

werden. Trägt man die Werte graphisch auf, so gibt die Kurve die gegenseitige Abhängigkeit wieder.

Zur Vervollständigung der Gleichgewichtsstudie wurden die Schmelzpunkte der im System auftretenden festen Phasen bestimmt. In einem Kältebad — Aceton + festes Kohlendioxyd — wurden die Lösungen zum Erstarren gebracht; bei ständigem Schütteln in einem Dewargefäß, von der Kältemischung umgeben, tauten sie langsam auf. Die Temperaturen, bei denen der letzte

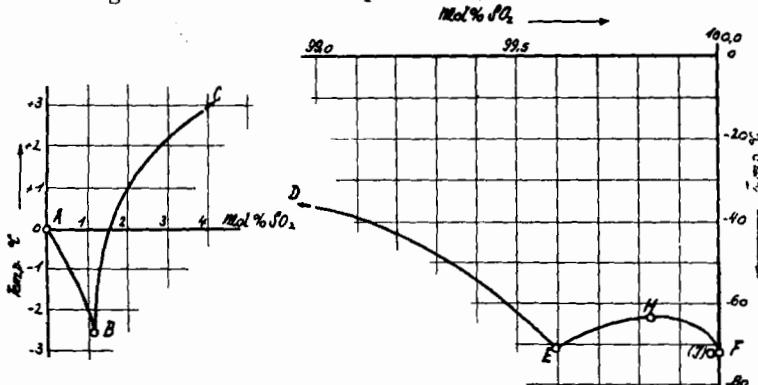


Abb. 1 a.

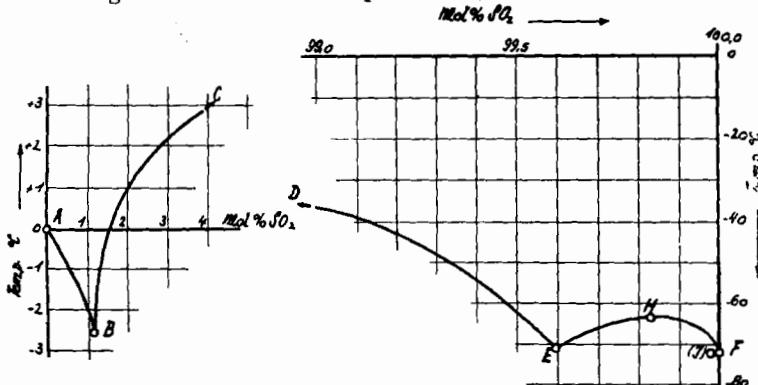


Abb. 1 b.

Rest des Bodenkörpers verschwand, wurden mehrfach bestimmt; die Werte lagen höchstens  $0,3^{\circ}$  auseinander.

Bei der Ausführung der ersten Bestimmungen machte sich ein unerwarteter Gang der Temperaturkurve bemerk-

bar (sehr deutlich in Abb. 1 b), auch fiel das Aussehen des Bodenkörpers auf. Während sich festes Schwefeldioxyd beim Erstarren strahlenförmig unter Bildung einer kompakten weißen Masse abscheidet, war hier der Bodenkörper körnig. Es gelang, ihn zu isolieren, und die Analyse ergab innerhalb der analytischen Fehlergrenzen reines Schwefeldioxyd. Es liegt hier also eine bisher unbekannte zweite Modifikation des festen Schwefeldioxyds vor, die offenbar durch Spuren von Wasser — etwa 1 Mol  $H_2O$  auf 1000 Mol  $SO_2$  — veranlaßt wird. Analog den beiden Modifikationen von Schwefeltrioxyd sei die bisher allein bekannte Schwefeldioxydmodifikation vom Schmelzpunkt  $-71^{\circ}$  als  $\alpha$ - $SO_2$  und die erst jetzt beobachtete vom Schmelzpunkt  $-63,5^{\circ}$  als  $\beta$ - $SO_2$  bezeichnet.

