zwischen der Energie des am Zink frei werdenden Wasserstoffes und dem Kathodenpotential konstruiert, so setzt er das voraus, was er erst beweisen müsste, nämlich dass Indigo überhaupt durch Wasserstoff reduzierbar ist. Dazu kommt, dass die Habersche Auffassung¹⁾ über Reduktionsvorgänge im allgemeinen auf begründeten Widerspruch gestossen ist²⁾, so dass noch weniger Grund als früher vorliegt, sie auf die Indigoreduktion auszudehnen. Auf der anderen Seite haben sich die Fälle, in denen Metallwirkung angenommen wird, gemehrt, wie aus den Arbeiten von Tafel³⁾, Burrows⁴⁾ und Tommasi⁵⁾ hervorgeht.

1) Herr Haber hat in meinen eingangs citierten Arbeiten Angriffe gegen sich erblickt. Die Charakteristik, die dieser durchaus unbegründeten Auffassung zu teil wurde (siehe Journ. f. prakt. Chemie 63, 512), hat nicht den Beifall des Herrn Haber gefunden (siehe Journ. f. prakt. Chemie 64, 289). In Beantwortung seiner letzten Bemerkungen ersuche ich ihn hiermit, den bisher gänzlich fehlenden Beweis für seine Behauptung anzutreten, indem er die ihn angeblich angreifenden Stellen im Wortlaut abdruckt. Der Leser wird dann beurteilen können, was von den Ausführungen des Herrn Haber zu halten ist.

2) Chilesotti, Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 771 (1901). — Löb, ebenda, 1902, Nr. 40. — Vergl. auch Boehringer, D. R.-P. Nr. 116942.

3) Zeitschr. f. anorg. Chemie 31, 293 (1902).

4) Journ. phys. Chemistry 6, 17 (1902).

5) C. R. 136, 1006 (1903).

Nun hat Haber versucht, seine Ansicht, den Indigo betreffend, zunächst dadurch zu retten, dass er die Reduktion an einer Zinkanode auf Wasserstoff- oder Natriumionen zurückführt, die an der Anode gegenwärtig und wirkungsfähig bleiben sollen¹⁾. Diese Annahme ist eine durchaus gezwungene. Ferner hat Haber zusammen mit Russ die kathodische Polarisation des Platins in Gegenwart von Indigo und von Indigodisulfosäure geprüft²⁾. Dabei übte der Indigo auf die Kathode eine minimale Wirkung, so dass aus diesem Versuch, wie zu erwarten war, Schlüsse sich nicht ziehen liessen. Dagegen entsprachen die mit Indigodisulfosäure gewonnenen Resultate ganz den früheren Haberschen Ausführungen.

Anscheinend ist es Herrn Haber nicht bekannt, dass man eine Indigoküpe mit Alkali ansetzt, und dass selbstverständlich das Verhalten der freien Indigodisulfosäure keinen Rückschluss auf den Verküpfungsvorgang gestattet. Denn saure und alkalische Reduktion können nicht miteinander verglichen werden, und zwar besonders in diesem Falle nicht, nachdem die Verwandtschaft des indigodisulfosauren Natriums zu Alkali nachgewiesen worden ist.

(Eingegangen: 3. Juli.)

1) a. a. O. in der Zeitschr. f. physikal. Chemie.

2) a. a. O. im Journ. f. prakt. Chemie.

ÜBER DIE DARSTELLUNG VON ARGON MITTELS ELEKTRISCHER FUNKEN.

Von August Becker.

Bei der Gewinnung des Argons aus der atmosphärischen Luft, in welcher es zu etwa 1% enthalten ist, handelt es sich besonders um die Trennung desselben von dem sehr wenig reaktionsfähigen Stickstoff. Hierzu bieten sich zwei Möglichkeiten, die Absorption des Stickstoffs durch einige chemische Stoffe oder die Ueberführung desselben in eine Sauerstoffverbindung durch den elektrischen Funken. Die erstere Methode wird fast ausschliesslich unter Verwendung von Magnesium angewandt. Sie hat den Nachteil, dass ziemlich beträchtliche Mengen dieses Metalles notwendig sind, und dass die atmosphärische Luft vor der Behandlung mit demselben einer sorgfältigen Reinigung von Sauerstoff und Wasserdampf bedarf. Dies fällt bei Verwendung elektrischer Funken weg. Zuerst haben Lord Rayleigh und W. Ramsay¹⁾ 2) nach dieser Methode gearbeitet. Die Funken,

