

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1905. Heft 7.

Alleinige Annahme von Inseraten bei der Annoncenexpedition von August Scherl G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.**, Zeil 63. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Königstr. 33 (bei Ernst Keils Nchf., G. m. b. H.). **Magdeburg**, Breiteweg 184, 1. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, 1. **Wien I**, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

## INHALT:

O. Bauer: Kupfer, Zinn und Sauerstoff 241.

E. Berl: Die Arsensäureanhydrid-Katalyse des Schwefeltrioxyds 252.

G. Fuchs: Über die hypnotisch wirksamen Bestandteile unserer Schlafmittel 254.

Oscar Guttman: Die Herabsetzung des Gefrierpunktes von Nitroglycerin 255.

## Referate:

Brennstoffe; feste, flüssige und gasförmige 256; — Anorganisch-chemische Präparate und Großindustrie 264; — Keramik, Glas, Zement, Baumaterialien 268.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Neu-York: Patentrechtliche Entscheidungen in den Vereinigten Staaten 275; — Panama-Kanalzone; — Stockholm; — Malmö; — Borås; — Wien 276; — Einfuhr von Zünd- und Sprengstoffe nach Formosa; — Abänderung des Zolltarifs für Deutsch-Südwestafrika; — Zolltarif für das Schutzgebiet Togo; — Weltausstellung zu Lüttich; — Paris 277; — Handelsnotizen 278; — Dividenden; — Personalnotizen; — Neue Bücher 280; — Bücherbesprechungen 281; — Patentlisten 284.

## Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Sachsen-Thüringen 287; — Märkischer Bezirksverein; — Oberschlesischer Bezirksverein 288.

## Kupfer, Zinn und Sauerstoff.

Ein Beitrag zur Bronzefrage<sup>1)</sup>.

Von Dipl. Ing. O. BAUER.

(Eingeg. d. 9.1. 1904.)

Der bekannte Metallurg A. L e d e b u r in Freiberg begann vor Jahren sein Kolleg über Eisenhüttenkunde mit den Worten: „Viele, die sich später Ingenieure oder Chemiker nennen, wissen über das Eisen nur, daß es ein Element ist, welches das Atomgewicht 56 hat“.

Mit diesem geringen Wissen, an das sich vielleicht noch die Kenntnis einiger chemischer Reaktionen anschließt, beginnen die zukünftigen Ingenieure ihr Studium, während dessen sie sich erst allmählich an den Gedanken gewöhnen, daß das Eisen in erster Linie seiner Lösungsfähigkeit für Kohlenstoff die große Verwendbarkeit für technische Zwecke verdankt.

Unsere Kenntnis des Eisens hat sich im Laufe der Zeit sehr vervollkommenet.

Den Grund hat die chemische Analyse gelegt. Da, wo die Analyse versagte, bei der Aufklärung der im Material vor sich gehenden physikalischen Umwandlungen und Strukturänderungen, griff die Metallographie ein.

Ich erinnere nur an die Aufklärung der

lange geheimnisvoll gebliebenen Härtungserscheinungen im Stahl.

Das, was L e d e b u r vom Eisen sagte, gilt heute noch zum großen Teil für Kupfer, das zweitwichtigste der Metalle.

Der Begriff „Kupfer“ ist zum Teil noch sehr dehnbar.

Die Eigenschaften der nach verschiedenen Verfahren hergestellten Kupfersorten sind so wechselnd, die in der Technik gebräuchlichen Kupferlegierungen so zahlreich und zum großen Teil noch so unerforscht, daß hier Aufklärung dringend not tut.

Auch hier verspricht die Metallographie Aufklärung zu schaffen und hat sie zum Teil schon gegeben.

Diese junge Wissenschaft „Metallographie“, deren Anfänge kaum ein Menschenalter zurückliegen, verdankt in erster Linie, ich kann es mit Stolz und Genugtuung aussprechen, „Deutscher Art“ und „Deutscher Arbeit“ ihre Grundlage.

Dem derzeitigen Leiter des königlichen Materialprüfungsamtes, Herrn Geheimen Regierungsrat A. M a r t e n s<sup>2)</sup> gebührt das

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten am 23./11. 1904 im „Märkischen Bezirksverein“ des „Vereins Deutscher Chemiker“ zu Berlin.

<sup>2)</sup> Vor M a r t e n s hatte bereits S o r b y 1863 Eisen und Stahl mikroskopisch untersucht, ohne mit seinen Arbeiten Anklang zu finden. Erst als M a r t e n s 1878 mit seinen Untersuchungen, ohne Kenntnis der früheren Arbeiten S o r b y s, an die Öffentlichkeit trat, wurde das allgemeine Interesse angeregt. Von dieser Zeit datiert das Aufblühen der „Metallographie“.

Verdienst, als Erster die große wissenschaftliche und praktische Wichtigkeit und Verwendbarkeit der Metallmikroskopie für wissenschaftliche und technische Zwecke erkannt und gewürdigt zu haben.

Auf den ersten Arbeiten *Martens* aufbauend, hat sich die Metallographie Freunde und Vertreter auf dem ganzen Erdball erworben.

Sie ist schon jetzt ein Faktor, mit welchem bald jeder, auf wissenschaftliche Bildung Anspruch erhebende Hüttenmann und Chemiker rechnen müssen.

Unsere technischen Hochschulen beginnen bereits dem Rechnung zu tragen durch Gründung neuer Lehrstühle für Metallographie.

Ich kann hier keine Geschichte der Metallographie geben<sup>3)</sup>, ich will nur erwähnen, daß, nächst Deutschland, besonders Frankreich, England und Amerika in ihren Vertretern *Osmund*, *Roberts-Austen*, *Stead*, *Le Chatelier* u. a. hervorragendes geleistet haben. Ich kann aber darauf hinweisen, daß auch heute Deutschland mit seinem Vertreter *E. Heyn* mit an der Spitze steht.

Die von *Martens* und *Heyn* im Königl. Materialprüfungsamt neu geschaffene Abteilung für Metallographie ist als muster-gültig anzusehen. Sie hat auch bereits Nachahmer gefunden.

Die metallographischen Arbeiten *Heyns* sind in vieler Beziehung grundlegend. So namentlich die Arbeiten, die den Einfluß von Gasen auf Metalle und Legierungen behandeln. Ich erinnere nur an die Arbeiten: „Eisen und Wasserstoff“<sup>4)</sup>, „Kupfer und Wasserstoff“<sup>5)</sup>, „Kupfer und Sauerstoff“<sup>6)</sup>.

Um die spätere Erörterung über den Einfluß von Sauerstoff auf Kupfer-Zinnlegierungen verständlich zu machen, will ich erst die Erscheinungen streifen, die sich einstellen, wenn reinem Kupfer Gelegenheit gegeben wird, Sauerstoff aufzunehmen.

Ich lehne mich in diesen Ausführungen eng an die oben erwähnte Arbeit *Heyns*: „Kupfer und Sauerstoff“, an.

Daß Kupfer Sauerstoff aufnehmen kann, ist dem Hüttenmann schon lange bekannt;

<sup>3)</sup> Genaue geschichtliche Angaben siehe: *O. Bauer*, „Die Metallographie“, Baumaterialienkunde 1904, Heft 1 und 2.

<sup>4)</sup> Stahl u. Eisen, 1900, Nr. 16.

<sup>5)</sup> Vgl. „Krankheitserscheinungen in Eisen und Kupfer“, *E. Heyn*, Z. Ver. d. Ing. 1900, Heft 14 und 16.