Die in dieser Arbeit erzielten Werte sind in der Abb. 1 graphisch dargestellt; die Abb. 1 a und 1 b sind Vergrößerungen zweier Abschnitte der Abb. 1. Die ausführliche Beschreibung findet sich in der Originalarbeit.

Das binäre System Schwefeldioxyd-Wasser hat demnach 5 Quadrupelpunkte bzw. invariante Systeme:

Punkt B: Eis, Hydrat, Lösung 2, Dampf.

Punkt C: Hydrat, Lösung 2, Lösung 1, Dampf.

Punkt D: Hydrat, Lösung 1, Lösung 2, Dampf.

Punkt E: Hydrat,  $\beta$ -Modifikation, Lösung 1, Dampf.

Punkt (J):  $\alpha$ -Modifikation,  $\beta$ -Modifikation, Lösung 1, Dampf.

[A. 59.]

## Beiträge zur Frage der Verarbeitung komplexer Zink-Blei-Vorkommen mit schwefliger Säure. (Auszug<sup>1</sup>).

Von Prof. Dr. E. TERRES und Dr.-Ing. G. RÜHL,

(Eingeg. 12. April 1934.)

Metallisches Zink wird gegenwärtig unter Zuhilfenahme der mit Brennstoff arbeitenden Reduktionsverfahren auf elektrometallurgischem Wege oder durch Anwendung von nassen Verfahren mit anschließender Elektrolyse aus zinkhaltigen Materialien gewonnen. Trotz ihrer bekannten Mängel stellen die Reduktionsverfahren den Hauptteil der Zinkproduktion. Der Metallverlust in Höhe von 10—15%, der bis zu 400% betragende Kohlenverbrauch und die umfangreiche Handarbeit machen oft mehr als 80% der Gesamtselbstkosten einer Zinkhütte aus. Es ist daher verständlich, daß man sich schon seit Jahren bemüht, bessere Methoden der Zinkgewinnung aufzufinden. Dies ist gerade für die deutsche Zinkwirtschaft außerordentlich wichtig, denn von insgesamt 7,4 Millionen t hüttenmännisch gewinnbarem Zink liegen aus bisher bekannten Vorkommen rund 4,5 Millionen t Zink in komplexer Bindung mit anderen Elementen vor.

Die naßmetallurgischen Verfahren umfassen in der Hauptsache die Gewinnung des metallurgischen Zinks oder seiner Verbindungen aus komplexen Vorkommen unter Ablauf von Reaktionen, deren Endprodukte meist wässrige Lösungen von Zinkverbindungen sind. Aus der Fülle der Vorschläge, mit wässrigen Lösungen von Schwefeldioxyd komplexe Zink-Blei-Erze zu laugen, läßt sich erkennen, daß einmal Zinksulfat Endprodukt ist, und daß man andererseits Zinksulfit als Ausgangsprodukt für die Herstellung von Zinkchlorid oder von Zinkoxyd benutzt unter gleichzeitiger Gewinnung hochkonzentrierten Schwefeldioxyds.

<sup>1</sup>) Die ausführliche Arbeit erscheint gemeinsam mit vier anderen Arbeiten unter dem Titel „Beiträge zur Chemie der schwefligen Säure“ als „Beitrag zu den Zeitschriften des Vereins deutscher Chemiker“ Nr. 8 und ist zu beziehen vom Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstr. 3. Vorausbestellung bis zum 15. Juni 1934 zum Sonderpreis von RM. 1,80 statt RM. 2,40. Bestellschein im Anzeigenteil.

Da über den Angriff der schwefligen Säure bei der Extraktion von Zink-Blei-Erzen und über ihr Verhalten gegenüber Metallen, wie Zink, Blei, Kupfer, Eisen, die den Hauptinhalt deutscher Zink-Blei-Erze bilden, wenig bekannt war, machten wir die ternären Systeme  $ZnO-H_2O-SO_2$ ,  $PbO-H_2O-SO_2$ ,  $CuO-H_2O-SO_2$  und  $FeO-H_2O-SO_2$  zum Gegenstand experimenteller Untersuchungen.

