

und dürfte im wesentlichen eine Oxybase $C_{12}H_{17}NO_2$ enthalten. Ob diese auch der Sprengung des Morpholin-Ringes oder, was uns zunächst wahrscheinlicher erscheint, dem Aufreißen des Dihydro-isindol-Ringes ihre Bildung verdankt, konnten wir, wie in der Einleitung bemerkt, in Anbetracht der kleinen Quantität nicht feststellen: für die Entscheidung der Frage, um derenwillen die ganze Reaktion untersucht wurde, ist die Sache ohne Belang, da der ungesättigte Äther, $C_6H_5 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right\rangle N.(CH_2)_2.O.CH:CH_2$, das Hauptprodukt der Reaktion ausmacht und seine vorwiegende Bildung das Festigkeitsverhältnis des Dihydro-isindols und Morpholins eindeutig festlegt.

Breslau, Anfang November 1917.

25. Max Bodenstein und Lili Wachenheim: Herstellung von Argon im Laboratorium.

(Eingegangen am 7. November 1917.)

Einem befreundeten Physiker haben wir auf seine Bitte etwas Argon hergestellt. Das hierzu verwendete Verfahren kann auf Originalität keinen Anspruch machen; aber wir haben es gründlich durchgearbeitet und fanden es sehr handlich, so daß wir glauben, mit seiner Beschreibung vielleicht hier und da einem Fachgenossen nützen zu können.

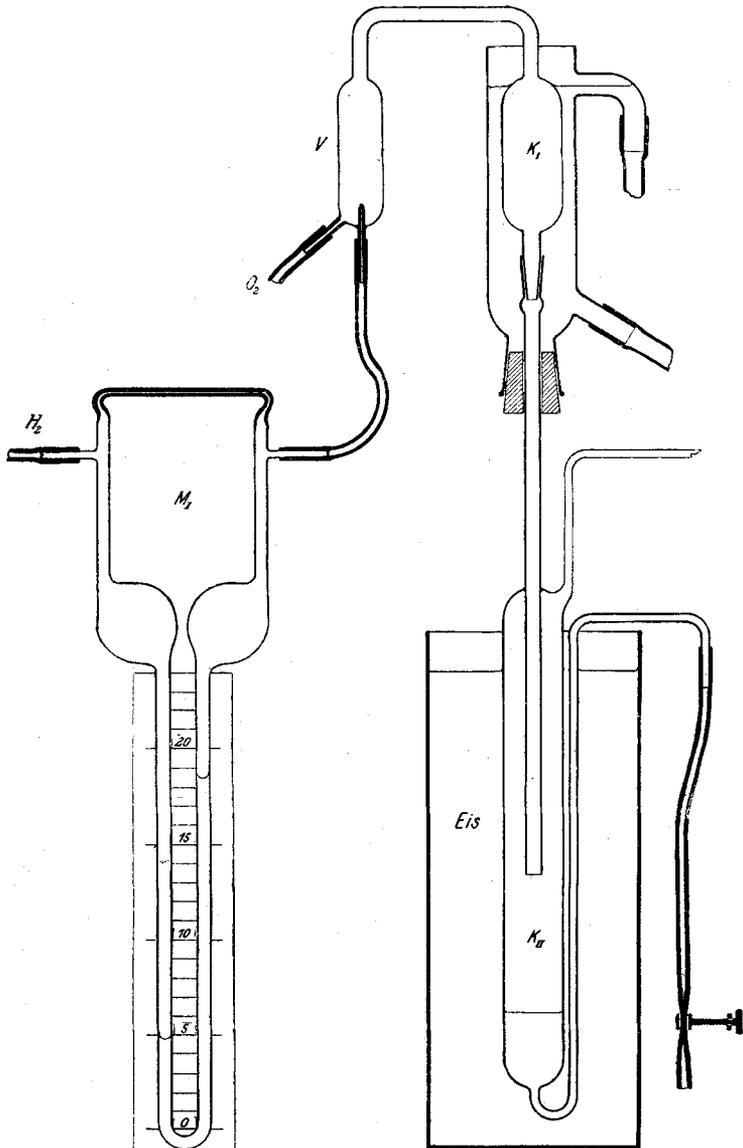
Von Claude¹⁾ und Morey²⁾ ist darauf hingewiesen worden, daß der käufliche, aus der Luft gewonnene Sauerstoff meist als Verunreinigung erhebliche Mengen Argon enthält (über 3%, bzw. 2.8%), und die Firma Griesheim-Elektron hat kürzlich ein Patent genommen³⁾ auf Herstellung des Argons aus solchen Gasgemischen dadurch, daß diese mit einer möglichst äquivalenten Menge Wasserstoff verbrannt werden. Dies Verfahren schien uns auch für das Laboratorium geeignet, und wir haben es daher verwendet, und zwar zunächst ganz so wie die Patentschrift angibt, daß nämlich hinter die Verbrennungskammer ein mit Kupfer und Kupferoxyd gefülltes erwärmtes Glasrohr geschaltet wird, dessen Farbänderungen erkennen lassen, ob Wasserstoff oder Sauerstoff im Überschuß einströmt. Wir fanden aber bald, daß dies Kriterium unerwünscht langsam anspricht, wir haben es dann ersetzt — wenigstens als Kennzeichen für erreichte Äquivalenz der Gase — durch ein Strömungsmanometer, das bei fehlendem Überschuß