<sup>6)</sup> „Mitt. a. d. K. Techn. Versuchsanst.“ 1900, nochmals zum Abdruck gebracht in Z. anorg. Chem. 39.

beruht ja der Prozeß der Kupferraffination auf diesem Vorgang.

Ebenfalls ist es von vornherein selbstverständlich und auch allgemein angenommen, daß Sauerstoff im Kupfer nur in Form einer chemischen Verbindung mit diesem Metall auftreten kann. Und zwar kommt hier lediglich Kupferoxydul in Betracht, da Kupferoxyd bei Gegenwart von überschüssigem Kupfer sofort zu Oxydul reduziert wird. Andere Oxydationsstufen des Kupfers sind nicht bekannt und auch nicht wahrscheinlich.

Die regelmäßig beobachtete Erscheinung, daß Kupferoxydul enthaltendes Kupfer, auch nach längerem Stehen im flüssigen Zustand, bei der Erstarrung Kupferoxydul zurückbehält, ließ vermuten, daß zwischen Kupfer und Kupferoxydul, wenigstens bis zu einem bestimmten Prozentgehalt des letzteren eine homogene Lösung nach Art der Salzlösungen bestehen müsse, da sonst das spezifisch leichtere Oxydul an die Oberfläche steigen und dort eine Schicht bilden müßte, wie wir es z. B. beobachten, wenn Öl und Wasser gemengt werden. In kurzer Zeit tritt hier Entmischung ein.

Ähnlich verhalten sich „Eisen und Blei“.

Bei Hochöfen, welche bleiische Erze verhütten, sinkt das spezifisch schwerere Blei nach unten, sickert durch die Fugen des Bodensteins hindurch und wird hier aufgefangen<sup>7)</sup>.

Kehren wir zu Kupfer-Kupferoxydul zurück. Wir sahen, daß im flüssigen Zustand ein gegenseitiges Löslichkeitsverhältnis bestehen müsse. Wie verhält sich das im Kupfer gelöste Kupferoxydul beim Festwerden der Lösung oder Legierung?

Der Einfachheit wegen mögen die beiden Komponenten (hier Kupfer und Kupferoxydul) A und B genannt werden.

Bei der Erstarrung von Körpern, die sich im flüssigen Zustand vollkommen ineinander lösen, sind zwei Fälle denkbar:

Fall I. Die im flüssigen Zustand vorhandene gegenseitige Löslichkeit der Komponenten A und B bleibt auch im festen Zustand bestehen.

Die Natur liefert eine ganze Anzahl derartiger Beispiele. Ich erinnere nur an das bekannte Calcium-Magnesiumcarbonat, den „Dolomit“.

Unter den bereits untersuchten Legierungen kann die Reihe „Gold-Silber“ genannt werden.

<sup>7)</sup> 1897 konnten auf diese Weise in den Hochöfen Oberschlesiens 506 t silberhaltigen Bleies gewonnen werden. *Ledebur*, Handbuch der Eisenhüttenkunde 1899, 619.

Fall II. Die Löslichkeit der Komponenten A und B ist im festen Zustand beschränkt. Es vermögen sich nur Mischkristalle A + B bis zu einem bestimmten Höchstgehalt an B und Mischkristalle B + A bis zu einem bestimmten Höchstgehalt an A zu bilden.

Als Beispiel hierfür können die Schmelzen zwischen Kalium- und Natriumnitrat dienen.

Als besonderer Fall von II ist der ins Auge zu fassen, daß A und B im festen Zustand vollkommen unlöslich ineinander sind.

Die Untersuchungen H e y n s haben gezeigt, daß für Kupfer-Kupferoxydul dieser besondere Fall von II zutrifft.

Dieser Umstand, daß im festen Zustand die Löslichkeit zwischen Kupfer-Kupferoxydul praktisch gleich Null ist, ist für uns noch von besonderem Interesse und von besonderer Wichtigkeit; ich komme auf ihn noch zurück.

Die in binären Systemen (aus 2 Komponenten bestehend) denkbaren Erstarrungserscheinungen sind theoretisch auf Grund thermodynamischer Betrachtungen von B a h u i s - R o o z e b o o m<sup>8)</sup> klargelegt.

Es würde zu weit führen, wollte ich hierauf näher eingehen. Zum weiteren Verständnis ist jedoch eine kurze Besprechung des Erstarrungsschaubildes des Systems Kupfer-Kupferoxydul notwendig. Dasselbe hat nach H e y n folgende Gestalt:

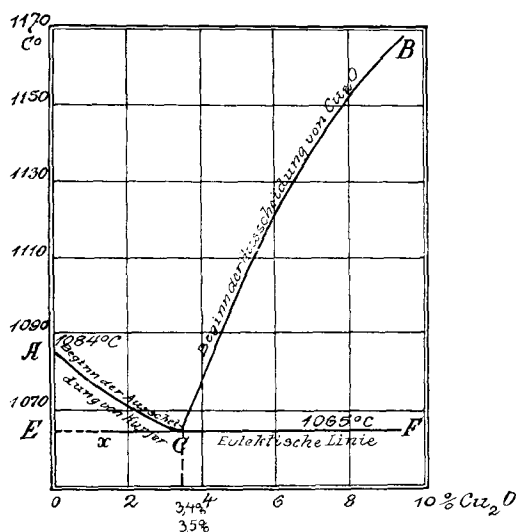


Fig. 1.

Denjenigen Lesern, die im vorigen Jahr den V. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie (Berlin 1903) besucht und dem Vortrag Prof. H e y n s: „Die Metallo-

graphie im Dienst der Hüttenkunde“ beigewohnt haben, wird die große Ähnlichkeit dieses Bildes mit dem damals gezeigten und erläuterten Erstarrungsschaubild des Systems „Kochsalz-Wasser“ auffallen.

Die Analogie beider Bilder ist in der Tat vollkommen, wir brauchen im Schaubild nur an Stelle des Kupfers „Wasser“ treten zu lassen und das Kupferoxydul durch Chlornatrium zu ersetzen. Selbstverständlich erfahren die Temperaturen entsprechende Abänderungen<sup>9)</sup>.

A entspricht dem Schmelzpunkt von reinem Kupfer (1084°).

Der Schmelzpunkt von reinem Kupferoxydul wurde nicht erreicht. Als Höchstgehalt an Kupferoxydul wurde eine Legierung B mit 9% Cu<sub>2</sub>O erschmolzen. Bei höheren Gehalten machten sich störende Oxydationserscheinungen geltend, auch haben solche Legierungen weder praktisch, noch theoretisch besonderes Interesse.

Die Linie AC bezeichnet den Beginn der Erstarrung von Kupfer mit steigendem Oxydulgehalt.

Kupferkristalliten scheiden sich hierbei aus einer flüssig bleibenden Mutterlauge aus, wobei die Temperatur stetig fällt.

Die Mutterlauge reichert sich dabei an Kupferoxydul an, bis sie eine bestimmte Zusammensetzung erreicht hat.

Während dessen ist die Temperatur bis auf 1065° gesunken, und hier erstarrt die Mutterlauge, jetzt „eutektische Legierung“ oder „Eutektikum“ genannt, unter Zerfall in ihre beiden Komponenten Kupfer und Kupferoxydul, die sich in feinsten Verteilungspunkt- oder lamellenförmig aneinanderlagern.

Der Gehalt des Eutektikums an Kupferoxydul beträgt 3,4—3,5%.

Der Punkt C entspricht der Erstarrung des reinen Eutektikums mit 3,4—3,5% Cu<sub>2</sub>O. Wird der Oxydulgehalt weiter gesteigert, so tritt wieder Erhöhung des Beginns der Erstarrung ein.