### Das ternäre System $ZnO-H_2O-SO_2$ .

Die beim anhaltenden Einleiten von Schwefeldioxyd in wässrige Suspensionen von Zinkstaub, Zinkoxyd und von Zinksulfid entstehenden weißen kristallinen Niederschläge, sowie das bei der doppelten Umsetzung von Zinksulfat mit Natriumsulfit ausfallende Salz wurden analysiert; in allen Fällen hatte das Reaktionsprodukt die Zusammensetzung  $ZnSO_3 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ . Röntgenographische Untersuchungen (bei Osram) zeigten ein bei allen Salzen gleiches Kristallgitter. Daher wurde Zinksulfit in Zukunft durch die elegante doppelte Umsetzung gewonnen.

Zur Feststellung des Lösungsgleichgewichts wurden dieselben Vorrichtungen benutzt wie schon bei der Durcharbeitung des binären Systems  $H_2O-SO_2$  (s. die voranstehende Arbeit). Um bei der Probenahme ein Herüberreisen von Bodenkörpern zu verhüten, wurde ein Filter aus feiner Glasfritte vorgeschaltet. Die Probelösungen wurden nach erfolgter Oxydation auf  $250 \text{ cm}^3$  verdünnt und aliquote Teile auf ihren  $SO_4^-$  bzw.  $SO_3^{2-}$  und auf ihren Metallgehalt hin untersucht. Die gefundenen Werte sind in den Abb. 1—4 graphisch dargestellt.

Die schon während des Versuches beobachtete Verfärbung des Niederschlags nach Grünlichgelb ließ einen Bodenkörperwechsel vermuten und der charakteristische Knick in der Lösungskurve bestätigte diese Annahme. Bei wachsenden  $SO_2$ -Konzentrationen der wässrigen Lösungen von Schwefeldioxyd geht das gebildete Zink-

sulfit in Bisulfit und dann unter Anlagerung von  $\text{SO}_2$  in  $\text{Zn}(\text{HSO}_3)_2 \cdot (\text{SO}_2)_n$  über. Zinkbisulfit in fester Form zu isolieren, gelingt nicht, es ist nur unter der Lösung und  $\text{SO}_2$ -Druck beständig.

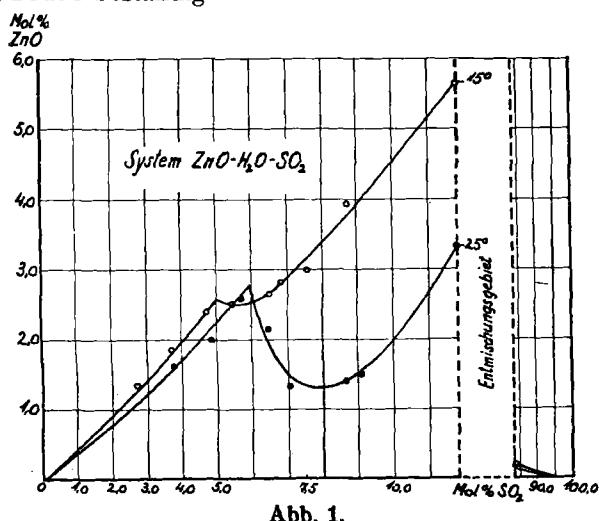


Abb. 1.

Das ternäre System  $\text{PbO}-\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_2$ .

Der Ausgangskörper für die Untersuchung wurde ebenfalls durch doppelte Umsetzung von Bleiacetat und Natriumsulfit in wässriger Lösung gewonnen; um Oxydation des Bleisulfits durch Luftsauerstoff zu verhüten, wurde die Trennung des weißen Niederschlags von der

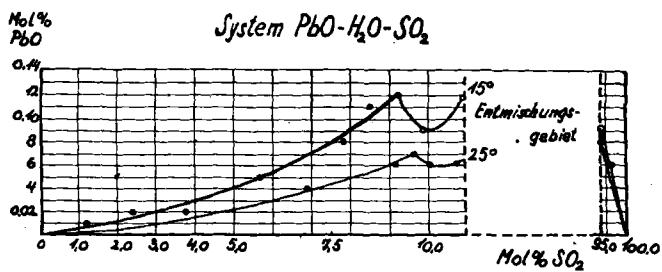


Abb. 2.

