

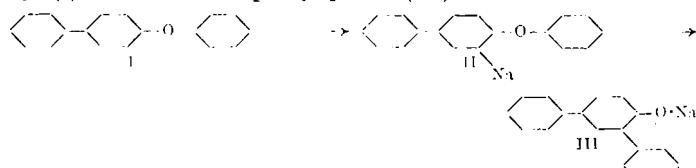
Der Pyridinextrakt aus Seeigeleiern zeigt nach der Entfärbung des Echinochroms mit Natriumdithionit dieselben scharfen Hämochromogenbanden wie pflanzliche Peroxydase bei gleicher Behandlung. Peroxydase ist in Seeigeleiern mehrfach nachgewiesen worden^{8).} Es besteht daher die Möglichkeit, daß dem Echinochrom eine biologische Bedeutung nicht nur als Befruchtungsstoff, sondern auch als Katalysator der Atmung der Eier und der Embryonen zukommt.

Chemisches Institut der Universität Greifswald.

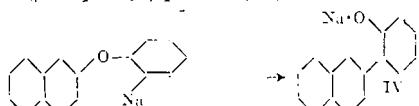
Colloquium am 28. November 1941.

A. Lüttringhaus, Greifswald: Neue Umsetzungen alkaliorganischer Verbindungen.

Nach einer allgemeinen Übersicht über die Anlagerungs-, Wasserstoffaustausch- und Umlagerungsreaktionen von lithium- und natriumorganischen Verbindungen wird in Fortsetzung früherer Arbeiten speziell die Umlagerung von Diaryläthern in o-Aryl-phenole über die o-Natrium-Verbindungen behandelt. Während, wie früher mitgeteilt⁹⁾, 2-Phenoxy-biphenyl dabei 2,6-Diphenyl-phenol liefert, geht das 3-Isomere in 2,5-Diphenyl-phenol, das 4-Phenoxy-biphenyl (I) über II in 2,4-Diphenyl-phenol (III) über:



Bei der Umlagerung der drei isomeren Äther verbleibt also der Sauerstoff stets am Biphenylrest, obgleich, wie beim 2-Phenoxy-biphenyl gezeigt wurde, auch die isomeren Natriumverbindungen mit dem Natrium im Phenylrest auftreten. Diese reagieren aber extramolekular weiter. In der Konkurrenz um die lockende Wirkung auf die Bindung vom Sauerstoff zum anderen Substituenten dominieren der 2-, 3- und 4-Xenylrest über die Phenylgruppe. Auf die Parallele zur stärkeren Dissoziation des Hexaethyläthans gegenüber dem Hexaphenyläthan wird hingewiesen. Die Regel, daß der kleinere Arylrest vom Sauerstoff getrennt wird, gilt auch für den α -Naphthyl-phenyläther, denn dieser wird durch Phenylnatrium zu 2-Phenyl- α -naphthol umgelagert. Dagegen springt beim β -Naphthyl-phenyläther der Naphthylrest vom Sauerstoff ab, da bei dessen Umlagerung das 2-(β -Naphthyl)-phenol (IV) entsteht:



Die Konstitution aller dieser neuen Phenole mußte --- bis auf das bekannte 2,5-Diphenyl-phenol --- gesondert bewiesen werden.

Auch Thioäther zeigen prinzipiell die analoge Umlagerung. So liefert z. B. Diphenylsulfid o-Phenyl-thiophenol, jedoch ist das Hauptprodukt der Umsetzung mit Phenylnatrium merkwürdigweise Diphenylsulfid. Der vermutliche Mechanismus dieser Dehydrierungsreaktion, die unter Natrium- oder Natriumhydrid-Abspaltung verläuft, wird diskutiert.

Zum Schluß werden die Beziehungen der geschilderten Isomerisationsreaktion zu den einfachen prototropen Umlagerungen sowie die allgemeine Bedeutung der Prototropic bei zahlreichen Umsetzungen erörtert.

Chemiker-Ausschuß des Vereins deutscher Eisenhüttenleute im NSBDT.

26. Vollsitzung am 25. November 1941 in Düsseldorf.

Prof. Dr. Ed. Houdremont, Dr. P. Klinger und Dr. G. Blaszczyk, Ibben: Ein neues elektrolytisches Isolierungsverfahren zur Bestimmung des Eisencarbids¹⁰⁾.