Jetzt scheiden sich aber nicht Kupferkristalle, sondern Kupferoxydulkristalliten aus der flüssig bleibenden Mutterlauge ab. Wenn letztere wieder ihre bestimmte Zusammensetzung (3,4% Cu<sub>2</sub>O) und die dieser Zusammensetzung entsprechende Temperatur (1065°) erreicht hat, erstarrt dieselbe.

Die Linie ECF, auch die eutektische

<sup>9)</sup> In bezug auf ausführliche Erklärung und Erläuterung solcher Erstarrungsschaubilder, auch über die Verfahren, nach denen sie erhalten werden, muß auf die Literatur und auf den auch im Buchhandel erschienenen Vortrag: „Die Metallographie im Dienste der Hüttenkunde“, verwiesen werden. Craz und Gerlach, Freiberg i. S. 1903.

<sup>8)</sup> Z. physikal. Chem. 1899, 30, 385.

Linie genannt, bezeichnet den Endpunkt der Erstarrung aller Legierungen zwischen Kupfer-Kupferoxydul.

Einen Erstarrungspunkt haben nur  
Neg.-Nr. 3353. V = 123

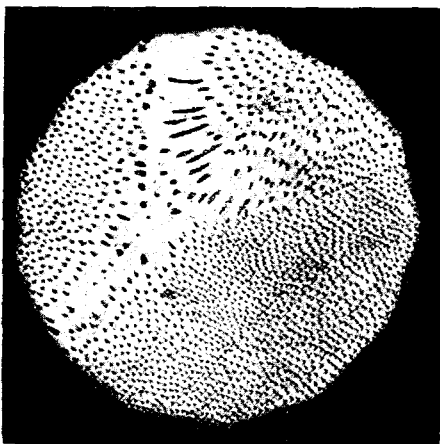


Lichtbild 1.

die reinen Komponenten Kupfer, Kupferoxydul und die eutektische Legierung mit 3,4%  $\text{Cu}_2\text{O}$ , alle anderen Legierungen haben ein Erstarrungsintervall.

Von X an ist die eutektische Linie nur punktiert gezeichnet. Je weiter wir uns dem reinen Kupfer nähern, um so geringer wird die Menge des Eutektikums, um so schwieriger demnach auch die Messung der bei ihrer Erstarrung freiwerdenden Wärmemenge.

V = 123



Lichtbild 2.

Das Eutektikum tritt jedoch, wie unzweifelhaft von Heyn festgestellt wurde, auch hier noch auf und verschwindet erst beim reinen Kupfer.

Nach den, aus dem Erstarrungsschaubild gezogenen Schlüssen müssen wir er-

warten, unter dem Mikroskop folgende Bilder zu sehen:

1. Bei Schmelzen mit weniger als 3,4%  $\text{Cu}_2\text{O}$ : Kupferkristalliten im Eutektikum.

Lichtbild 1 stellt in 123facher linearer Vergrößerung ein Kupfer mit 1,16% Kupferoxydul dar. a, a sind Kupferkristalliten, b = Eutektikum von Kupfer-Kupferoxydul.

2. Bei Schmelzen mit 3,4%  $\text{Cu}_2\text{O}$ : Reines Eutektikum.

Lichtbild 2 zeigt in 123facher linearer Vergrößerung reines Eutektikum von Kupfer-Kupferoxydul mit 3,4—3,5% Kupferoxydul.

3. Bei Schmelzen mit mehr als 3,4%  $\text{Cu}_2\text{O}$ : Kupferoxydulkristalliten im Eutektikum.

Lichtbild 3 gibt in 123facher linearer Vergrößerung ein Kupfer mit 9% Kupferoxy-

Neg.-Nr. 3335.

V = 123



Lichtbild 3.

dul wieder. C sind Kristalliten von Kupferoxydul, welche im Eutektikum b liegen.

Die zwei festen Phasen in den erstarrten Legierungen von Kupfer-Kupferoxydul verteilen sich demnach nach Heyn auf 3 Gefügeelemente:

a) Oxydulfreies Kupfer in Form rundlicher Kristalliten.

b) Eutektisches Gemenge von a + c in feinsten Verteilung.

c) Kristalliten von Kupferoxydul. Unter dem Mikroskop ist ihre Farbe im zurückgeworfenen Licht hellblau, im durchfallenden Licht kochenillrot.

Legierungen mit weniger als 3,4%  $\text{Cu}_2\text{O}$  bestehen aus a + b. Solche mit 3,4—3,5%  $\text{Cu}_2\text{O}$  nur aus b und solche mit höheren Gehalten aus c + b.

Das System Kupfer-Kupferoxydul liegt hiermit klar und in sich geschlossen vor uns.

Was tritt nun ein, wenn zu diesem System ein dritter Körper „das Zinn“ hinzutritt, oder wenn einer Kupfer-Zinnlegierung Gelegenheit gegeben wird, Sauerstoff aufzunehmen?

Jedem Gießereitechniker ist die Tatsache bekannt, daß Bronze beim Umschmelzen schlechter wird. Sie wird dickflüssiger, und ihre Sprödigkeit wächst.

In der Literatur wird diese Verschlechterung auf Sauerstoffaufnahme durch die flüssige Legierung zurückgeführt. Dieses trifft in der Tat zu.

Etwas Genaueres über die sich hierbei in der Bronze vollziehenden Umwandlungen ist bisher noch nicht veröffentlicht.

Ich bin in der Lage, Ihnen hier einige

Neg.-Nr. 3312

V = 365



Lichtbild 4.

Mitteilungen zur Bronzefrage machen zu können.

Die Untersuchung wurde im Königlichen Materialprüfungsamt ausgeführt<sup>10)</sup>.

Es war auch hier von vornherein anzunehmen, daß Sauerstoff in Bronze nur chemisch gebunden auftreten kann.

Neben Kupferoxydul kommt hier noch Zinnsäure und zinnsaures Kupfer in Betracht.

Um dieser Frage näher zu treten, wurde eine Reihe von Versuchsschmelzen ausgeführt.

Die erste Schmelze hatte folgende Zusammensetzung:

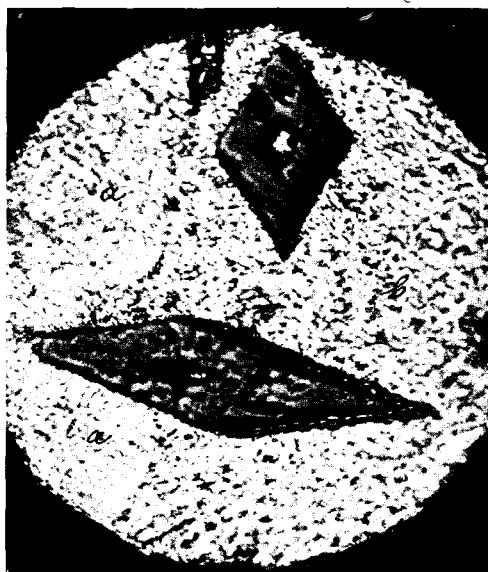
91,2% Cu  
4,4% Cu<sub>2</sub>O  
4,4% Sn.

<sup>10)</sup> Das Gesamtergebnis der Untersuchung ist unter „Kupfer, Zinn und Sauerstoff“ von Unter-

Sie wurde unter Holzkohle eingeschmolzen,  $\frac{1}{2}$  Stunde bei 1150° im Schmelzfluß erhalten.

Neg.-Nr. 3614.

V = 365



Lichtbild 5.

und dann langsam der Erstarrung überlassen.

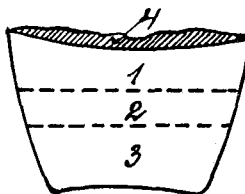


Fig. 2.