die von grösseren Wechselstromtransformatoren erzeugt wurden, gingen im Innern eines grossen Glasballons über, der zur Hälfte mit starker Natronlauge und zur anderen Hälfte mit atmosphärischer Luft und einer Zuthat von Sauerstoff angefüllt war. Es bildeten sich dann Oxyde des Stickstoffs, welche von der Lauge absorbiert wurden, während das Argon übrig blieb. Es ergab sich dabei, dass die in der Stunde im Maximum entfernte Menge von Stickstoff in sehr bedeutendem Maasse von der Grösse des Ballons abhängig war, so dass ein etwa 50 Liter enthaltendes Gefäss eine Absorption von 21 Liter der im Verhältnis 1:1,75 gemischten Gase, Stickstoff und Sauerstoff ergab. Dieses günstige Resultat war aber davon abhängig, dass ein beständiger Strom von Natronlauge nach Art eines Springbrunnens den Funken umspülte und dann wieder aus dem Ballon fortgeführt wurde. Dies machte das Arbeiten nach dieser Anordnung etwas kompliziert und ebenso war die beständige Gefahr vorhanden, durch eventuelles Springen des Glasballons die ganze, schon gewonnene Argonmenge zu verlieren. Ich habe deshalb

1) Lord Rayleigh und W. Ramsay, Phil. Trans. London, 186, 216 (1895).

2) Lord Rayleigh, Journ. Chem. Soc. 1897, 71.

eine andere Anordnung getroffen, die sich vorzüglich für Dauerbetrieb eignete und die Gewinnung beliebiger Mengen von Argon mit vollkommener Sicherheit, wenn auch mit etwas geringerer Ausbeute, gestattete. Es scheint mir nach dieser Methode die Gewinnung von Argon dort, wo elektrische Kräfte zur Verfügung stehen, ebenso rationell zu sein wie mit Magnesium.

Das grosse Funkengefäß wurde durch Röhren ersetzt, in denen der Funke überging, während das zu behandelnde Gas in kontinuierlichem Strom an der Funkenstrecke vorbeifloss. Zuerst wurden, um die Abhängigkeit der gebildeten Stickstoff-Sauerstoffverbindungen von der Grösse und Form der Röhre, von der Länge der Funkenstrecke und der Geschwindigkeit des Gasdurchflusses zu ermitteln, vertikal gestellte Glasröhren verschiedener Dimensionen benutzt. Die Funkenstrecke war durch zwei dicke, mittels Gummistöpseln eingeführten Kupferdrähte gebildet. Die Luft strömte aus einem Gasometer von unten in die Funkenröhre und verliess sie oben, um in kleinen Blasen durch Natronlauge geführt zu werden, von wo das von Salpetersäure vollständig befreite Gas in ein zweites Gasometer gelangte. Als Stromquelle war ein Oeltransformator benutzt, dessen Sekundärpole bis zu 30000 Volt geben konnten. Es wurde dann jeweils ein abgemessenes Quantum des Gasgemisches von bekannter Zusammensetzung durch den Funkenapparat und die Absorptionsgefässe geschickt und die Grösse der Absorption erst dann bestimmt, wenn nach Unterbrechung des Stroms das Gas noch einige Male sämtliche Apparateile durchflossen hatte.

Aus diesen Versuchen, deren Resultate ich ausführlich an anderer Stelle mitgeteilt habe, ergab sich, dass die Verwendung von Glasröhren zu unsicher war, weil meist beim Abkühlen ein Zerspringen eintrat. Die Menge der absorbierten Stickstoffverbindungen erreichte ein Maximum, wenn die Luft möglichst vollständig am Funken direkt vorbeiströmte, mit einer solchen Geschwindigkeit, dass sowohl eine Rückwärtszerlegung ausgeschlossen als auch ein zu schnelles Vorbeiführen vermieden war. Ausserdem zeigte sich, dass für den Bereich der gewählten Funkenlängen die Vermutung, die schon A. Perrot¹⁾ ausgesprochen hat, sich annähernd bestätigt, dass nämlich die gebildete Menge Salpetersäure der Länge des Funkens proportional ist.