Mutterlauge in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen. Das so gewonnene Produkt hat die Zusammensetzung  $\text{PbSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Auch hier machte sich das Auftreten von Bleibisulfit durch eine grünlichorangegegelbe Farbe der Lösung bemerkbar.

Das ternäre System  $\text{CuO}-\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_2$ .

Hier bereitete die Herstellung des Ausgangsmaterials einige Schwierigkeiten; es gelang weder Cuprisulfit noch Cuprosulfit darzustellen. Bei der doppelten Umsetzung

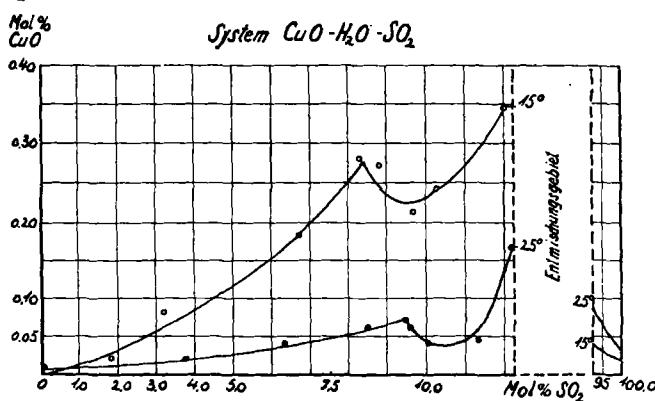


Abb. 3.

der wässrigen Lösungen von Kupfersulfat und Natriumsulfit entstand eine voluminöse graubraune Masse, aus der sich nach wenigen Minuten leuchtend gelbrote Kristalle abschieden. Eingehende Analysen zeigten, daß

das Endprodukt die Zusammensetzung  $\text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  des Chevreulschen Salzes hat. — Die Verfärbung in Dunkelrot, die bei der Druckentlastung durch Abblasen von Schwefelkohlenstoff wieder in den Anfangsfarbtönen umschlägt, und der Knick in der Lösungskurve lassen den Schluß zu, daß  $\text{CuSO}_3$  ebenfalls in  $\text{Cu}(\text{HSO}_3)_2$  und weiterhin in  $\text{Cu}(\text{HSO}_3)_2 \cdot (\text{SO}_2)_n$  übergeht.

Das ternäre System  $\text{FeO}-\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_2$ .

Beim Zusammengießen der wässrigen Lösungen von Ferrochlorid und Natriumsulfit entstand ein rötlichbrauner Niederschlag, der in kurzer Zeit in Lösung ging; nur