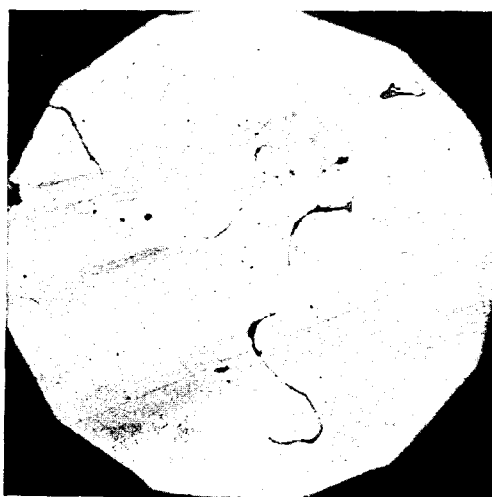
Schichten gebildet.

Neg.-Nr. 3611.

Bei Beendigung des Versuches war die Holzkohle verbrannt. Ein Längsschliff durch die Schmelze zeigte nebenstehendes Bild.

Es hatten sich 3 Schichten gebildet.

V = 365



Lichtbild 6.

für Kupfer-Zinnlegierungen kennzeichnenden

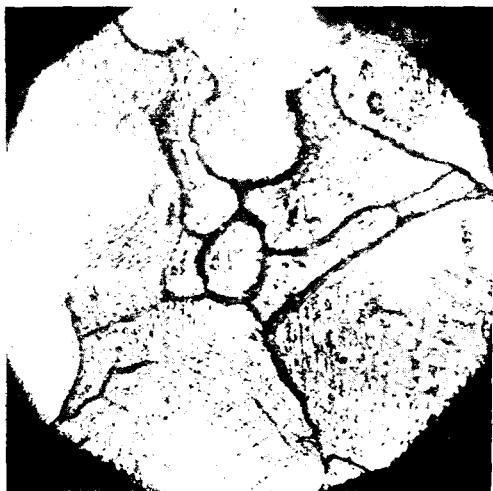
direktor Prof. E. Heyn und Assistent O. Bauer in den Mitteilungen aus dem Königl. Materialprüfungsamt, Heft 3, 1904, niedergelegt.

Gefüge war in der oberen Schicht nichts zu sehen. Das Gefüge war charakteristisch für Kupfer-Kupferoxydullegierungen mit weniger als 3,4%  $\text{Cu}_2\text{O}$ . (Vgl. Lichtbild 1.)

Im Eutektikum eingebettet lagen große, scharf begrenzte Kristalle von graublauer

Neg.-Nr. 3613.

V m 365



Lichtbild 7.

Farbe, sie waren meist skelettartig ausgebildet.

Lichtbild 4 zeigt in 365facher linearer Vergrößerung einen Kristall aus Schicht 1. Er liegt im Eutektikum b von Kupfer-Kupferoxydul. a, a sind Kupferkristalliten. Der Schliff ist auf Tuch poliert.

Lichtbild 5 ist derselben Schicht 1 entnommen. Der Schliff ist nach dem Polieren mit ammoniakalischem Kupferammoniumchlorid geätzt, hierdurch erscheinen auf den Kupferkristalliten a Ätzfiguren.

Schicht 3 zeigte die Kennzeichen von Kupfer-Zinnlegierungen. Kupferoxydul war hier nicht nachweisbar. Durch die Legierung zogen sich fadenartige Gebilde von graublauer Farbe, die in ihrem Aussehen mit den vorhin erwähnten Kristallen übereinstimmten. Vgl. Lichtbild 6 und 7 in 365facher linearer Vergrößerung. Lichtbild 6 ist nach dem Polieren des Schliffes auf Tuch, Lichtbild 7 nach Ätzung mit ammoniakalischem Kupferammoniumchlorid aufgenommen.

Schicht 2 zeigte keine neuen Erscheinungen. Sie war augenscheinlich eine Übergangsschicht von 1 zu 3.

An der Oberfläche der Schmelze bei 4 waren die großen graublauen Kristalle stark angereichert. An vielen Stellen waren sie büschel- und bündelförmig in Gestalt feiner weißer Nadeln aus der Schmelze hervorge-

schoßen. Ihr spez. Gew. scheint demnach geringer zu sein, als das der umgebenden Legierung.

Das Ergebnis dieser ersten Versuchsschmelze ist, kurz zusammengefaßt, folgendes:

Durch Hinzutritt von Sauerstoff in Form von Kupferoxydul hat die Bronze eine Trennung in Schichten erfahren.

Die obere Schicht hat die Kennzeichen für Bronze verloren. Sie bestand aus Kupfer-Kupferoxydul.

Die untere Schicht zeigte die Kennzeichen für Bronzen. Kupferoxydul war hier nicht nachweisbar.

Beide Schichten enthielten einen neuen Gefügebestandteil.

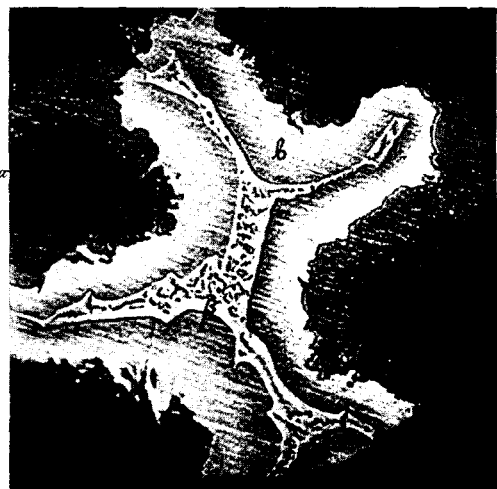
Zum Teil trat derselbe in Form wohl ausgebildeter blaugrauer Kristalle, zum Teil fadenförmig auf.

Weitere Versuche zeigten, daß die Geschwindigkeit der Abkühlung und Erstarrung der Legierungen auf die Vollkommenheit der Ausbildung der Kristalle keinen Einfluß hatte.

Es muß daher angenommen werden, daß letztere bereits in der noch flüssigen Schmelze in fester Form vorhanden waren. Da sie spezifisch leichter sind als die umgebende Flüssigkeit, so reichern sie sich an der Oberfläche an.

Neg.-Nr. 3266.

V -- 365



Lichtbild 8.

Das Auftreten der Fäden in der unteren Schicht erklärt sich aus der Neigung solcher kleiner Kriställchen, sich zu Fäden oder Häuten zusammenzuscharen.

Solche Häute steigen selbst bei erheblichem Unterschied im Eigengewicht gegenüber der umgebenden Flüssigkeit nur sehr träge empor. Sie bleiben in der Schwebe in der Lösung oder Legierung.

Diese Erscheinung hat nichts auffallendes, wenn Sie bedenken, daß z. B. Luftbläschen in Öl. Glycerin oder Kanadabalsam Stunden ja Tage gebrauchen, um an die Oberfläche zu gelangen.

In allen Fällen konnte beobachtet werden, daß die Legierung bei Gegenwart des neuen Gefügebestandteils in Kristall- oder Fadenform erheblich dickflüssiger, spröder und brüchiger war, als bei Abwesenheit dieses Körpers.

Von einer größeren Reihe von Versuchsschmelzen, bei denen die Kristalle an der Oberfläche oder in Hohlräumen an den Wandungen frei aufgewachsen waren, gelang es, eine begrenzte Anzahl zu sammeln und mikroskopisch und analytisch zu untersuchen.

