

L. MÜLLER, Freiberg/Sa.: Die Entzinkung des nach dem Parkes-Verfahren raffinierten Bleis im Vakuum.

Blei, das nach dem Parkes-Verfahren durch Einrühren von Zink entsilbert wurde, enthält 0,5–0,6% Zink gelöst. Gegenüber älteren Verfahren das Zink aus dem Blei zu entfernen, bietet die von W. T. Isbell entwickelte Vakuumentzinkung gewisse Vorteile, zumal 90% des im Blei gelösten Zinks wiedergewonnen werden, das zu einer erneuten Entsilberung verwendet werden kann.

Jedoch enthält das im Vakuum raffinierte Blei noch ca. 0,05% Zink, wodurch mit dem Ergebnis der Entzinkung keineswegs die in den Normschriften angegebenen, zulässigen Zinkgehalte für Hüttenweichblei und Elektrolytblei erreicht sind. Deshalb ist eine zusätzliche Nachraffination des Bleis nach den sonst üblichen Verfahren erforderlich. Ferner liegen in der Literatur noch keine genauen Angaben über die bei der Vakuumdestillation anfallenden Destillatmengen und deren Zusammensetzung vor.

Durch Aufnahmen von Erhitzungskurven wurden die Siedepunkte der bei der Entzinkung in Frage kommenden Pb-Zn-Legierungen (auch mit wesentlich niedrigeren Zn-Gehalten) unter Anwendung verschiedener Absolutdrucke (Vakuum 5–0,1 mm Hg) bestimmt. Die erhaltenen Versuchswerte bildeten die Grundlage zur Berechnung der Aktivitäten des Bleis und des im Blei gelösten Zinks in Abhängigkeit von der Temperatur. Unter Berücksichtigung dieser Aktivitätswerte wurde das Siedediagramm für Vakua des Zweistoffsystems Pb-Zn berechnet und aufgestellt. Es enthält die Zusammensetzung der flüssigen und gasförmigen Phase in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Praktische Destillationsversuche im kleinen Maßstab zeigten gute Übereinstimmung mit den erhaltenen Ergebnissen.

H. SCHLEGEL und A. SCHÜLLER, Freiberg/Sa.: Die Schmelz- und Kristallisationsgleichgewichte im System Kupfer-Eisen-Schwefel und ihre Bedeutung für die Gewinnung des Kupfers (vorgetr. von H. Schlegel).

Zwischen  $\text{Cu}_2\text{S}$  und dem kongruent schmelzenden FeS-Mischkristall  $\text{FeS}_{1,08}$  (Magnetkies) besteht ein bei höheren Temperaturen quasibinärer Schnitt. Die genannten Sulfide bilden eine zu den Berniten gehörige Verbindung  $2\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS}$  oder  $\text{Cu}_4\text{FeS}_3$  (wegen Schwefel-Überschuß  $\text{Cu}_4\text{FeS}_{3,08}$ ), die bei 1090° schmilzt, im festen Zustand mit  $\text{Cu}_2\text{S}$  vollkommen, mit  $\text{FeS}_{1,08}$  weitgehend mischbar ist und mit letzterem ein Eutektikum bei 940° bildet. Die Mischkristalle mit  $\text{Cu}_2\text{S}$  zerfallen unterhalb etwa 700° in die Komponenten („lamellarer Bernit“).

Das Teilsystem  $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}_{1,08}-\text{Fe}$  weist eine ausgedehnte, vom System  $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{S}$  ausgehende Mischungslücke auf, die sich erst dicht vor dem System  $\text{Fe}-\text{FeS}$  in einem unteren kritischen Punkt (1355°) schließt. Infolge der Affinität zwischen  $\text{Cu}_2\text{S}$  und FeS werden die Konoden auf der Sulfid-Seite im Bereich von 50–60% Kupfer zusammengedrängt, so daß sich eine Anreicherung von Kupfer im Fe/FeS-reichen Gebiet in der Sulfid-Schicht, in  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{S}$ -reicheren im Metall ergibt. Die Gleichgewichte wurden gegenüber den von Reuleaux angegebenen teilweise erheblich abweichend gefunden.

