

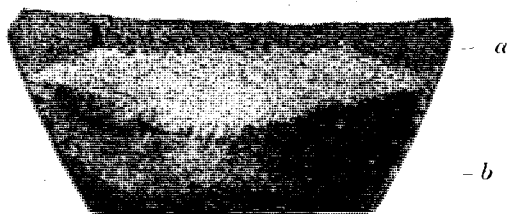
Wege kann die Kohlenstoffbestimmung in weichem und mittelhartem Eisen genannt werden. Auch diese Bestimmung hat bereits Eingang in die Praxis gefunden.

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 manchmal 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.

Die Untersuchungen, deren ausführliche Beschreibung an anderem Orte erfolgt, wurden nach der manometrischen Methode der Messung des Druckes bei konstantem Volumen durchgeführt.

Bei Anwendung von stöchiometrischem Gemisch  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2$  sinkt bei völligem Umsatze der Anfangsdruck auf  $\frac{2}{3}$  seines Wertes. Die im Verlaufe eines Versuches in bestimmten Zeitintervallen erhaltenen Kontraktionen ergeben ein Bild der Ablaufer der Reaktion.

Der verwendete Apparat ähnelt in seinem Aufbau jenem, den E. Cohen<sup>4)</sup> bei der Untersuchung des Zerfalls von Arsenwasserstoff benutzt hat. Er steht in Verbindung mit einem kalibrierten Meßrohr nebst Niveauröhr J, das seinerseits mittels eines mit Quecksilberdichtung versehenen Hahnes K mit einem trockenen Gasaufbewahrungskolben L von 1200 ccm Inhalt kommuniziert. Dieser wird mit dem zu untersuchenden Gasgemisch gefüllt. Der Kontaktapparat besteht aus einem 10 cm langen, 18 mm weiten Glasrohre aus Jenenser Glas, das mit dem Katalyten gefüllt ist. Am Glasrohre ist eine Jenenser Glaskapillare von  $\frac{2}{10}$  mm lichter Weite angeschmolzen, die mittels des Glasschliffs B mit dem übrigen Teil des Apparates verbunden ist. Eine enge Kapillare trägt bei D die Nullmarke und ist mit einem Manometerrohr E in Verbindung. Eine abzweigende Kapillare kann bei C verschlossen werden und trägt zwei Hähne, von denen der eine G die Kommunikation mit dem Gasaufbewahrungsapparate, der andere F mit einer Babo-Kraftschen Quecksilberluftpumpe vermittelt.

Der Katalysator bestand bei einigen Versuchen aus einem röhrenförmigen Überzug der Glasröhre mit Arsensäureanhydrid, bei den meisten Versuchen wurde gekörnter Katalysator von sehr poröser Form aus gleichem Materiale verwendet. Nach mehrmaligem Evakuieren und Füllen des Apparats durch geeignete Stellung der Hähne C, F, G, H wurden nach Einstellung des Quecksilbers in E und D auf die Nullmarke bei D die erste Ablesung gemacht.

Die erhaltenen Ergebnisse sind zusammengefaßt folgende:

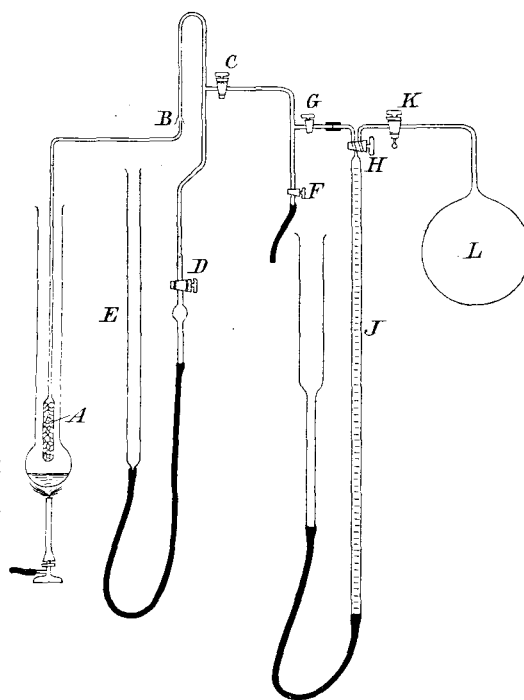
1. Bei den verwendeten Temperaturen 300—500° schließt Schwefelsäureanhydrid die Glassubstanz auf.