Für die Konstruktion eines möglichst günstig wirkenden Funkenapparates folgt, dass derselbe bei enger Begrenzung des den Funken umgebenden Raums möglichst lange Funken gebe, dass die Geschwindigkeit der durchströmenden Gase eine genau abgepasste und die Absorption

eine vollständige sei. Die Anwendung sehr langer Funken stösst indes bei Benutzung der grossen Spannung auf Schwierigkeiten, da die Durchführung des Stromdrahtes nach dem Innern der Funkenröhre nicht genügend isoliert werden kann, besonders bei engen Röhren und hoher Temperatur der Funken.

Gips, Cement und selbst Glas wurden vom Funken durchschlagen. Die Schwierigkeit wird umgangen durch Benutzung geringerer Funkenlängen in mehreren Röhren. Die definitiven Versuche wurden deshalb mit folgender, durch Fig. III verdeutlichten Anordnung ausgeführt.

Im Inneren eines weiteren Gefässes aus Zinkblech wurden zwei Messingröhren von etwa 5 cm Durchmesser und 28 cm Länge derart angelötet, wie die Figur zeigt. Die beiden

Transformator

Fig. III.

unteren Enden waren offen, die oberen bis auf eine gemeinsame engere Messingröhre durch einen aufgelöteten Deckel verschlossen. Ein oben angesetztes Bleirohr diente als Kühlschlange im Zinkgefäss, das mit kaltem Wasser gefüllt wurde. Im Inneren einer jeden Messingröhre war etwas über der Mitte eine Messingscheibe mit centraler Oeffnung eingepresst. Sie diente als eine Elektrode der Funkenstrecke und sollte die Gase nötigen, in einem engen Strom zusammengedrängt den Funken zu passieren. Die erste Elektrode war durch einen dicken, oben zugespitzten Kupferdraht dargestellt, der in jeder Röhre um 1,8 cm unter der Scheibe stand. Derselbe wurde in eine weitere, dickwandige Glasröhre mit seiflichem Ansatz unten eingepipst und mit dieser Röhre, die sowohl zur Isolierung als zur Zuleitung der Luft diente, in den unteren Oeffnungen der weiten Messingröhre mittels eines Gummistöpsels befestigt. Die beiden Sekundärpole des Transformators

1) A. Perrot, Ann. de Chimie et Phys. 61, 161 (1861).

waren mit den unten herausragenden Enden der Kupferpole verbunden. Es ging auf diese Weise in jedem der zwei Messingrohre ein Funkenband über vom Kupferpol zur darüberstehenden Messingscheibe. Um die Schlagweite des Transformators auszunutzen, wurden zwei solcher Funkenapparate hintereinander geschaltet. Das 15 Liter enthaltende Gasometer G_2 wurde fast vollständig mit Luft und einigen Litern Sauerstoff gefüllt. Im Verlauf des Versuches strömte dann dies Gemisch mit ausprobiert Geschwindigkeit in der durch die Pfeile angedeuteten Richtung durch den Funkenapparat F , das Absorptionsgefäß A nach dem 8 Liter enthaltenden Gasometer G_1 . Durch Umstellen der Hähne a , b und c strömte das Gas von G_1 durch Funken- und Absorptionsgefäß nach G_2 zurück, u. s. w. War schon eine bedeutende Menge Gas absorbiert, so konnte neues Gemisch oder reiner Sauerstoff durch den Hahn o eingeführt werden. Von Zeit zu Zeit musste das Kühlwasser aus F durch frisches ersetzt werden; ein kontinuierliches Durchströmen war nicht erforderlich. Um grosse Druckdifferenzen zu vermeiden, wurde das mit Natronlauge gefüllte Absorptionsgefäß A

fast ganz horizontal gelegt. Die einzelnen Apparatteile waren mittels Gummischläuchen miteinander verbunden. Da diese, sofern sie unmittelbar mit Salpetersäure in Berührung kamen, öfter erneuert werden mussten, würde es sich empfehlen, sämtliche Glasteile direkt aneinander zu schmelzen.