Eisencarbid zu isolieren, wurde schon oft versucht, zumeist mit Hilfe verdünnter nicht oxydierender Säuren. Die Nachprüfung der bekanntesten Säureisolierungsverfahren ergab, daß mit ihrer Hilfe eine quantitative Abtrennung des Eisencarbids unabhängig vom Gefügezustand nicht möglich ist, da einmal der bei der Auflösung des Eisens auftretende naszierende Wasserstoff einen Teil des Carbidd Kohlenstoffes in gasförmige Kohlenwasserstoffe überführt und außerdem das isolierte Carbid durch die Säure zersetzt wird. Die bisher veröffentlichten elektrolytischen Isolierungsverfahren arbeiten zumeist auch mit saurem Elektrolyten, sind daher ebenfalls nicht einwandfrei; außerdem bewirkt vielfach der anodisch entwickelte Sauerstoff eine Oxydation der Carbide. Verff. haben ein elektrolytisches Verfahren zur Isolierung von Carbiden in neutralem Elektrolyten entwickelt, das die genannten Mängel nicht besitzt. Durch Trennung des Anodenraumes vom Kathodenraum, Verwendung einer Kaliumbromid enthaltenden Natriumcitratlösung als Anolyt,

in der eine Eisenhydroxydbildung nicht erfolgen kann, eines Kupferdrahtnetzes in Kupferbromidlösung als Kathode, laufende Erneuerung des Anolyten, sorgsame Überwachung des Anodenpotentials und Ausschluß der Luft während und nach der Isolierung bis zur Verbrennung bei der Kohlenstoffbestimmung war es möglich, den gesamten Kohlenstoff des untersuchten Stahles im Rückstand zu erfassen. Die so isolierten Rückstände enthielten 7--20% Kohle, die sich auf keinem chemischen oder physikalischen Wege in gebundene und ungegebundene zerlegen ließen. Dieser Kohlenstoffgehalt hängt, wie sich aus zahlreichen Untersuchungen ergab, von der Wärmebehandlung, d. h. von der Gefügeausbildung des Stahles ab, derart, daß er sich fallend um so mehr dem Kohlenstoffgehalt des Eisencarbids Fe₃C nähert, je grobkörniger die Zementitausscheidungen des Gefüges sind. Nach weiterer Verbesserung des Isolierungsverfahrens gelang es, bei der Ablösung des isolierten Carbides von dem unangegriffenen Kern zwei Schichten zu trennen, eine äußere mit höherem Kohlenstoffgehalt und eine innere hellere mit dem Kohlenstoffgehalt des Zementits; dabei war an solchen Proben, deren Rückstand ungefähr die Zusammensetzung des Zementits hatte, die äußere Schicht sehr dünn, bei Proben, die einen kohlenstofffreien Rückstand lieferten, dagegen viel dicker. Daraus folgt, daß in den kohlenstoffreicherem Rückständen nicht ein kohlenstoffreicheres Carbid, sondern freier durch sekundäre Zersetzung des primär freigelegten Carbids entstandener Kohlenstoff neben Zementit vorhanden ist. Je höher der Stahl angelassen, d. h. je größer das ausgeschiedene Eisencarbid ist, um so weniger wird es bei der Isolierung zersetzt. Durch Herabsetzen der Stromstärke bei der Isolierung gelang es, die Zersetzung fast völlig zu verhindern; dabei zeigte sich, daß die Stromstärke um so kleiner sein muß, je höher der Kohlenstoffgehalt des Stahles ist. Die analytisch gefundenen Unterschiede in den beiden Schichten der isolierten Rückstände, insbesondere das Vorhandensein zweier Phasen, konnten mit Hilfe des Elektronen-Übermikroskops und durch magnetische Messungen bestätigt werden. Das neue Isolierungsverfahren hat also gezeigt, daß in allen carbidischem Stählen der gesamte Kohlenstoff als Fe₃C vorliegt. Das war möglich, weil mit Hilfe dieses Verfahrens erstmalig der gesamte Kohlenstoff erfaßt werden konnte, gleichgültig ob er in Form von grobkörnigem, feinkörnigem oder gar lamellarem Zementit vorlag. Das Ziel ist, das Verfahren auch auf legierte Stähle anzuwenden. Der Anfang wurde bereits in einigen Silicium- und Chromstählen gemacht.

Dr. H. Kempf, Duisburg-Hamborn: Die Schnellbestimmung von Mangan, Phosphor, Schwefel und Silicium im Roheisen.

