

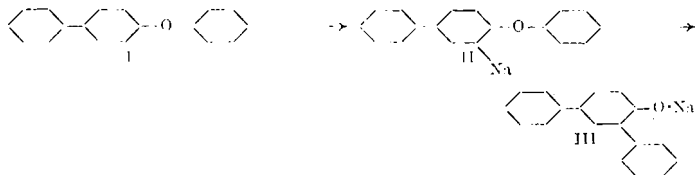
Der Pyridinextrakt aus Seeigeleiern zeigt nach der Entfärbung des Echinochroms mit Natriumdithionit dieselben scharfen Hämochromogenbanden wie pflanzliche Peroxydase bei gleicher Behandlung. Peroxydase ist in Seeigeleiern mehrfach nachgewiesen worden⁸⁾. Es besteht daher die Möglichkeit, daß dem Echinochrom eine biologische Bedeutung nicht nur als Befruchtungsfaktor, sondern auch als Katalysator der Atmung der Eier und der Embryonen zukommt.

Chemisches Institut der Universität Greifswald.

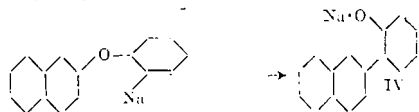
Colloquium am 28. November 1941.

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 Hexaxenyläthers gegenüber dem Hexaphenyläther 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 merkwürdigerweise 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 Prototropie 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. Blaschczyk, Essen: *Ein neues elektrolytisches Isolierungsverfahren zur Bestimmung des Eisencarbid¹⁰⁾.*

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 Eisencarbid unabhängig vom Gefügestand nicht möglich ist, da einmal der bei der Auflösung des Eisens auftretende naszierende Wasserstoff einen Teil des Carbidkohlenstoffes 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 ungebundene 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 Eisencarbid Fe_3C 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 kohlenstoffreichen Rückstand lieferten, dagegen viel dicker. Daraus folgt, daß in den kohlenstoffreicheren Rückständen nicht ein kohlenstoffreicherer Carbid, sondern freier durch sekundäre Zersetzung des primär freigelegten Carbids entstandener Kohlenstoff neben Zementit vorhanden ist. Je höher der Stahl angelassen, d. h. je gröber 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 vermeiden; 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 carbidischen Stählen der gesamte Kohlenstoff als Fe_3C 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 Vollversammlung 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 Blasezeit im Converter 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. Hinsichtlich 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 durchspült 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 Überchlorsäure bestimmter Konzentration als Lösungs- und Entwässerungsmittel und durch Veraschen des Kieselsäurefilters im Sauerstoffstrom beschleunigt. Den Gefahren des Arbeitens mit Überchlorsäure wird durch Verwendung von durch Sekuritglas und Maschendraht gesicherten Abzugsscheiben, 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-Isoerder 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 Überchlorsäure¹²⁾ durchgeführt werden. Die Bestimmung des Chroms im Eisen dauert 7 und im Stahl 6½ min, Phosphor wird im Stahl in 7 min bestimmt.

⁸⁾ Pitotti, Publ. Staz. zool. Napoli 17, 193 [1939].

⁹⁾ A. Lüttringhaus u. G. v. Söuf, Liebigs Ann. Chem. 542, 241 [1939].

¹⁰⁾ Techn. Mitt. Krupp, Forschungsher. 4, 311 [1941]; Auszug in Arch. Eisenhüttenwes. 15, 257 [1941/1942].

¹¹⁾ H. Kaiser, diese Ztschr. 54, 39 [1941]; vgl. Stahl u. Eisen 61, 35 [1941].

¹²⁾ A. Seuthe u. E. Schaefer, Die Anwendung von Überchlorsäure im Eisenhüttenlaboratorium, Arch. Eisenhüttenwes. 10, 549 [1937].