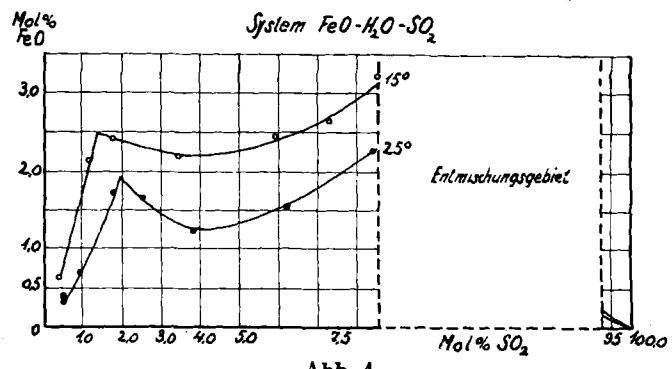
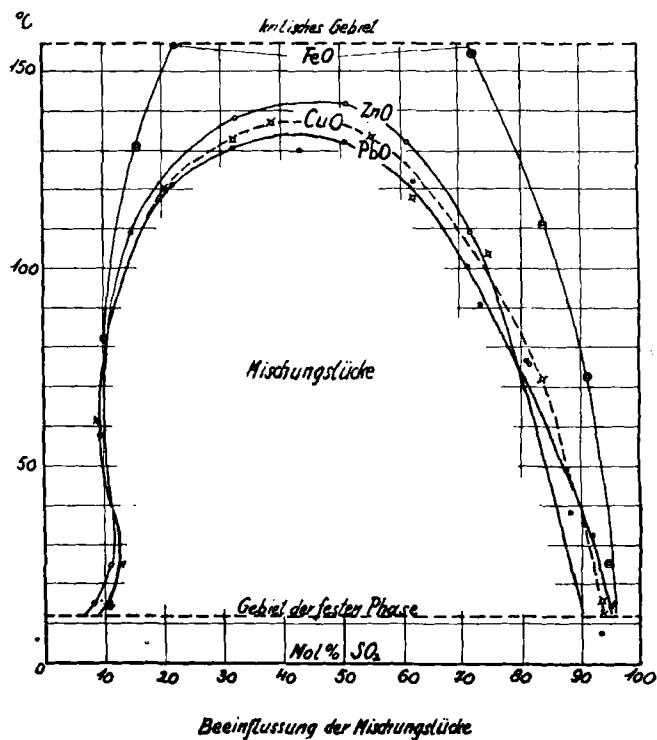


Abb. 4.

durch beschleunigtes Abnutschen, Waschen und Trocknen mit Calciumchlorid im Vakuumexsikkator kommt man zu



Beeinflussung der Mischungslücke

Abb. 5.

dem Salz der Zusammensetzung  $\text{FeSO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , die durch mehrere Analysen eindeutig bestimmt worden ist. Bei der Einwirkung schwefliger Säure nimmt der Bodenkörper eine orangefarbene Farbe an, die beim Abblasen wieder in die des Ausgangskörpers zurückgeht. Es ist wahrscheinlich, daß auch hier aus  $\text{FeSO}_3$  am Knickpunkt  $\text{Fe}(\text{HSO}_3)_2$  wird, das dann in  $\text{Fe}(\text{HSO}_3)_2 \cdot (\text{SO}_2)_n$  übergeht.

Nach diesen Versuchen wurde die Beeinflussung der Mischungslücke und der Schmelzpunkte der festen Phasen des binären Systems  $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_2$  durch die Oxyde  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CuO}$  und  $\text{FeO}$  untersucht. Im Prinzip blieb die in der voranstehenden Arbeit beschriebene Methodik unverändert. Die Sulfite wurden in ausreichenden, unter sich gleichen Mengen in die Druckrohre eingewogen und die berechneten Ge-

wichte Wasser und Schwefeldioxyd eingefüllt. Abb. 5 zeigt den Verlauf der einzelnen Entmischungskurven. Da die Änderungen der Schmelzpunktskurve nur geringfügig sind, ist auf ihre Darstellung verzichtet worden. Die Mischungslücke wird durch die Metalloxyde nach dem kritischen Gebiet hin erstreckt; dieser Einfluß geht so weit, daß im System  $\text{FeO}-\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_2$  die Mischungslücke vom kritischen Gebiet angeschnitten wird.

#### Verarbeitung deutscher Zink-Blei-Erze mit schwefliger Säure.

Zur gefahrlosen Durchführung der Druckextraktionen wurde eine Apparatur besonders zusammengebaut. Die Erzproben wurden totgeröstet, da das Vorliegen des Metallinhalts in oxydischer Form das Arbeiten erleichterte. Die Korngröße wurde einheitlich gehalten. Zur Charakterisierung des Einsatzmaterials dienten Anschlüsse, die im auffallenden Licht photographiert wurden. Die Arbeitstemperatur war in jedem Fall  $152^\circ$  und die Verweilzeit betrug zwischen 2 und 4 Stunden. Die  $\text{SO}_2$ -Konzentration der schwefligen Säure hielt sich durchweg auf rund 50 Mol.-Prozent.