Bei der Eisen- und Stahlerzeugung sind vielfach in kürzester Zeit durchgeführte quantitative Analysen von größtem Wert. Wie in der vorjährigen Vollsitzung berichtet wurde, ist es in Amerika mit Hilfe der Spektralanalyse gelungen, zu erstaunlich kurzen Analysenzeiten zu kommen¹¹⁾. Den Laboratorien der August-Thyssen-Hütte wurde die Aufgabe gestellt, die Analyse des Roheisens so zu beschleunigen, daß noch vor Beendigung der Blaszeit im Konverter die Ergebnisse vorliegen. Die Lösung dieser Aufgabe gelang mit Hilfe normaler chemischer Verfahren durch geschickte Organisation und gewisse Verbesserungen an sich bekannter Arbeitsweisen. Es ist in den Thyssen-Laboratorien heute möglich, in 6 min die Elemente Mangan, Phosphor, Schwefel, Silicium und Kohlenstoff bei gleicher Genauigkeit zu bestimmen. Einschließlich Probenahme und Aufbereitung der Probe sind 9 min erforderlich. Modernste technische Einrichtungen, wie z. B. Rohrpostbeförderung der Proben, Fernschreiber zur Übermittlung der Ergebnisse, dazu eine Anordnung der benutzten Geräte, die jeden überflüssigen Weg vermeidet, tragen zur Erreichung einer derartigen Leistung bei. So sind, um einige Punkte der Arbeitsweise zu nennen, die Analysenwaagen nicht, wie sonst üblich, in einem besonderen Wägeraum untergebracht. Sie werden statt dessen durch ein Gehäuse, das dauernd von reiner Luft durchspülzt wird, vor dem Eintritt korrodierender Dämpfe geschützt. Zur Beschleunigung des Lösens wird die Probe sehr fein pulverisiert und auf ein Sieb von 6400 Maschen/cm² gegeben, so daß nur die feinsten Anteile verwandt werden. Die Bestimmung des Siliciums, die sonst die längste Zeit in Anspruch nimmt, wird durch Verwendung von Überchloräsure bestimmt. Konzentration als Lösungs- und Entwässerungsmittel und durch Veraschen des Kiesel säurefilters im Sauerstoffstrom beschleunigt. Den Gefahren des Arbeitens mit Überchloräsure wird durch Verwendung von durch Sekuritglas und Mischendraht gesicherten Abzugssechbenen, Berieselung des Abzugskanals und durch Vermeidung hoher Säurekonzentrationen begegnet.

Die Arbeitsweise der geschilderten Schnellanalyse wurde in einem Film überzeugend dargestellt.

In der anschließenden Aussprache teilt Dr. A. Seuthe (Dortmund-Hoerde Hüttenverein A.-G., Dortmund) mit, daß auch in seinem Laboratorium kürzlich neue Schnellverfahren entwickelt worden sind; es handelt sich hierbei um die Bestimmungen von Chrom und Phosphor, die ebenfalls mit Hilfe von Überchloräsure¹²⁾ durchgeführt werden. Die Bestimmung des Chroms im Eisen dauert 7 und im Stahl 6½ min, Phosphor wird im Stahl in 7 min bestimmt.

¹⁰⁾ H. Kaiser, diese Ztschr. 54, 39 [1941]; vgl. Stahl u. Eisen 61, 35 [1941].

¹¹⁾ A. Seuthe u. E. Schaefer, Die Anwendung von Überchloräsure im Eisenhüttenlaboratorium, Arch. Eisenhüttenwes. 10, 549 [1937].

⁹⁾ Pitotti, Publ. Staz. zool. Napoli 17, 193 [1939].

¹⁰⁾ A. Lüttringhaus u. G. v. Süß, Liebigs Ann. Chem. 542, 241 [1939].

¹¹⁾ Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. 4, 311 [1941]; Auszug in Arch. Eisenhüttenwes. 15, 257 [1941/1942].

Dozent Dr. W. Oelsen, Düsseldorf: Über den Molekularzustand in flüssigen Schlacken^{12).}

Der Einfluß der Zusammensetzung der Schlacke auf den Ablauf der metallurgischen Reaktionen hat seit jeher den Wunsch geweckt, die in der flüssigen Schlacke vorliegenden Molekülarten zu kennen, besonders die Art der Verbindungen des Kalkes und der Eisenoxyde mit Kieselsäure und Phosphorsäure. Um auf chemischem Wege hier Einblick zu gewinnen, ist eine Trennung der Reaktionsprodukte erforderlich. Eine solche wird mit Hilfe der nur sehr wenig miteinander mischbaren Schmelzen von Calciumfluorid und Eisenoxydul ermöglicht. Setzt man zu diesem System die in technischen Schlacken hauptsächlich vorkommenden Oxyde wie Kalk, Manganoxydul, Kieselsäure, Phosphorsäure zu, so gehen die oxydartigen Verbindungen wie Kalk, Manganoxydul, Kieselsäure überwiegend in die Oxydulschicht, während die Phosphorsäure als Eisenoxydulophosphat, d. h. als Salz in die Fluoridschicht, d. h. in die Salzschnelze übergeht. Mischungen von Kalk und Kieselsäure im Verhältnis $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ bevorzugen die Fluoridschicht, wobei das erste so viel Eisenoxydul nimmt, wie der Verbindung $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ entspricht. Man kann daraus schließen, daß Kalk und Kieselsäure in der geschmolzenen Schlacke als Verbindung vorliegen, u. zw. besonders zur Bildung von Orthosilicaten neigen.

