

0.1890 g Sbst.: 0.0462 g Pt.

$(C_{17}H_{18}NO)_2PtCl_6$. Ber. Pt 24.80. Gef. Pt 24.40.

Denselben Schmelzpunkt zeigte ein Platinsalz, welches aus einer zuvor mit Dampf abgeblasenen Probe der Base hergestellt war.

Aus der Lösung des Chlorhydrats scheidet sich durch Alkali die Base in Öltröpfchen aus, die fettaminartig riechen, mit Wasserdampf flüchtig sind und sich in viel Wasser mit alkalischer Reaktion lösen.

350. Franz Fischer und Oskar Ringe: Die Darstellung von Argon aus Luft mit Calciumcarbid.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. Mai 1908; vorgetr. in der Sitzung vom 25. Mai 1908 von Hrn. F. Fischer.)

Der Gehalt der atmosphärischen Luft an Edelgasen, sogenanntem Rohargon, beträgt 0.937 Vol.-Proz. Die Dichte des Rohargons ist 19.94, wenn man die Dichte des Sauerstoffs gleich 16 setzt. Das Rohargon selbst besteht zu 99.75 Vol.-Proz. aus Argon von der Dichte 19.95, dem Molekulargewicht 39.9, und zu 0.25 Vol.-Proz. aus einem Gemisch von Helium, Neon, Krypton und Xenon. Da dieses Gemisch vorwiegend aus dem leichten Neon von der Dichte 10 und dem Molekulargewicht 20 besteht, ist das Rohargon etwas leichter als das Argon.

In einer vorläufigen Mitteilung hat der eine von uns die Darstellung von Argon aus Luft mit Hilfe von Calciumcarbid in ihren Grundzügen skizziert. Bei jenen in kleinem Maßstabe angestellten Versuchen haben die HHrn. F. Maxted und G. Ilivici ihre Unterstützung geliehen, es sei ihnen an dieser Stelle dafür bestens gedankt.

Jetzt durften wir daran denken, die Methode so auszuarbeiten, daß größere Mengen Argon rasch und nicht zu kostspielig hergestellt werden konnten. Abgesehen von den speziellen Zwecken, denen das von uns hergestellte Argon dienen soll, besteht ein Bedürfnis nach einer Darstellungsweise für größere Mengen Argon, denn die bisherigen Methoden arbeiten entweder zu langsam oder sind zu kostspielig.

Bisherige Methoden.

Cavendish beobachtete, daß beim Durchfunken der Luft bei Gegenwart überschüssigen Sauerstoffes ein kleiner Rest von $\frac{1}{120}$ des

ursprünglichen Volumens bleibt, der durch Funkung nicht entfernt werden kann. Weiter untersucht hat Cavendish diese Beobachtung nicht. Dagegen gab die Feststellung von Lord Rayleigh, daß aus der Luft gewonnener Stickstoff eine $\frac{1}{2}\%$ größere Dichte besitzt als der aus Stickstoffverbindungen, den Anstoß zur Isolierung der atmosphärischen Edelgase.

In Gemeinschaft mit Ramsay begann Rayleigh die Gewinnung der sogenannten inaktiven Gase der Luft. Ihre erste Methode glich derjenigen von Cavendish; sie durchfunkten Luft bei Gegenwart überschüssigen Sauerstoffs, ließen die Stickoxyde durch Kalilauge absorbieren und entfernten den überschüssigen Sauerstoff mit Phosphor. Dieses Verfahren ist später von Rayleigh weiter ausgebildet worden, er hat 2 l Argon damit hergestellt, doch arbeitet die Methode recht langsam.

Schneller kommt man zum Ziel, wenn man den Stickstoff als Nitrid entfernt, die Durchfunkung wird nur zur Beseitigung der letzten Stickstoffspuren verwandt. Rayleigh und Ramsay benutzten die Reaktion $3 \text{Mg} + \text{N}_2 = \text{Mg}_3\text{N}_2$, um den atmosphärischen Stickstoff zu binden; dieser selbst wurde durch Überleiten von Luft über rotglühendes Kupfer erhalten. Die aufeinander folgende Absorption von Sauerstoff und Stickstoff ist bei allen späteren Abänderungen beibehalten worden, wenigstens wenn es sich um die Gewinnung größerer Mengen von Argon handelte. Während aber für Sauerstoff stets glühendes Kupfer verwandt wurde, ersetzte man auf Vorschlag von Maquenne das Magnesium durch ein Gemisch von $\text{Mg} + \text{CaO}$, das sich zu $\text{Ca} + \text{MgO}$ umsetzt und dann den Stickstoff unter Bildung von Ca_3N_2 besonders energisch absorbiert. Neuerdings hat man die Maquennesche Mischung durch das billiger gewordene elektrolytisch gewonnene Calcium ersetzt. Schließlich sei auch nicht vergessen, daß sich nach Guntz Lithium sehr gut zur Stickstoffabsorption eignet. Diese Methode hat nur den Nachteil der Kostspieligkeit des Lithiums, läßt sich aber bei Verwendung eiserner Röhren mit Vorteil benutzen.