Bei Temperaturen oberhalb  $150^\circ$  zerfällt die schweflige Säure nach  $3\text{H}_2\text{SO}_3 = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{S}$  (der Schwefel wird bei dieser Temperatur in Lösung gehalten). Unsere Untersuchungen ließen erkennen, daß die Oxyde elektropositiver Metalle (Cu) durch die wirkliche schweflige Säure zu Metall reduziert werden, indem die nach  $3\text{SO}_2$

$+ 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  entstehende unterschweflige Säure auf das gebildete Bisulfit einwirkt nach:  $\text{Cu}(\text{HSO}_3)_2 + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4 = \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{S} + \text{SO}_2$ . Die Oxyde elektronegativer Metalle (Zn, Pb, Fe) werden zu den betreffenden Sulfaten umgesetzt; vermutlich führen die Reaktionen über das jeweilige Sulfit, Bisulfit, Thiosulfat und Tetrathionat zum Sulfat.

#### Zusammenfassung.

Zur Extraktion oxydischer Zink-Blei-Erze mit schwefliger Säure wurden bisher im wesentlichen physikalische Lösungen von  $\text{SO}_2$  in Wasser benutzt. Wie unsere Versuche zeigen, kommt man bei der Anwendung solcher Lösungen bei Erzextraktionen nicht über die Metallbisulfite hinaus. Die Mischungslücke im binären System  $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_2$  wird durch die vier Metalloxyde nach dem kritischen Gebiet hin gestreckt. Die Schmelzpunkte der festen Phase in den ternären Systemen sind nicht wesentlich von denen im System  $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_2$  verschieden.

Die von uns vorgeschlagene Arbeitsweise, komplexe Zink-Blei-Erze mit hochkonzentrierten wäßrigen Schwefeldioxydlösungen bei gesteigertem Druck und bei Temperaturen, die über der kritischen Lösungstemperatur des Systems  $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_2$  liegen, zu extrahieren, ist den bisher bekannten Arbeitsmethoden weit überlegen und läßt eine erschöpfende Extraktion unter Gewinnung von Bleisulfat, Zinksulfat, Eisensulfat und von metallischem Kupfer und Silber zu.

[A. 58.]

### VERSAMMLUNGSBERICHTE

#### Gesellschaft für Stoffwechsel- und Verdauungs-krankheiten.

12. Tagung in Wiesbaden vom 12.—13. April 1934.

Die Sitzung vom 12. April fand gemeinsam mit der Deutschen Gesellschaft für innere Medizin statt. Der Vorsitzende des 46. Kongresses dieser Gesellschaft, Schittenhelm, Kiel, eröffnete die Sitzung. Das Thema des Tages lautete „Vitaminen“, die Referenten waren Stepp, Breslau, Rominger, Kiel, Kühnau, Breslau, und v. Szent-Györgyi, Szeged. Bei der großen Bedeutung der physiologischen Zusammenhänge auch für die chemische Erforschung der Vitamine dürfte den Chemiker aus den Vorträgen etwa folgendes besonders interessieren:

Aus den Ausführungen von Stepp und Kühnau ergab sich, daß der starre Vitaminbegriff in seiner früheren universellen Bedeutung heute nicht mehr zu halten ist. Stepp wies darauf hin, daß die Bildung von Vitaminen aus Provitaminen bei den verschiedenen Tieren häufig verschieden ist. So ist z. B. die Katze nicht imstande, wie andere Säugetiere aus  $\beta$ -Carotin Vitamin A durch Aufspaltung des Moleküls zu bilden. Manche Vögel, z. B. Hühner, können sogar aus Xanthophyll Vitamin A bilden<sup>1)</sup>. Beim Vitamin C finden wir die merkwürdige Tatsache, daß einige Säugetiere dieses Vitamin nicht benötigen<sup>2)</sup>, auch Vögel scheinen ohne Vitamin-C-Zufuhr von außen auszukommen und diesen Stoff zu synthetisieren. Begrifflich scheint also nicht immer ein klarer Unterschied zwischen Vitaminen (exogenen Faktoren) und Hormonen (endogenen Faktoren) gemacht werden zu können, hängt doch auch die Bildung gewisser Hormone von Diätfaktoren ab (Jod-Thyroxin). — Über das Vitamin E wurde mitgeteilt, daß dieses Vitamin den Carotinoiden nahezustehen scheint — es wird zusammen mit Xanthophyll (= Lutein des Eies) gefunden — und wahrscheinlich in einer männlichen und weiblichen Form vorkommt. Es bestehen wohl auch physiologische Zusammenhänge zwischen Vitamin E und Hypophysenhinterlappenhormonen, ferner scheint Mangan für die Wirkung des Vitamins E von Bedeutung zu sein. — Vom Vitamin B kennen wir heute vier verschiedene Bestandteile. Das Vitamin  $\text{B}_2$  scheint u. a. auch im Eiweißstoffwechsel eine Rolle zu