Bei Benutzung eines Gasgemisches von etwa gleichen Teilen Luft und Sauerstoff ergab sich mit zwei Funkenapparaten eine mittlere Absorption von 8 Liter pro Stunde. Wenn sonach auch die Menge geringer bleibt als die von Lord Rayleigh erzielte, so ist die Argongewinnung doch vollkommen sicher für Dauerbetrieb. Es war hiermit möglich, in wenigen Tagen einen Rest von 2 Liter Gas zu erhalten, der, im kleinen Maassstabe weitergefunkt, etwa 600 ccm Argon lieferte.

Der Nachteil, dass die Gase in mehreren Gefässen verteilt sind, wird teilweise durch Verwendung kleinerer Gasometer und kürzerer Funkenröhren, was sich nachträglich als günstig erwies, vermieden; dabei wird ein automatischer Zufluss gemischter Gase von Vorteil sein.

Kiel, den 2. Juli 1903.

(Eingegangen: 9. Juli.)

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamt eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Auszüge aus diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung bezogen werden.)

Bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 22. Juni 1903:

Rudelins & Bockland, Lund, Schweden, Verfahren und Vorrichtung zum Abscheiden von Luft und Gasen aus Flüssigkeiten. R. 16679 vom 5. 5. 02. Kl. 12d.

Grüne, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Metallschrift oder -Verzierungen auf Glasspiegeln. G. 17990 vom 11. 2. 03. Kl. 32b.

Vom 22. Juni 1903:

Celestre und Gondrand, Mailand, Verfahren zur Herstellung von Akkumulatorplatten aus Bleioxydmasse. C. 9795 vom 20. 4. 01. Kl. 21b.

Giesserei und Maschinenfabrik Oggersheim, Paul Schütze, Oggersheim, Verfahren zum Verdünnen, bzw. Verdichten von Gasen mittels einer Flüssigkeitssäule. G. 17088 vom 7. 2. 02. Kl. 27b.

Engelmann, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Sammlerplatten. H. 28309 vom 11. 6. 02. Kl. 49i.

Peukert, Braunschweig, Verfahren zur Entwässerung und Reinigung von Zuckersäften mittels des elektrischen Stromes. P. 14224 vom 7. 11. 02. Kl. 89c.

Vom 25. Juni 1903:

Wenmaekers, Brüssel, Verfahren zur Reinigung von Kiesofengasen. W. 17642 vom 7. 5. 01. Kl. 12i.

Chemische Fabrik Griesheim Elektron, Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung von Chromaten und Alkali. Zusatz zur Anmeldung Nr. 9621. C. 10980 vom 25. 3. 01. Kl. 12m.

Wohl, Charlottenburg, Verfahren zum Chlorieren von Sulfurylchlorid. W. 18690 vom 30. 1. 02. Kl. 120.

Roth, Solingen II, Verfahren zur Herstellung negativer Elektroden für Primär- und Sekundärelemente unter Verwendung loser Metallstücke. R. 17070 vom 16. 8. 02. Kl. 21b.

Escales, München, Verfahren zur Herstellung von Metallen und Metalloiden oder Legierungen desselben. E. 8352 vom 18. 4. 02. Kl. 40a.

Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, Neubabelsberg, Aluminiumlegierungen mit überwiegendem Aluminiumgehalt. C. 11520 vom 3. 3. 03. Kl. 40b.

Holmström, Rom, Vorrichtung zum Ätzen von Metallplatten u. s. w. H. 29710 vom 12. 1. 03. Kl. 48d.

Lessing, Geseke in W., und Wolff, Elberfeld, Verfahren zum Zerstäuben flüssiger Hochofenschlacke. L. 16769 vom 3. 5. 02. Kl. 80a.

Dieselben, Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens zum Zerstäuben flüssiger Hochofenschlacke. Zusatz zur Anmeldung L. 16769. L. 17402 vom 27. 10. 02. Kl. 80a.

Vom 29. Juni 1903:

Geist, Elektrizitäts-Aktiengesellschaft, Cöln a. Rh., Aufbevorrichtung für elektromagnetische Scheider. G. 17706 vom 8. 12. 02. Kl. 1b.

Woltereck, London, Verfahren zur synthetischen Herstellung von Ammoniak. W. 19526 vom 20. 8. 02. Kl. 12k.