 469.
5. Bååk, T. *Acta Chem. Scand.* **8** (1954) 1727.
6. Hillert, L. *Acta Chem. Scand.* **19** (1965) 1516.
7. Kelley, K. K. *U. S. Bur. Mines Bull.* **584** (1960).
8. Hillert, L. *Acta Chem. Scand.* **18** (1964) 2411.
9. Hillert, L. *Acta Chem. Scand.* **19** (1965) 1774.

Received September 24, 1965.

β, γ -Dihydroxyglutaminsäure III*

ASMUS L. MÜLLER und KARI UUSHEIMO

*Laboratorium der Stiftung für chemische
Forschung, Biochemisches Forschungs-
institut, Helsinki, Finnland*

β, γ -Dihydroxyglutaminsäure (I) wurde erstmals in diesem Laboratorium von Virtanen und Ettala^{1,2} isoliert und charakterisiert. Diese Autoren konnten papierchromatographisch zeigen, dass I verhältnismässig weitverbreitet ist und als freie Aminosäure in einer Vielzahl von Pflanzen in geringer Konzentration vorhanden ist.³

Das wachsende Interesse an dieser Substanz veranlasste uns, die früheren Befunde zu überprüfen und nach einer einfachen Methode zur Isolierung von I zu suchen.

Isolierung von I aus Lepidium-Samen. Alle Operationen sind unter Ausschluss direkter Sonneneinstrahlung in dunklen Gefässen vorzunehmen.

2 kg Samen von *Lepidium sativum* werden möglichst fein gemahlen, wobei die Temperatur des Mahlgutes 30°C nicht überschreiten sollte.

Der gemahlene Samen wird durch mehrfaches Digerieren mit je 1 Liter Petroläther entfettet. Das entfettete Material wird bei Zimmertemperatur an der Luft getrocknet und anschliessend mit der Extraktionslösung (3 g Trichloressigsäure auf 100 ml 70 %iges Äthanol) zu einem dünnflüssigen Brei verrieben. Dieser wird 7 bis 10 mal mit je 0.8 Liter Extraktionsmittel gut durchgeschüttelt.

Jeweils nach Absetzen der festen Bestandteile giesst man die überstehende klare Flüssigkeit (Extrakt) ab. Anschliessend wird einmal mit 1 Liter 70 %igem Äthanol extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Hilfe von Hyflo Super-Cel filtriert.

Man bereitet eine Säule mit 400 ml Dowex IR 120 Harz (H^+ -Form) und wäscht diese mit 600 ml 70 %igem Äthanol¹ um die Schleimbildung zu verhindern.

* Erste Mitteilung: Virtanen und Ettala,¹ zweite Mitteilung: Virtanen und Ettala.²