spielen. Über die chemische Natur dieses Vitamins sind wir durch die Arbeiten von Kuhn und seiner Schule orientiert<sup>3)</sup>. Stepp ging dann näher auf die medizinische Bedeutung des seit neuem in großen Mengen zugänglichen Vitamins C ein, das für seine Versuche von Merck, Darmstadt, zur Verfügung gestellt worden war.

Rominger berichtete über den Wirkungsmechanismus des Vitamins D und die experimentellen Beobachtungen über die Beeinflussung des Kalk- und Phosphorstoffwechsels durch das Vitamin D.

Kühnau betonte zunächst, daß der Begriff der reinen Vitamine revisionsbedürftig erscheint. So z. B. wird Skorbut nicht nur durch das Fehlen des antiskorbutischen Vitamins, des Vitamins C, hervorgerufen, die gleichen Symptome können auch bei generellem Mangel sämtlicher Vitamine auftreten oder auch durch Fluoride erzeugt werden. Beim Fehlen von Vitamin C und gleichzeitiger intensiver Bestrahlung mit kurzwelligem Licht dagegen tritt nicht Skorbut, sondern Sprue auf. — Bei der Vitaminwirkung haben wir lokale und allgemeine Wirkungen auf den Organismus zu unterscheiden. Vitamin A wirkt lokal besonders auf Schleimhautzellen (Ektoderm), Vitamin C wirkt auf das Mesoderm, Vitamin D auf den Knorpel. Die B-Vitamine wirken im besonderen permeabilitätssteigernd und fördern so die Resorption. Bei der Betrachtung der Stoffwechselwirkung der verschiedenen Vitamine sind folgende Beobachtungen von Interesse. Vitamin A steigert die Atmung der Leber, Vitamin  $\text{B}_1$  fördert die Oxydation der Milchsäure zu Brenztraubensäure im Gehirn. Vitamin  $\text{B}_2$  aktiviert nach Wagner-Jauregg z. B. die Oxydation von Brenztraubensäure. Vitamin C aktiviert manche Fermente, wie Papain, Kathepsin, Thrombin (die Blutgerinnungszeit sinkt bis auf etwa ein Fünftel) und auch Arginase. Vitamin D steht vielleicht in Beziehung zu Phosphatasen. Genauer sind wir unterrichtet über die Rolle des Vitamins  $\text{B}_2$  im Zell-Oxydationsstoffwechsel, das in Bindung an einem hochmolekularen Träger als „gelbes Oxydationsferment“ (Warburg) fungiert.

Szent-Györgyi gab einen Rückblick auf die Entdeckungsgeschichte des Vitamins C und die schnell erzielten Erfolge in der chemischen Erforschung dieses Vitamins<sup>2)</sup>. Es wurde der Hoffnung Ausdruck gegeben, daß die Feststellung der therapeutischen Bedeutung des Vitamins C mit gleicher Promptheit erreicht werden möge, wozu vor allem die systematische Zusammenarbeit der verschiedenen Kliniken beitragen

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. v. Euler, diese Ztschr. 45, 678 [1932].

<sup>2)</sup> Vgl. auch ebenda 46, 331 [1933].

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. ebenda 47, 105 [1934].