Die Erstarrung wird durch drei Vierphasen-Gleichgewichte gekennzeichnet: das Eutektikum Bernit + Magnetkies +  $\gamma$ -Eisen (910°), das Gleichgewicht zwischen zwei flüssigen und zwei festen Phasen Sulfidschmelze = Metallschmelze + Bernit +  $\gamma$ -Eisen (1077°) und das Peritektikum Metallschmelze +  $\gamma$ -Eisen = Bernit +  $\varepsilon$ -Kupfer (1070°). Die Phasengrenzen zwischen den Dreiphasengebieten Kupfer-Bernit- $\gamma$ -Eisen und Bernit-Magnetkies- $\gamma$ -Eisen wird durch das nahe am Bernit gelegene eutektische Gleichgewicht Bernit- $\gamma$ -Eisen (1085°) gebildet.

Das schwefel-reichere, die ternären Kupfer-Eisen-Sulfide enthaltende Gebiet  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CuFeS}_2-\text{FeS}_{1,08}$  wurde durch Schmelzen unter erhöhtem Druck erstmalig thermoanalytisch untersucht. Aus dem Schmelzfluß scheiden sich nur zwei ternäre Phasen aus: Bernit und Kupferkies. Bernit bildet eine Reihe kontinuierlicher Mischkristalle zwischen  $\text{Cu}_3\text{FeS}_4$  (Bernit „a“) und  $\text{Cu}_4\text{FeS}_3$  (Bernit „b“), Kupferkies eine solche mit den Endgliedern  $\text{CuFeS}_2$  (Kupferkies „a“) und  $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{S}_6$  („intermediäre“ Verbindung nach Merwin-Lombard, Kupferkies „b“). Die Bernite sind im festen Zustand im  $\text{Cu}_2\text{S}$  unbeschränkt mischbar und zerfallen unterhalb 700° (lamellarer Bernit). Sie lösen bei höheren Temperaturen in erheblicher Menge Kupferkies bzw. Magnetkies, scheiden diese Phasen jedoch bei der Abkühlung weitgehend wieder aus. Die Kupferkiese der Reihe  $\text{CuFeS}_2-\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{S}_6$  zerfallen unterhalb etwa 700° lamellar orientiert in die Endglieder. Die Löslichkeit der Kupferkiese für Bernit oder Magnetkies ist gering. Zwischen der Kupferkiesreihe und den Berniten bzw. Magnetkies bestehen eutektische Gleichgewichte, die nach höheren Schwefel-Gehalten in der Temperatur abfallen und einseitig auf der Kupferkiesseite liegen. Das Dreiphasengebiet Bernit „a“-Kupferkies „b“-Magnetkies ist außerordentlich schmal, so daß diese drei Komponenten nur selten gemeinsam beobachtet werden. Der schwefel-ärmere Kupferkies b ( $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{S}_6$ ) läuft in der Luft rasch bräunlich oder rötlich an, so daß er im Schliffbild leicht mit Bernit verwechselt werden kann.

Von den übrigen ternären Verbindungen entstehen  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$  (Cubanit),  $\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{S}_7$  (bzw.  $\text{Cu}_2\text{Fe}_4\text{S}_7$ , Vallerit) und  $\text{CuFe}_4\text{S}_5$  (bzw.  $\text{CuFe}_4\text{S}_6$ , Chalcopyritin) durch Reaktionen im festen Zustande bei niedrigen Temperaturen.  $\text{Cu}_3\text{FeS}_3$  und  $\text{Cu}_4\text{Fe}_2\text{S}_5$  sind keine selbständigen Phasen.

Die sich aus dem Zustandsbild des Systems Kupfer-Eisen-Schwefel ergebenden Erkenntnisse für die Kupfer-Erzeugung aus sulfidischen Erzen wurden sowohl für das Schmelzen wie das Verblasen von Kupferstein ausgewertet. F. E.-J. [VB 350]