Unter dem Mikroskop zeigten die Kristalle außerordentlich starkes Lichtbrechungsvermögen und gerade Auslöschung. Sie scheinen demnach rhombisch oder tetragonal zu sein. Ihre chemische Zusammensetzung bestand in der Hauptsache aus Zinnsäure mit wechselnden Gehalten von Kupfer, bis zu 4% Cu.

Da die Kristalle skelettförmig ausgebildet waren und Kupfer einschlossen, rührt wahrscheinlich der geringe Kupfergehalt von diesen Einschlüssen her. Die später mitgeteilte Analyse bestätigt diesen Schluß.

Neg.-Nr. 3626.

v = 29



Lichtbild 9.

Ich erwähne später ein Verfahren, welches gestattet, Zinnsäure bei Gegenwart von metallischem Zinn und Kupfer quantitativ abzuscheiden. Vorher will ich Ihre Aufmerksamkeit auf einen anderen Umstand lenken.

Lichtbild 8 zeigt in 365 facher linearer Vergrößerung das Gefüge einer Bronze mit 12% Sn. Es kann als kennzeichnend

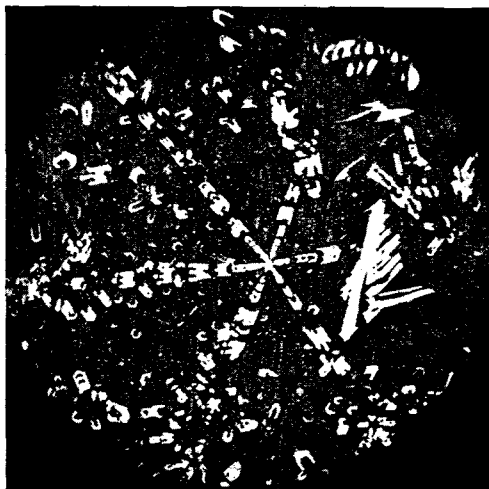
für gegossene Kupferzinnlegierungen gelten. Der Schliff ist mit ammoniakalischem Kupferammoniumchlorid geätzt und darauf angelassen.

Im Lichtbild sind sichtbar:

1. a a Mischkristalle von Kupfer und einer Kupferzinnverbindung. Sie bilden den

Neg.-Nr. 3627.

v = 127



Lichtbild 10.

kupferreichsten Bestandteil des Gefüges. Meist zeigen diese Kristalle a einen zinnarmen, beim Anlassen dunkel gefärbten Kern und eine etwas hellere zinnreichere Umrandung.

2. b zinnreicher Gefügebestandteil, derselbe erscheint nach dem Ätzen und Anlassen hell. Er bildet sich zeitlich später als die Kristalle a, und zwar durch Umsatz zwischen diesen und der noch flüssigen Mutterlauge.

Von bestimmten Zinngehalten an erscheint in b ein Eutektikum  $\beta$ , daß bei niedrigen Gehalten an Zinn fehlt.

Die vorhin erwähnten Zinnsäurefäden und Häute liegen nun ausnahmslos in diesem zinnreichen Gefügebestandteil b, bzw. b +  $\beta$ .

Lichtbild 9 entspricht einer zinnsäurehaltigen Bronze mit 4,5% Sn nach der Ätzung mit ammoniakalischem Kupferammoniumchlorid in 29facher linearer Vergrößerung.

Der erhabenen erscheinende Gefügebestandteil (das Licht ist von links einfallend zu denken) entspricht der zinnreichen Füllmasse b zwischen den Mischkristallen a. In b sind deutlich fadenartige Gebilde erkennbar.

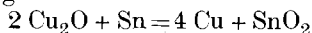
Die Kupferkristalliten a drängen bei ihrer Erstarrung die bereits festen Zinnsäurekriställchen nach dem noch flüssigen

Bestandteil b, hier werden sie festgehalten, bis auch dieser erstarrt.

Zinnsäure kann hiernach nicht als Keim für Kupferkristalliten dienen, da sonst anzunehmen wäre, daß die sich zeitlich später ausscheidenden Kupferkristalliten um die bereits festen Zinnsäurekriställchen herumwachsen, sie umschließen müßten.

Ich erwähne diesen Umstand nur, weil ich Ihnen später ein Bild zeigen werde, bei welchem ganz augenscheinlich Zinnsäure als Keim für einen anderen Körper gedient hat.

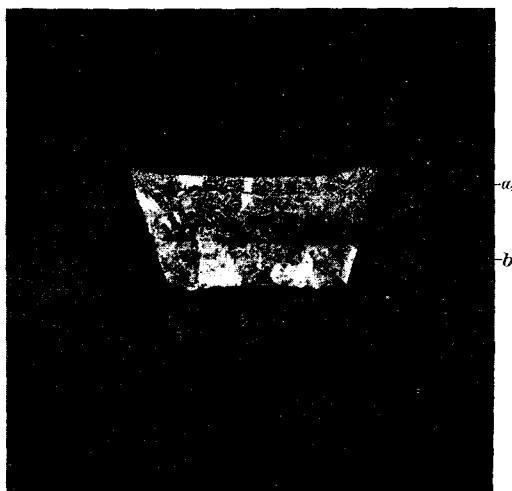
Die Entstehung von Zinnsäure in Schmelzen von Kupfer, Kupferoxydul und Zinn berechtigte zu dem Schluß, daß in der flüssigen Schmelze eine Umsetzung nach der Gleichung



stattfindet.

Neg.-Nr. 351 (M).

V = 1



Lichtbild 11.

Die folgende Schmelze bestätigte diese Vermutung.

Reines Kupferoxydul wurde mit reinem Zinn in Kohlensäureatmosphäre geschmolzen.

Ein Längsschliff durch die erkaltete Schmelze zeigte folgendes Bild:

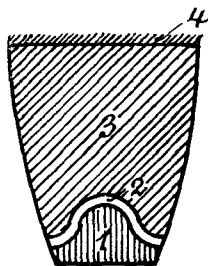


Fig. 3.

1. Noch ungeschmolzenes Kupferoxydul.
2. Eine kupferreiche Bronze.
3. Eine Zinn-Kupferlegierung mit 4% Kupfer.
4. An der Oberfläche waren Kristalle von Zinnsäure stark angereichert.

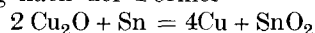
Lichtbild 10 zeigt in 123facher Vergrößerung das Gefüge der kupferarmen Zinnlegierung aus Schicht 3. Der Schliff ist mit Salzsäure-Alkohol (10

cem HCl, 1,19 spez. Gew., in 100 cem Alkohol absol.) geätzt.

Das Bild ist kennzeichnend für solche Legierungen.

Es war demnach tatsächlich Reduktion des Kupferoxyduls zu Kupfer unter Bildung von Zinnsäure eingetreten.

Von großem Interesse und praktischer Wichtigkeit war es, festzustellen, ob diese Umsetzung nach der Formel



bei genügend langer Versuchsdauer quantitativ erfolgt, oder ob sich schließlich ein Gleichgewicht zwischen den Phasen Kupferoxydul und Zinn einstellt.

Vom praktischen Standpunkt kann man die Frage auch anders stellen.

„Gelingt es, bei der Kupferraffination das resultierende Kupfer vollständig frei von metallischem Zinn zu erhalten, oder bleibt eine Spur Zinn trotz der Gegenwart von Kupferoxydul im Bad gelöst?“

Zur Lösung dieser Frage wurden folgende Versuche ausgeführt.

Eine Beschickung e) von

95,5% Cu

4,5% Sn

wurde bei Luftzutritt (ohne Holzkohlen-decke) eingeschmolzen, eine Stunde auf 1150° erhalten und dann langsam der Abkühlung überlassen.

Lichtbild 11 zeigt einen Schnitt durch die Schmelze in natürlicher Größe.