2. Der Befund von Lunge und Reinhardt (l. c.), daß Arsensäureanhydrid ein dem Eisenoxyd, Vanadinpentoxyd usw. an die Seite zu stellender Katalysator sei,

konnte bestätigt werden. Seine Wirksamkeit nimmt anfänglich ab und erlangt später einen konstanten Wert.

3. Der Einfluß des Wassergehaltes gibt sich in der Weise zu erkennen, daß das Optimum der Wirkung beim Trocknungsgrad, wie er durch konz. Schwefelsäure-trocknung erzielt wird, liegt. Mehr Feuchtigkeit setzt die katalytische Wirkung sehr stark herab. Stärkere Trocknung wie sie durch Phosphorpentoxyd erreicht werden kann wirkt ebenfalls nachteilig, indes nicht in gleichem Maße, wie hoher Feuchtigkeitsgehalt.

4. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion beträgt im Intervall von 295—340° das 1,21fache, von 340—380° das 1,19fache pro



10° Temperatursteigerung, daher ist die Reaktion als Diffusionsreaktion anzusprechen, da für diese erfahrungsgemäß der Temperaturkoeffizient 1,1—1,4 beträgt, für rein chemische Reaktionen indeß 2,0—3,0 und mehr pro 10° Temperatursteigerung.

5. Vermehrung der Schwefeldioxydkonzentration wirkt ebenso wie Vermehrung der Sauerstoffkonzentration reaktions beschleunigend.

Die bei Vergrößerung der Schwefeldioxydkonzentration resultierende Geschwindigkeit ist größer als bei Vermehrung der Sauerstoffkonzentration. Die relativen Geschwindigkeiten, bezogen auf Prozente entstandenen Schwefelsäureanhydrids, sind fast gleich.

Da im vorliegenden Falle die Regelung der Reaktion durch den physikalischen

<sup>4)</sup> Z. physikal. Chem. 23, 483.

Vorgang der Diffusion erfolgt, so ist eine Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten auf Grund der van't Hoff'schen Formeln unzulässig<sup>5)</sup>.

5. Schwefelsäureanhydrid übt einen stark hemmenden Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Bei Annahme einer Gas-haut, an deren Bildung sich das Anhydrid als leicht kondensierbares Gas vorzüglich beteiligt, und wegen seiner hohen Dichte und damit verbundener kleinerer Diffusionsgeschwindigkeit, ferner wegen des Umstandes, daß seine Diffusion ins Gefäßinnere vom Katalysator weg, durch den entgegendiffundierenden Schwefeldioxyd-Sauerstoffstrom gehindert wird, ist diese hemmende Wirkung von Schwefelsäureanhydrid zu erklären.

6. Bei Zumischung indifferenten verdünnter Gase, wie Stickstoff und Kohlendioxyd, erfolgt die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit in dem Sinne, wie die Annahme der Nernst-Brunnerschen Anschauungen sie voraussagen läßt. Bei Auffassung der Reaktion  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$  unter Vermittlung von Arsensäureanhydrid als Katalysator, als rein chemischen Vorgang, müßte bei gleichem Verdünnungsgrade des reagierenden Gemisches durch  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$  gleiche Bildungsgeschwindigkeiten resultieren. Der experimentelle Befund ergibt bei Verdünnung mit Stickstoff höhere Reaktionsgeschwindigkeit als bei gleichem Verdünnungsgrade mit Kohlendioxyd. Das Kohlendioxyd als Gas von höherem Molekulargewicht beeinflußt in ähnlicher Weise wie Schwefelsäureanhydrid den Diffusionsvorgang, und darum übt es einen hemmenden Einfluß gegenüber der Verdünnung mit Stickstoff aus.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Lunge, spreche ich meinen Dank aus für die Anregung zu dieser Arbeit und das warme Interesse, das er ihr entgegengebracht.

## Über die hypnotisch wirksamen Bestandteile unserer Schlafmittel.

Von G. FUCHS, Biebrich a./Rh.

(Eingeg. d. 10.1. 1904.)