## GDCh-Ortsverband Bielefeld

am 23. Januar 1952

W. RIED, Frankfurt-M.: Formacyl-Verbindungen und ihre Bedeutung als Vitalfarbstoffe.

Durch die Arbeiten von R. Kuhn und D. Jerchel<sup>1)</sup> sind die Tetrazoliumsalze und ihre farbigen Reduktionsstufen, die Formazane, als Reduktionsindikatoren biologischer Prozesse eingeführt worden. Es wurde die Synthese einiger neuer tiefgefärbter, vor allem blauer und blauschwarzer Formazane bekanntgegeben. Ihre Tetrazoliumsalze eignen sich vor allem zur Sichtbarmachung der Reduktionsvorgänge im Blut, da die bei der Reduktion gebildeten blauen Formazane sich gut von etwa gebildetem Hämolyserot unterscheiden. Mit den neuen Tetrazoliumsalzen wurden in Zusammenarbeit mit Siegert und Brückel Untersuchungen an biologischem Material vorgenommen. In Bakterien und anderen Mikroorganismen sowie in Tumorzellen wurden die Reduktionsorte sichtbar gemacht. Es konnte gezeigt werden, daß das Blut von Carcinom-Trägern und gewissen Blutkranken in der Regel höhere Reduktionswerte liefert als das Blut gesunder Personen. Durch systematische Untersuchungen wurde festgestellt, daß die weißen Blutzellen die Träger der Reduktionseigenschaften sind, während das zellfreie Blutplasma und die kernlosen Erythrozyten keine Reduktion der Tetrazoliumsalze zu den Formazanen zeigen.

[VB 351]

<sup>1)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 941; 949 [1941]; s. a. D. Jerchel, *Fiat-Berichte über Biochemie* Bd. 1, 59 [1947].

## Rundschau

Die Isolierung neuer anorganischer Verbindungen von Antimon-pentafluorid mit S, Se und Te sowie mit Nichtmetalloxyden beschreiben E. E. Aynsley, R. D. Peacock und P. L. Robinson. S, Se und Te lösen sich in  $\text{SbF}_5$  mit blauer, gelber bzw. roter Farbe. Aus den Lösungen wurden kristallisierte Verbindungen erhalten, wobei überschüssiges  $\text{SbF}_5$  bei 150° im Vakuum entfernt wurde:  $(\text{SbF}_5)_2\text{S}$ , weiß,  $(\text{SbF}_5)_2\text{Se}$ , gelb,  $(\text{SbF}_5)_2\text{Te}$ . Die drei Verbindungen sind bis ca. 200° stabil. Wasser zersetzt sie unter Abspaltung des Elements und Hydrolyse von  $\text{SbF}_5$ . Beim Auflösen von  $\text{SbF}_5$  in flüssigem  $\text{SO}_2$  und Erwärmen des Gemischs auf Raumtemperatur, wobei der  $\text{SO}_2$ -Überschuß abdestilliert, entstand eine weiße kristallisierte Verbindung  $\text{SbF}_5 \cdot \text{SO}_2$ , die bei 57° zu einer farblosen Flüssigkeit schmolz.  $\text{SbF}_5$  löste ferner  $\text{NO}_2$  unter Bildung einer weißen, pulverigen Substanz der Zusammensetzung ca.  $\text{SbF}_5 \cdot \text{NO}_2$ . Die Verbindung zersetzte sich beim Erhitzen auf

150°, ohne zu schmelzen, in die Komponenten. Ähnlich bildete  $\text{AsF}_5$  mit  $\text{NO}_2$  eine weiße Verbindung,  $\text{AsF}_5 \cdot \text{NO}_2$ . (Chem. a. Ind. 1951, 1117). —Ma. (359)

Die Korrosion von Cu und Pb durch Lösungen von Jod in Kohlenwasserstoffen untersuchten L. G. Gindin und M. W. Pawlowa. Lösungen von Jod in Benzol und Isooktan korrodierten Cu und Pb unter Bildung von  $\text{CuJ}$  und  $\text{PbJ}_2$ . Die Lösungen in Isooktan wirkten auf Pb stärker ein als benzolische, während gegenüber Cu annähernd gleiche Aggressivität bestand. (J. angew. Chem. [russ.] 24, 1026 [1951]). —Ma. (357)

Protochemische Zellen stellt Th. Shedlovsky den allgemein bekannten elektrochemischen zur Seite. In diesen entsteht die EMK aus Elektronen-Austausch-Reaktionen, aber nur, wenn Anode und Kathode getrennt werden, nicht jedoch beim Mischen der oxy-