Auch hier war Schichtenbildung eingetreten.

Die obere Schicht a zeigte unter dem Mikroskop Kupfer, Kupferoxydul und Zinnsäure. Die untere Schicht war frei von Kupferoxydul, zeigte aber das kennzeichnende Gefüge von Kupfer-Zinnlegierungen. Zinnsäure in Fadenform war auch hier vorhanden

Bei einer zweiten Schmelze, welche längere Zeit auf 1150° erhalten wurde, war das für Kupfer-Zinnlegierungen kennzeichnende Gefüge vollständig verschwunden.

Die ganze Schmelze bestand aus über-eutektischem Kupfer-Kupferoxydul.

Im oberen Teile waren Zinnsäurekristalle und Fäden stark angereichert.

Lichtbild 12 veranschaulicht einen Schliff aus dem oberen Teil der Schmelze in 365-facher linearer Vergrößerung.

Die dunklen kristallförmigen Gebilde sind Zinnsäurekriställchen, sie liegen in reinem Kupferoxydul. Die punktierte Grundmasse ist Eutektikum von Kupfer-Kupferoxydul.

Die Zinnsäurekriställchen waren in der noch flüssigen Schmelze bereits im festen Zustand vorhanden. Beim Erstarren der-



selben haben sich, die sich zuerst ausscheidenden Kristalliten von Kupferoxydul um die Zinnsäurekriställchen gelagert und sie vollständig eingeschlossen.

Zinnsäure scheint hiernach für Kupferoxydul wohl als Keim dienen zu können im Gegensatz zu Kupferkristalliten, welche die festen Zinnsäurekriställchen von sich abgestoßen hatten. (Vgl. Lichtbild 9.)

Vom oberen Teil der Schmelze f wurden Späne zur Analyse entnommen.

Es kam darauf an, die Späne in Lösung zu bringen, ohne metallisches Zinn zu oxydieren, und ohne die bereits vorhandenen Kristalle von Zinnsäure anzugreifen.

Das folgende Verfahren führte zum Ziel.

In einer Platinschale, die gleichzeitig als Anode diente, wurden Späne von zinnsäurefreier Bronze mit 4% Zinn, in Schwefelsäure (1,18 spez. Gew.) unter Zuhilfenahme des elektrischen Stromes (10,5—0,7 Amp.) gelöst. Als Kathode diente eine Winkler'sche Drahtnetzelektrode. Kupfer scheidet sich hierbei an der Kathode ab, und metallisches Zinn geht als Sulfat in Lösung. Zinnsäure wird gar nicht angegriffen, sondern bleibt als Rückstand zurück.

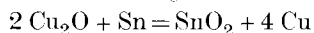
Die Späne von Schmelze f wurden in dieser Weise behandelt. Es hinterblieb ein unlöslicher, kristalliner Rückstand, welcher unter dem Mikroskop im Aussehen, Kristallform und Färbung mit den bereits erwähnten Zinnsäurekriställchen übereinstimmte.

Die Analyse des Rückstandes ergab:

$$\begin{array}{l} 99,16\% \text{ SnO}_2 \\ 0,99\% \text{ Cu} \end{array}$$

Die Kristalle sind hiernach reine Zinnsäure. Der geringe Gehalt an Kupfer ist auf mechanische Verunreinigung oder auf Einschlüsse von Kupfer im Skelett der Kristalle zurückzuführen.

In der von den Kristallen abfiltrierten Lösung konnte kein Zinn nachgewiesen werden. Es war somit in der untersuchten Schmelze metallisches Zinn nicht mehr vorhanden. Daraus geht hervor, daß die Umsetzung nach der Gleichung



tatsächlich quantitativ erfolgt.

Wir haben hiermit den Beweis erbracht, daß sich bei der Kupferraffination eine Reinigung des Kupfers vom metallischen Zinn vollständig erreichen läßt.

Das Ergebnis dieser Versuchsschmelzen ist kurz zusammengefaßt folgendes:

1. Enthält eine Legierung metallisches Zinn, so ist gleichzeitige Anwesenheit von Kupferoxydul ausgeschlossen.

2. Enthält andererseits irgend ein Kup-

fer unbekannter Herkunft Kupferoxydul, so ist die Gegenwart von metallischem Zinn ausgeschlossen.

3. Zinnsäure kann in beiden Fällen auftreten.

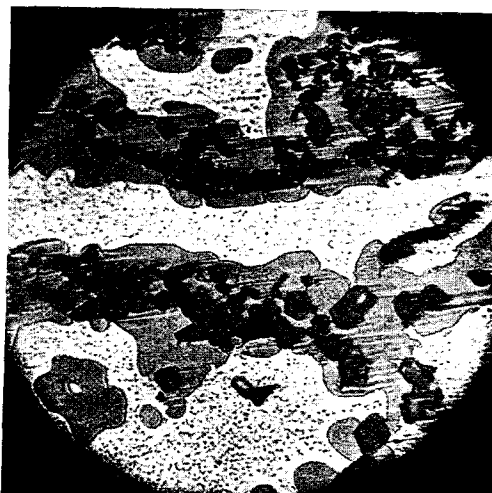
Die Verschlechterung von Bronzen beim Umschmelzen ist auf die chemische Umwandlung des Zinns in Zinnsäure zurückzuführen.

Diese Verschlechterung läßt sich auch durch Umschmelzen unter Holzkohle nicht verhindern. Je häufiger eine Bronze unter Holzkohle eingeschmolzen wurde, um so mehr reicherte sie sich an Zinnsäurefäden an, um so spröder wurde sie. Der zwischen den einzelnen Stücken mechanisch beigemengte Luftsauerstoff war in diesem Falle der Übeltäter.

Nun wird ja zweifellos Zinnsäure durch

Neg.-Nr. 3634.

V = 365



Lichtbild 12.

Holzkohle zu Zinn reduziert. Die Reduktion tritt jedoch nur ein, wenn Zinnsäure und Holzkohle in direkte Berührung miteinander treten.

Der bereits erwähnte langsame und schwierige Auftrieb der Fäden und Häute verhindert diese Berührung.

Durch Phosphorzusatz wird Reduktion in allen Teilen der Bronze erreicht, weil Phosphor mit Kupfer und Zinn Lösungen oder Legierungen bildet, die Berührung also durch die ganze Masse stattfindet.

Sie werden schon aus diesen Beispielen ersehen haben, wie wichtig die Metallographie für den Hüttenmann zu werden verspricht<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Einige weitere Anwendungen, die für den Hüttenmann von Interesse sind, finden sich in der bereits erwähnten Arbeit H e y n s: „Die Metallo-

Ich will Ihnen noch an einigen Beispielen zeigen, wie nötig es ist, daß auch der Analytiker den Ergebnissen metallographischer Arbeiten Rechnung trägt.

Ich greife auf die vorhin besprochene Schichtenbildung in den Schmelzen zwischen Kupfer und Zinn bei Gegenwart von Luft-sauerstoff zurück.

Eine Durchschnittsanalyse durch das ganze Blöckchen würde keine wesentliche Veränderung im Zinngehalt ergeben haben, weil man bei der chemischen Analyse bisher nicht gewöhnt war, metallisches Zinn und Zinnsäure in Bronzen auseinander zu halten.

Eine solche Analyse gibt demnach nicht den geringsten Anhalt für die durchgreifende Veränderung, die mit der Bronze vor sich gegangen war. Gibt also auch gar keinen Aufschluß über die Ursache der starken Verschlechterung der Bronze.

Das Mikroskop erleichtert und vereinfacht überhaupt in vielen Fällen die Analyse.