¹⁾ C. r. 151, 752 [1910].

²⁾ Am. Soc. 34, 491 [1912].

³⁾ D. R. P. 295572 vom 7. 6. 1913; C. 1917, I, 148.

ein Minimum der Strömungsgeschwindigkeit anzeigte, und zwar ohne jedes Nachhaken.



Damit hat denn das Verfahren ausgezeichnet gearbeitet. Der Apparat, den wir benutzten, ist in seinen hauptsächlichsten Teilen in der vorstehenden Skizze wiedergegeben. Wasserstoff und Sauerstoff

entströmen Stahlflaschen durch Rossignol-Ventile¹⁾, die eine ganz ausgezeichnete feine Regulierung erlauben. Der Wasserstoff passiert zunächst das gezeichnete Strömungsmanometer M_I — eine Form, die sich in unserem Laboratorium außerordentlich vielfach bewährt hat und mit geringer Mühe allen vorkommenden Gasstrom-Geschwindigkeiten angepaßt werden kann — der Sauerstoff ein ganz gleiches M_{II} . Die Capillaren der beiden sind so abgeglichen, daß beim Durchgang äquivalenter Mengen beider Gase beide Steighöhen ungefähr gleich sind. Die Verbrennung findet in der kleinen Kammer V aus Quarzglas statt, in Form einer etwa 4—5 cm langen, der Capillare entströmenden Flamme. Um sie einzuleiten wird der ganze Apparat zunächst sorglich mit Wasserstoff gefüllt, dann der untere Teil der Verbrennungskammer mit einer Handgebläselampe erhitzt und nunmehr langsam der Sauerstoffhahn geöffnet, wobei man zweckmäßig wegen der Folgen einer immerhin möglichen Ungeschicklichkeit bei den verschiedenen Handgriffen eine Schutzbrille anlegt. Die Flamme entzündet sich dann, und durch abwechselnde Vermehrung der beiden Gasströme bringt man sie auf die angegebene Größe. Das gebildete Wasser kondensiert sich dabei in dem mit Wasser gekühlten Kondenstopf K_I aus Quarzglas und sehr vollständig durch Eiskühlung in dem gläsernen K_{II} , aus dem es von Zeit zu Zeit zur Messung und Beseitigung abgezapft werden kann.

Die Gase passieren hinter diesem Kühler nun zunächst ein drittes Strömungsmanometer M_{III} und dahinter ein T, dessen nach unten gerichteter Schenkel durch ein untergestelltes Gläschen mit Quecksilber verschließbar, aber während der Einleitung des Betriebs zunächst offen ist, so daß die Gase zunächst hier ins Freie gehen. Erst wenn die Flamme richtig brennt, wird der Ausgang verschlossen. Der Gasstrom durchsetzt nun nacheinander ein Rohr mit Kupferoxyd und Kupfer (gewöhnliches Glas, etwa 25 mm Durchmesser, 25 cm Länge, auf etwa 300° erwärmt), einen dritten Kondenstopf von der Form des K_{II} , nur wesentlich kleiner, und dann ein ziemlich großes mit Drehspänen von Calcium²⁾ gefülltes Eisenrohr, von dem wir nachher Näheres mitteilen wollen. Schließlich kann er durch ein zweites T nochmals ins Freie gehen, oder in kleine Pipetten zur Probenabnahme, oder in Gasometer besonderer, in unserem Institut bewährter Form, wo die Gase über Quecksilber oder über Schwefelsäure aufgefangen werden.

Das erwärmte Kupfer und Kupferoxyd hat jetzt nur noch den Zweck, den unvermeidlichen kleinen Überschuß des einen oder des an-

¹⁾ Von C. Desaga, Heidelberg.