In ähnlicher Weise ist auch die Phosphorsäure bestrebt, Orthophosphate zu bilden, die sich in der Fluoridschicht lösen, u. zw. bei Abwesenheit von Kalk mit Eisenoxydul oder Manganoxydul, bei Gegenwart von Kalk bevorzugt mit diesem, wobei Eisen und Mangan nur so weit gebunden werden, wie der Kalk nicht ausreicht. Es ist sogar möglich, in einer Eisenoxydul-Calciumfluoridschlacke, der man Phosphorsäure zugesetzt hat, die sich vorwiegend in der Fluoridschicht als Eisenorthophosphat löst, durch allmählich steigenden Zusatz von Kalk das Eisenoxydul vollständig aus der Phosphorsäurebindung zu verdrängen und in die Eisenoxydulschicht zu zwingen, bis der Kalk zur Phosphorsäure im Verhältnis $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ steht, d. h. die Phosphorsäure im Schmelzfluß gewissermaßen zu „titrieren“. Mehr Kalk, als dem Verhältnis $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ entspricht, nimmt die Fluoridschicht nicht auf; der Rest wandert in die Oxydulschicht, bleibt also ungebunden. Damit ist gezeigt, daß Kalk und Phosphorsäure hauptsächlich als Orthophosphat gebunden in der Schlacke vorkommen.

Eine Untersuchung des ternären Systems $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{P}_2\text{O}_5$ führt zu den gleichen Erkenntnissen. Es ergibt sich die Existenz eines Inhomogenitätsbereiches, in dem zwei flüssige Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen. Die größten Unterschiede in der Zusammensetzung der beiden Phasen finden sich, wenn in der einen Kalk und Phosphorsäure im Verhältnis $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ stehen. Bei dieser Zusammensetzung löst sie nur sehr wenig Eisenoxydul, während die andere Phase nahezu reines Eisenoxydul ist. Daß solche Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen, erklärt die entphosphorende Wirkung des Kalkes im Thomasprozeß und gibt gleichzeitig ein Maß für die zwischen CaO , P_2O_5 und FeO wirksamen Affinitäten. Ersetzt man Kalk durch ein anderes Erdalkali- oder Alkalioxyd, so erhält man ähnliche Verhältnisse. Es zeigt sich, daß Natriumoxyd noch stärkere entphosphorende Wirkung hat als Kalk und dieses noch durch Kaliumoxyd übertroffen wird. Zum Hinweis auf weitere Anwendungsmöglichkeiten der hier angewandten Untersuchungsmethode wird zum Schluß das Verhalten des Chromoxyds und der Vanadinsäure geprüft. Es kann gezeigt werden, daß das erstere dem Eisenoxydul, das letztere, besonders wenn Kalk durch Natriumoxyd ersetzt wird, der Phosphorsäure ähnelt.

Dr. P. Dickens und Dr. W. Middel, Duisburg-Huckingen: Zur Jodgewinnung aus Hochofenflugstaub.

Der Gichtstaub der deutschen Eisenhüttenwerke enthält 0,01—0,05% Jod, das hauptsächlich aus dem Hochofenkokos stammt. Bei der augenblicklichen Lage erscheint die Gewinnung dieser Jodmeugen zweckmäßig. Dazu braucht man als erstes ein Verfahren, das den Jodgehalt im Gichtstaub genau zu bestimmen gestattet. Ein solches wurde in einer Reihe von Versuchen entwickelt. Es beruht darauf, daß man aus dem wäßrigen Auszug des Staubes (aus wirtschaftlichen Gründen beschränkt man sich auf die Gewinnung des wasserlöslichen Jods, das den größten Teil des gesamten ausmacht) mit Schwefelsäure und Nitrit das Jod frei macht, es mit Schwefelkohlenstoff extrahiert und in dieser Lösung mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert. Die Bestimmung des Wirkungswertes der Thiosulfatlösung erfordert besondere Maßnahmen.