Ein Blick durch das Mikroskop zeigt, ob bei der Analyse einer Bronze neben Zinn auch auf Zinnsäure Rücksicht zu nehmen ist. Handelt es sich um die genaue Analyse von Kupfersorten, so muß stets auf Kupferoxydul geprüft werden. Auch hier gibt das Mikroskop schnell und sicher Aufschluß.

Wie außerordentlich scharf und genau der mikroskopische Nachweis von Kupferoxydul ist, zeigt Lichtbild 13. Es stellt ein Kupfer mit 0,08% Kupferoxydul entsprechend 0,009% Sauerstoff dar. Die lineare Vergrößerung ist 350.

Die fadenartigen Gebilde lösen sich bei noch stärkerer Vergrößerung in das Ihnen bekannte Bild des Eutektikums von Kupfer-Kupferoxydul auf.

Mit derselben Schärfe lassen sich aber noch geringere Gehalte an Kupferoxydul nachweisen; das sind Mengen, die auf chemisch analytischem Wege nur schwer mit Sicherheit bestimmbar sind. Und doch ist zuweilen für die Praxis der bloße Nachweis auch geringer Mengen von Kupferoxydul im Kupfer von Wichtigkeit, weil für gewisse Zwecke  $\text{Cu}_2\text{O}$  enthaltendes Kupfer nicht verwandt werden sollte.

Auch hier wieder kann ich auf eine Arbeit H e y n s: „Krankheitserscheinungen im Eisen und Kupfer“<sup>12)</sup>, verweisen.

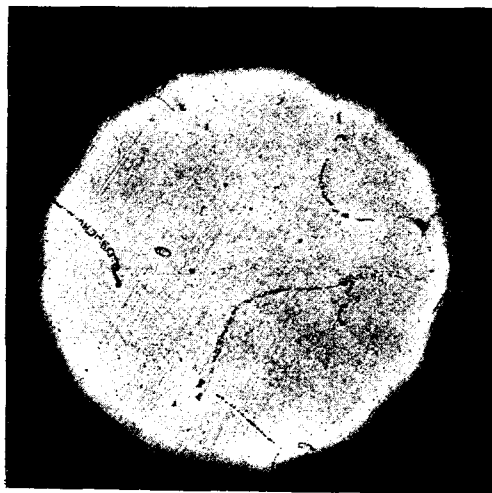
Wird nämlich Kupferoxydul enthaltendes Kupfer z. B. in Gestalt eines Rohres, in

einer Atmosphäre geglüht, welche noch unverbrannten Wasserstoff enthält (Leuchtgas, dem nicht genug Sauerstoff zugeführt wird), so diffundiert der Wasserstoff durch das Kupfer und reduziert hierbei Kupferoxydul zu Kupfer unter Bildung von Wasserdampf.

Der Wasserdampf vermag nicht wieder durch Diffusion zu entweichen, sondern

Neg.-Nr. 3388.

V = 123



Lichtbild 13.

sprengt das Kupfer unter Bildung feiner Haarrisse auf.

Diese Haarrisse brauchen keineswegs den sofortigen Bruch des Rohres zur Folge zu haben, sie sind aber dadurch, daß sie den nutzbaren Querschnitt des Rohres verringern und zugleich wie Kerbe wirken, eine stete Gefahr für dasselbe.

So mancher unaufgeklärt gebliebene Rohrbruch dürfte auf diesen, von H e y n s „Wasserstoffkrankheit“ genannten Vorgang, zurückzuführen sein.

Zum Schluß noch eine weitere Frage: Läßt sich die Metallographie auch zur quantitativen Analyse verwenden? Auch hier lautet die Antwort in Einzelfällen bejahend.

Bleiben wir beim Kupferoxydul. Eine quantitative Oxydulbestimmung im Kupfer gehört, wenn auch nicht zu den schwierigsten, so doch den zeitraubenden Bestimmungsverfahren. Für Kupferhütten wäre zur Kontrolle des Hammergarnachens und Feinpolens eine schnell auszuführende und doch genaue Kupferoxydulbestimmung von großem Wert.

Bei Besprechung des Erstarrungsschaubildes von Kupfer-Kupferoxydul haben wir schon eine, wenn auch sehr rohe quantitative Schätzung vorgenommen. Wir teilten die Legierungen zwischen Kupfer-Kupferoxydul in zwei scharf voneinander zu unterscheidende Gruppen.

graphie im Dienst der Hüttenkunde“, z. B.: Die Theorie des Pattison-Verfahrens, die Theorie des Puddelprozesses.

<sup>12)</sup> Z. Ver. d. Ing. 46.

Gruppe 1, Legierungen mit weniger und Gruppe 2 Legierungen mit mehr als 3,4% Kupferoxydul.

Sehr genau ist das folgende von H e y n vorgeschlagene Verfahren.

Dasselbe beruht auf planimetrischer Messung. Ich will das Verfahren kurz an folgendem Beispiel erläutern.

Denken Sie sich, Sie hätten folgendes Bild vor sich:

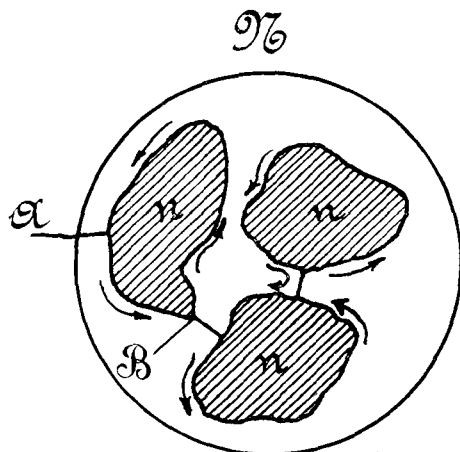


Fig. 4.

N = Gesamtfläche. n, n, n = Kupferkristalliten im Eutektikum von Kupfer-Kupferoxydul.

Der Prozentgehalt des Eutektikums an  $\text{Cu}_2\text{O}$  (3,4%) ist bekannt. Das auf 0 gestellte Planimeter wird bei A eingesetzt. In der Richtung des Pfeiles gehen Sie erst bis B, dann auf den nächsten Kupferkristalliten über und so weiter, bis das letzte Korn in die Kette eingeschlossen ist. Nun wird, auf der noch nicht umfahrenen Seite der Körner, der Rückweg angetreten. Beim Übergang von einem Korn zum anderen ist sorgfältig darauf zu achten, daß die Brücke, auf der der Hinweg erfolgte, auch wieder beim Rückweg überschritten wird. Auf diese Weise ist die Fläche der Kupferkristalliten gemessen.

Die Gesamtfläche N ist bekannt. Die Fläche des Eutektikums ist N—n. Folglich verhält sich

$$N : N - n = 100 : x$$

$$x = \frac{N - n}{N} \cdot 100,$$

wobei x den Prozentgehalt der Fläche an Eutektikum bedeutet.

Besteht, wie bei der eutektischen Legierung, die ganze Fläche aus Eutektikum, so ist

$$x = 100$$

100 Flächenprozent Eutektikum entsprechen einer Legierung mit 3,4 Gewichtspro-

zent Kupferoxydul. Mithin entspricht ganz allgemein eine Legierung mit x Flächenprozent Eutektikum

$$\frac{3,4}{100} \cdot x \text{ Gewichtsprozent Kupferoxydul}$$

oder

$$\frac{N - n}{N} \cdot 3,4\% \text{ Cu}_2\text{O}.$$

Die ganze Bestimmung, einschließlich der Probeentnahme, des Polierens und der Messung kann bei einiger Übung in 20—30 Min. ausgeführt werden<sup>13)</sup>.