²⁾ Von den Elektrochemischen Werken Bitterfeld, Berlin NW. 7, Dorotheenstraße.

deren Gases in Wasser zu verwandeln, das sich in dem dahinter geschalteten Kondensstoft sammelt¹⁾. Zur Einstellung der Gasströme auf Äquivalenz dient das Strömungsmanometer M_{III}. Das ist viel empfindlicher als die beiden anderen, seine Capillare läßt bei gleicher Druckhöhe nur etwa $\frac{1}{15}$ der Sauerstoffmenge (und damit ungefähr ebenso viel Stickstoff oder Argon) hindurch, wie das für den Sauerstoff. Es erlaubt mit überraschender Genauigkeit die Gasströme so zu regeln, daß es den geringstmöglichen Ausschlag gibt, daß also durch seine Capillare außer Stickstoff und Argon nur möglichst geringe Mengen Wasserstoff oder Sauerstoff hindurchgehen, die dann von Kupfer und Kupferoxyd mit Leichtigkeit beseitigt werden.

Natürlich war, um dies zu erreichen, eine gewisse Übung nötig. Deren Erwerbung hat uns aber keinen eigenen Zeitverlust verursacht, weil gleichzeitig mit ihr die Beseitigung des Stickstoffs ausprobiert wurde. Dafür wollten wir zunächst das Gemisch von Calciumcarbid und Chlorcalcium benutzen, das nach dem Patent Polzenius²⁾ schon bei mäßiger Temperatur den Stickstoff bindet. Das glückte uns nicht. Die genügende Trocknung des Chlorcalciums ist bei gleichzeitiger Mahlung im Laboratorium nicht ganz leicht. Dann verwandten wir Drehspäne von Calcium, dem Metall, das Sieverts³⁾ zur analytischen Bestimmung der Edelgase lebhaft empfohlen hat. Auch damit hatten wir wegen ungeeigneter Anwendungsform zunächst keinen vollen Erfolg; aber wir gelangten bald dazu, als wir ein etwa 5 cm weites, etwa 30 cm langes, mit angeschweißten Böden, sowie Zu- und Ableitungsrohren versehenes Eisenrohr mit den Spänen füllten und im elektrischen Ofen auf 600° erwärmten, und zwar in stehender Anordnung, so daß die Gase keine Gelegenheit hatten, in einem Kanal über das Metall hinwegzuströmen, sondern es gründlich durchstreichen mußten.

Jetzt erhielten wir Argon von 99,7, 99,8, 100,0% — nach dem Verfahren von Sieverts in einem etwas abgeänderten Apparat bestimmt — und zwar in gleichmäßigem und für die bescheidene Größe des Apparats recht geschwindem Strome, und dies letztere, obwohl unser Sauerstoff (von der Oxhydric A. G.) sehr viel weniger Argon enthielt als wir nach Claude und nach Morey glaubten erwarten zu dürfen. Die Einzelheiten mag ein Versuchsprotokoll veranschaulichen.

¹⁾ Damit dient es im wesentlichen nur noch zur Schonung des Calcium-Vorrats, der auch seinerseits Wasserstoff und Sauerstoff beseitigen würde. Wir haben daher das Kupfer-Kupferoxyd-Rohr auch einmal ohne Schaden weglassen können.

²⁾ D. R. P. 163320 der Gesellschaft für Stickstoffdünger; C. 1905, II, 1059.

³⁾ Z. a. Ch. 29, 402, [1916], und frühere.

Versuch 4.

Der Apparat ist bis zum ersten T mit Wasserstoff gefüllt, das Calciumrohr mit Argon von früheren Versuchen.

9^h 30' Zündung, das Gas entweicht durch das erste T.

9^h 45' Verschließen des ersten T, das Gas geht durch das Ca und durch das zweite T ins Freie.

9^h 50' Anschließen des Gasometers I, Abzapfen des bisher gebildeten Wassers aus K_{II}.

11^h 50' Gasometer I (1 l) gefüllt, 177 ccm Wasser aus K_{II} gezapft.

11^h 51' Gasometer II angeschlossen.

12^h 15' 33 ccm Wasser aus K_{II} gezapft.

1^h 45' Gasometer II (1 l) gefüllt, 168 ccm Wasser aus K_{II} gezapft.

Analyse des Argons aus Gasometer I 99.7% A.

» » » aus Gasometer II 99.8% A.