Für die Gewinnung des Jods durch Auslaugen mit Wasser wurden die günstigsten Bedingungen ermittelt. Es ergab sich, daß beim Filtrieren der Lauge 50° nicht unterschritten werden dürfen; in der Wahl der übrigen Bedingungen hat man weiten Spielraum. Die in der Lauge vorhandenen Salze enthalten neben Jod eine beträchtliche Menge Kalium, dessen Gewinnung zu Düngezwecken sich sicherlich lohnt, in Form von KCl , K_2CO_3 und $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Daneben liegen organische Verbindungen vor, die, wie schon der analytische Teil der Arbeit zeigte, die Gewinnung des Jods nach einem der bekannten Verfahren erschweren. Auf die zunächst unter-

¹²⁾ Vgl. auch W. Oelsen u. H. Maetz, Das Verhalten des Flußspates und der Calciumphosphate gegenüber dem Eisenoxydul im Schmelzfluß und seine metallurgische Bedeutung, Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf 23, 195 (1941).

suchte Möglichkeit, das Alkalijodid in der Laage durch weitgehendes Eindampfen und Abfiltrieren der ausfallenden, schwerer löslichen Salze anzureichern, wurde daher verzichtet. Statt dessen wird die Laage restlos eingedampft. Das so gewonnene Rohsalz wird an der Luft 20—30 min bei 700° geglättet. Dadurch wird eine Verbrennung der organischen Begleitstoffe erreicht, ohne daß ein wesentlicher Jodverlust eintritt. Aus der Lösung des geschmolzenen Salzes wird zunächst das Fluor entfernt, das den Wert des zu gewinnenden Kalisalzes als Düngemittel herabsetzt. Dazu eignet sich, wie Versuche zeigten, am besten eine Fällung mit Calciumchlorid. Nach Entfernung des Fluorcalciums und Ansäuern mit Salzsäure wird das Jod durch Zugabe von Ferrichlorid in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf abdestilliert. Das Eisen wird aus dem Destillationsrückstand mit Kalilauge ausgefällt. Nachdem die Lösung mit Salzsäure neutralisiert ist, läßt sich unter Anwendung der von van't Hoff entdeckten Löslichkeitsbeziehungen von Natrium- und Kaliumchlorid das Jodkampfen und Kristallisieren so leiten, daß man ein 98%iges Kaliumchlorid erhält. Aus 1000 kg Flugstaub mit 0,036% Jod lassen sich 330 g Jod und 175 g Kaliumchlorid gewinnen und somit der sonst wertlose Staub nutzbringend verwerten.

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

Wolf Johannes Müller †

Plötzlich und unerwartet ist am Abend des 9. Dezember 1941 o. Professor Dr. phil. Wolf Johannes Müller im 68. Lebensjahr, infolge eines Schlaganfalles, in Wien verschieden.

Mit ihm ist ein Pionier der Korrosionschemie und ein anorganischer Technologe von uns gegangen, dessen Name und Ruf weit über die Grenzen des Reiches bekannt waren.



W. J. Müller wurde am 8. Juli 1874 zu Olten in der Schweiz geboren und kam schon nach wenigen Jahren nach Freiburg i. Breisgau. Seine wissenschaftliche Ausbildung erhielt er an den Universitäten Freiburg i. Br. und Straßburg, bei van't Hoff in Berlin, bei Ostwald in Leipzig und Svante Arrhenius in Stockholm. 1898 bezog er eine Assistentenstelle am physikalischen Institut der damaligen Akademie und heutigen Universität Münster i. W., wo er mit dem damals 77-jährigen Geheimrat Hittorf zusammenarbeitete. Hittorf befaßte sich damals mit der Erforschung der Passivität des Chroms, die er zu dieser Zeit entdeckte, und so kann Müller erstmalig mit diesem Problem in Berührung, dessen Bearbeitung später zu seiner Lebensarbeit wurde. Nachdem er im Jahre 1900 eine Dozentur in Freiburg i. Br. erworben hatte, übersiedelte er 1903 als Lehrer für physikalische Chemie, Physik und Mineralogie an die Chemieschule in Mülhausen i. E. 1906 ging er als Dozent an die Universität Basel, und 1911 wurde ihm der Professortitel verliehen. Im gleichen Jahre wurde er Vorstand des anorganischen Laboratoriums der heutigen I. G. Farbenindustrie A.-G. Leverkusen, wo er bis zu seiner Berufung im Jahre 1926 an die Technische Hochschule Wien als o. Professor für chemische Technologie anorganischer Stoffe tätig war.

Seine zahlreichen wissenschaftlichen Arbeiten befaßten sich vor allem mit den Erscheinungen und Gesetzmäßigkeiten der Passivierungsvorgänge bei Metallen. Auf diesem Gebiete