H. O. H o f m a n n hat die beschriebene Kupferoxydulbestimmung auf metallographischem Wege für die Praxis des Kupferraffinierens empfohlen<sup>14)</sup>.

Die folgende Tabelle enthält eine Reihe von ihm ausgeführter Bestimmungen. Zum Vergleiche wurde das Oxydul gleichzeitig gewichtsanalytisch bestimmt:

Gewichtsanalytisch gefunden		Metallographisch durch Messung gefunden	
$\text{Cu}_2\text{O}$	O	$\text{Cu}_2\text{O}$	O
0,47%	0,053%	0,56%	0,063%
0,51%	0,057%	0,49%	0,055%
0,84%	0,094%	0,89%	0,099%
1,86%	0,21%	1,79%	0,20%
1,98%	0,22%	1,85%	0,21%

Zur Kontrolle eines Betriebes ist die Übereinstimmung als vollkommen befriedigend anzusehen.

Hat man sich einmal an dieses Verfahren gewöhnt, und sich mit der Zeit eine größere Sammlung von Vergleichsbildern angefertigt, so kann die Messung weggelassen, da die bloße vergleichende Schätzung mit dem Auge sich ebenfalls mit ziemlicher Schärfe ausführen läßt.

Eine Kupferoxydulbestimmung durch bloße Schätzung ist nach H. O. H o f m a n n in 7—8 Minuten ausführbar.

Überhaupt ermöglicht wird aber erst die Bestimmung durch die bereits erwähnte gegenseitige Unlöslichkeit von Kupferoxydul und Kupfer im festen Zustand. Wäre Löslichkeit vorhanden, würden sich also Mischkristalle bilden, so wäre eine quantitative Bestimmung durch das Mikroskop ausgeschlossen, da Mischkristalle nicht stets die gleiche Zusammensetzung zu haben brauchen.

Als weiteres Beispiel für die Anwendbarkeit der Analyse auf metallographischem

<sup>13)</sup> Von sorgfältigem Schleifen muß hierbei natürlich Abstand genommen werden. Es genügt aber auch ein sogenannter roher Schliff.

<sup>14)</sup> A Laboratory Study of the Stages in the Refining of Copper. H. O. H o f m a n n. Transactions of the American Institute of Mining Engineers, 1903, Oktober.

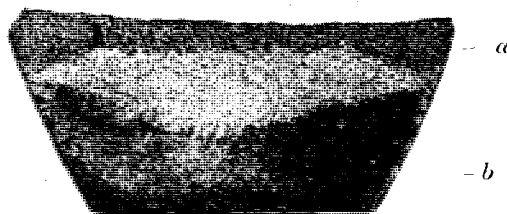
Wege kann die Kohlenstoffbestimmung in weichem und mittelhartem Eisen genannt werden. Auch diese Bestimmung hat bereits Eingang in die Praxis gefunden.

Immerhin muß erwähnt werden, daß die metallographische Analyse nur in Einzelfällen Anwendung finden kann. Es ist auch weniger ihr Zweck die analytischen Methoden zu ersetzen, als vielmehr sie zu ergänzen.

Der Schwerpunkt der metallographischen Forschung liegt auf einem anderen Gebiet. Die Metallographie soll die Veränderungen im Gefüge kennzeichnen, die durch verschiedene Behandlung des Metalls oder der Legierung (z. B. Glühen, Härten, Kaltbearbeitung usw.) hervorgerufen werden; sie soll fernerhin rückwärts die Möglichkeit gewähren, aus dem Gefüge Schlüsse auf die vorausgegangene mechanische oder Wärmebehandlung des Materials zu ziehen. Gute Dienste leistet die Metallographie auch bei

Neg.-Nr. 1764 (M).

V = 1



Lichtbild 14.

der Probenentnahme für die chemische Analyse.

Bei Bleiantimonlegierungen machen sich z. B. Saigerungerscheinungen stark bemerkbar, wie Lichtbild 14 zeigt. Es stellt in natürlicher Größe einen Längsschnitt durch ein Blockchen einer langsam erstarrten Blei-Antimonlegierung mit 20% Antimon dar. Während der Erstarrung haben sich die zuerst ausgeschiedenen leichteren Antimonkristalle im oberen Teil der Schmelze bei a angesammelt. Die schwere bleireichere flüssige Mutterlauge ist am Boden bei b geblieben und dort erstarrt.

Die obere Schicht a enthält etwa 40%, die untere Schicht b nur 13% Antimon.

Dieser Einnischungsvorgang kam schon seit Jahren in den häufig schlecht übereinstimmenden Betriebsanalysen der betreffenden Werke zum Ausdruck.

Der analytische Nachweis, daß hier Saigerung vorliegen müsse, ist jedoch erst im Jahr 1903 von H. Nissen und Ph.

Siedler erbracht worden<sup>15)</sup>. Die Metallographie erbrachte ihn in dem Augenblick, in welchem die erste Hartbleilegierung mikroskopisch untersucht wurde; dies geschah bereits erheblich früher.

Als ganz wesentlicher Vorzug der metallographischen Untersuchung gegenüber der rein analytischen, muß eben hervorgehoben werden, daß erstere stets Aufschluß über den Aufbau der Substanz, über die Art der Verteilung eines Fremdkörpers in ihr gibt, während die chemische Analyse stets nur eine Bauschalanalyse ist.

Ich habe mich ausdrücklich bemüht, bei Besprechung der Analyse auf metallographischem Wege Licht und Schatten gleichmäßig zu verteilen.

Sie werden ersehen haben, daß, um mit Erfolg altes durch neues zu ersetzen, auch hier nur mit äußerster Vorsicht und Sachkenntnis vorgegangen werden darf.

Dieser Hinweis ist vielleicht nicht ganz unnötig, denn schon manchenmal hat der Übereifer junger Kräfte auf neuem Gebiet mehr Schaden als Nutzen angerichtet.

Auch auf wissenschaftlichem Gebiet gilt mitunter der alte deutsche Stoßseufzer: „Gott schütz' mich vor meinen Freunden, vor meinen Feinden will ich mich schon selbst bewahren“.

## Die Arsensäureanhydrid-Katalyse des Schwefeltrioxyds.

(Vorläufige Mitteilung aus dem technisch-chemischen Laboratorium des eidgen. Polytechnikums Zürich.)

Von E. BERL.

(Eingeg. am 19.1. 1904.)

Im weiteren Verfolge der von Lunge mit Pollitt<sup>1)</sup> und Reinhardt<sup>2)</sup> durchgeführten Untersuchungen über die Katalyse des Schwefeltrioxyds durch Eisenoxyd, mit arseniger Säure beladenem Eisenoxyd und Arsensäureanhydrid wurden auf Anregung von Herrn Prof. Lunge die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$  mit Arsensäureanhydrid als Katalysator näher untersucht, da sich dieses allein oder in Verbindung mit Eisenoxyd als brauchbar erwiesen hatte<sup>3)</sup>. während bei der Platinkatalyse es als eins der stärksten Kontaktgifte auftritt.

<sup>15)</sup> Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1903, 421—424. „Über die Erscheinungen beim Erstarren von Antimon-Bleilegierungen und die dadurch verursachten Schwierigkeiten bei der Probenahme“.

<sup>1)</sup> Lunge u. Pollitt, diese Z. 1902, 1155.

<sup>2)</sup> Lunge u. Reinhardt, diese Z. 1904, 1041.

<sup>3)</sup> D. R. P. 154084, Verein chem. Fabriken Mannheim. A. P. 758844 von Lunge u. Pollitt, übertragen auf Verein chem. Fabriken, Mannheim.