Bei diesem Versuch waren im Kondensopf III, hinter dem Kupfer-Kupferoxyd-Rohr insgesamt 7.7 ccm Wasser gebildet, wie der Augenschein (Vermehrung des CuO) lehrte, im wesentlichen aus überschüssigem Sauerstoff. Während daher insgesamt 177 + 33 + 168 + 8 ccm Wasser aus Sauerstoff gebildet waren, oder ziemlich genau 240 l Sauerstoff aufgewandt wurden, waren 2 l Argon gebildet worden: unser Sauerstoff hatte also nur 0.83% davon enthalten. Ein anderer ebenso durchgeführter Versuch ergab praktisch die gleiche Zahl; unser Sauerstoff war daher, wie schon erwähnt, recht arm daran. Wir haben nicht versucht, nach einem an Edelgasen reicheren Material zu fahnden; daß solches im allgemeinen im Handel vorkommt, ist nach den eingangs erwähnten Literaturangaben nicht zu bezweifeln.

Wir haben dann auch den Vorrat an Calciumspänen untersucht, der zur Abscheidung von insgesamt etwa 5 l Argon gedient hatte, und zwar auf unverbrauchtes Metall, durch Bestimmung des mit Wasser entwickelten Wasserstoffs, und auf Calciumnitrid durch Überführung desselben in Ammoniak. Die Hauptmenge 321.1 g bestand zu 95.5% aus Metall — war also ganz und gar noch nicht verbraucht — und zu 4.2% aus Nitrid. Neben den daraus sich ergebenden 13.5 g Nitrid fanden sich in den gesondert untersuchten an der Eintrittsstelle der Gase befindlichen Teilen 29.2 g. Den insgesamt gefundenen 42.7 g Nitrid entsprachen 6.7 l Stickstoff. Wenn man bedenkt, daß auch aus dem während der Anheizperiode in dem Calciumrohr befindlichen Gas Stickstoff aufgenommen sein muß (dies Gas war sechzigprozentiges Argon von früheren Versuchen), so ist die Menge des Stickstoffs nicht erheblich größer als die des Argons, und unser Sauerstoff war, mit nur 2% Fremdgasen, nur wenig verunreinigt.

Wir glauben, das beschriebene Verfahren zur Gewinnung von Argon für das Laboratorium warm empfehlen zu können. Der Apparat

ist ziemlich leicht zusammenzustellen — wir haben ihn aus den im Institut gerade vorhandenen Materialien selbst aufgebaut, wobei darauf hingewiesen sein mag, daß die Behandlung des Quarzglases vor der Lampe im Grunde leichter ist als die des Thüringer Glases, und daß auch das Verschweißen von Eisenrohren bei bescheidener Übung gar nicht schwierig ist — er erzeugt in immerhin mäßigen Zeiten annehmbare Mengen des Gases, selbst aus nicht besonders geeignetem Ausgangsmaterial, wie es gerade unser Sauerstoff war, und dies Gas wird in einer Operation in praktisch vollkommener Reinheit erhalten.

Nebenbei dürfte diese Wassersynthese und der Nachweis des Argons als Luftbestandteil auch als Vorlesungsversuch geeignet sein, allerdings nur, wenn dieser durch eine ausschließlich mit ihm beschäftigte Hilfskraft ausgeführt wird, weil er immerhin ständiger Wartung bedarf.

Hannover. Elektrochemisches Institut der Kgl. Techn. Hochschule.

26. P. Medinger: Der Einfluß des Calciumsulfates auf die Aggressivität des Wassers gegenüber Eisen.

[Aus dem Bakt. Staatslaboratorium, Luxemburg.]

(Eingegangen am 29. November 1917.)

Es ist eine häufig festgestellte Tatsache, daß besonders in dichtem Lehmboden die Zerstörung der eisernen, vor allem der gußeisernen Leitungsröhren durch die Gegenwart von Gips recht wesentlich beschleunigt wird. Die Ursache dieser Erscheinung, die meines Wissens noch nicht genügend geklärt ist, war eines der Hauptprobleme meiner Untersuchungen über das Rosten der Wasser- und Gasleitungen im Boden¹⁾. Auf Grund meiner Studien und Versuche führe ich die Ursache der schädlichen Wirkung des Gipses auf folgende Tatsachen zurück:

Nach der neuen elektrolytischen Theorie des Rostens kommt bei diesem Prozeß der Wasserstoffionen-Konzentration des Elektrolyten die größte Bedeutung zu. Wie sich aus den Dissoziationsgleichungen der Hauptbestandteile des Grundwassers ableiten und nach Folgendem auch experimentell beweisen läßt, wird nun in bicarbonat- und kohlenensäure-reichem Wasser durch Zugabe von Gips die Konzentration der Wasserstoffionen wesentlich verstärkt, das Wasser also saurer, aggressiver ge-

¹⁾ P. Medinger: Das Rosten des Eisens. Verlag Worré, Luxemburg. — ders., Das Rosten der Wasser- und Gasleitungen. Verlag Worré.