Unter dieser Aufschrift veröffentlicht S. Gärtner aus dem chemischen Institut der Universität Halle in der Chem.-Ztg. **102**, 1904, einige Bedenken gegen die Richtigkeit der von mir vertretenen Anschauung, daß in unseren gebräuchlichen Schlafmitteln der Hydroxylgruppe in bezug auf die Auslösung des gesamten physiologischen Vorgangs eine besondere Aufgabe zufällt. Diese Bedenken zu

zerstreuen, ist der Zweck folgender Zeilen. Zunächst stehe ich nämlich auf dem Standpunkte, daß es möglich ist, durch Substitution eines Hydroxyls des Chloralhydrats durch erregend wirkende Gruppen die hypnotische Wirkung desselben abzuschwächen und event. gänzlich aufzuheben, ohne daß dadurch die Unrichtigkeit meiner Theorie bewiesen würde. Für die von S. Gärtner angeführten Stoffe Monochloralharbstoff, Dichloralharbstoff und Chloralacetamid ist die Behauptung des Verlustes der hypnotischen Wirkung indessen unzutreffend, denn diese 3 Stoffe, die schon vor Jahren von mir eingehend auf hypnotischen Effekt untersucht wurden, wirken alle drei ausgeprägt hypnotisch, was sich bei Versuchen mit Kaninchen (Einverleibung der mit Wasser angerührten Stoffe mittels Schlundsonde per os) ohne weiteres ergibt. Entsprechende Versuche haben mich damals veranlaßt, das Chloralbromalcarbamid darzustellen. D. R. P. Nr. 128 462. In bezug auf seine Wirkung teilte mir Herr Prof. Dr. E. Schultze aus der Rheinischen Provinzial Heil- und Pflegeanstalt Andernach am 1./11. 1901 unter ausdrücklicher Betonung, daß alle Beobachtungen auf Wachsälen vorgenommen wurden, folgendes mit:

„Die sedative Wirkung des Carbamidbromalchlorals ist recht gering; Dosen von 2,0 g bis 2,5 g erwiesen sich nur selten wirksam. Als Hypnotikum wirkt es auch wenig sicher und ausgiebig; Dosen bis zu 3,5 g veranlaßten nur bei schätzungsweise 40% der betreffenden Kranken Schlaf.

Ich habe übrigens Carbamid einigen wenigen geistesgesunden Leuten gegeben. Sie schliefen nach 1,5 g, doch klagten sie anderen Tages über allerlei Beschwerden, der Kopf sei benommen, der Schlaf nicht erquickend gewesen usw.“

Wenn nun auch die hypnotische Wirkung des Bromalchloralharbstoffs zur Einführung des Präparats in die Therapie, abgesehen von den beobachteten Nebenwirkungen, uns nicht ausreichend erschien, so ist doch andererseits auch bei diesem dem Dichloralharbstoff entsprechenden Präparate die hypnotische Wirkung von unbeteiligter Seite als positiv vorhanden festgestellt worden. Hiermit glaube, ich die unzutreffenden Schlüsse widerlegt zu haben.

Ebenso befindet sich S. Gärtner im Irrtum, wenn er glaubt, daß ich den Übergang der Ketoform des Veronals und Neonals in die Enolform der Alkaleszenz des Blutes zuschreibe. Dieser Übergang der einen in die andere Form findet nämlich meiner Ansicht nach während des Lösungsvorganges im Magendarmkanal statt, die Enolform bleibt aber dann nach erfolgter Lösung im alkalischen Blute erhalten. Diese Auffassung entspricht den bekannten Assimilationsvorgängen unseres Verdauungsapparates. Also auch in diesem Punkte hat S. Gärtner gegen die von mir angenommene Umlagerung des Veronals und Neonals aus der Keto- in die Enolform, welche sich aus ihren chemischen Eigenschaften leicht erklären läßt, nichts Tatsächliches vorgebracht.

Wenn nun aber S. Gärtner das Acetophenon als Gegenbeweis für den von Schultze und mir zuerst beobachteten Unterschied der physiologischen Wirkung der aliphatischen Ketone und

<sup>5)</sup> Nernst, Z. physikal. Chem. **47**, 54; — Brunner, ebenda **47**, 56.