Stickstoff-Absorption.

Unsere neue Methode zur Darstellung von Argon beruht auf der Tatsache, daß Calciumcarbid bei genügend hoher Temperatur Stickstoff absorbiert unter Bildung von Calcium-cyanamid und Ausscheidung von Kohle nach der Gleichung:



Daß diese Reaktion bei Gegenwart von überschüssigem Stickstoff, also in Stickstoff von annähernd Atmosphärendruck quantitativ ver-

läuft, ist durch das technische Kalkstickstoffverfahren und die darüber publizierten Arbeiten ¹⁾ bekannt.

Dagegen war es keineswegs sicher, ob sich die Reaktion dazu eignen würde, Stickstoff völlig aus Argon-Stickstoff-Gemischen zu entfernen, d. h. ob nicht bei meßbaren Partialdrücken des Stickstoffes ein Gleichgewicht erreicht würde. Dann wäre die Reaktionsgleichung umkehrbar zu schreiben:



Bekanntlich ist die Carbidbildung umkehrbar:



Auf dem Reaktionsverlauf von rechts nach links beruht das Franksche Verfahren zur Darstellung von Wasserstoff aus Carbid und Wassergas bei Temperaturen unter 1000°. Das Kohlenoxyd des Wassergases wird unter Bildung von Kalk und Kohle absorbiert:



Weit oberhalb 1000° verläuft die Reaktion umgekehrt, es wird Kohlenoxyd frei und Carbid gebildet.

Analogerweise wäre es möglich, daß schon bei der zur Erzielung einer genügenden Reaktionsgeschwindigkeit der Cyanamidbildung nötigen Temperatur die Reaktion bei einem bestimmten Stickstoffdruck stehen bleibt, sich bei Temperaturerhöhung umkehrt und unter Rückbildung von Carbid soviel Stickstoff freimacht, daß der zu dieser Temperatur gehörige Gleichgewichtsdruck an Stickstoff erreicht wird. In diesem Falle hätte sich das Carbidverfahren vielleicht geeignet, die Hauptmenge des Stickstoffes wegzunehmen, zu dessen völliger Entfernung aus dem Argon aber hätte man auf metallisches Calcium zurückgreifen müssen.

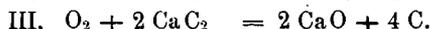
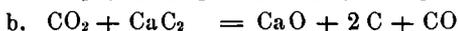
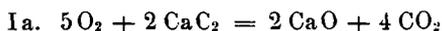
Glücklicherweise haben sich diese Befürchtungen als grundlos erwiesen. Die im kleinen Maßstabe angestellten Vorversuche zeigten, daß bei etwa 800° mit dem Polzeniussschen Gemisch (staubfeines Carbid mit 10% wasserfreiem Chlorcalcium) die Absorption des Stickstoffes noch quantitativ verläuft, daß also bei dieser Temperatur die Reaktion noch keine Neigung hat, umzukehren.

Sauerstoff-Absorption.

Angesichts der Billigkeit des Carbids benutzen wir es auch zur Absorption des Sauerstoffs, wir kommen also mit einem einzigen Ab-

¹⁾ G. Bredig, *Ztschr. f. Elektrochem.* **13**, 69 [1907]. F. Förster u. H. Jakoby, *Ztschr. f. Elektrochem.* **13**, 101 [1907]. O. Kühling, diese Berichte **40**, 310 [1907]. E. Rudolphi, *Ztschr. f. anorgan. Chem.* **54**, 170 [1907].

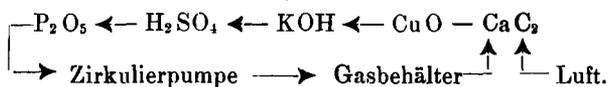
sorptionsmittel für Sauerstoff und Stickstoff aus. An der Eintrittsstelle der Luft in das Carbid findet man nach Beendigung der Reaktion Kalk von weißer Farbe; diese geht nach dem Innern zu in die durch die Kohleausscheidung hervorgerufene schwarze Färbung der Hauptmasse über.



An der Eintrittsstelle der Luft dürften je nach den gegenseitigen Mengenverhältnissen die Reaktionen Ia, IIa und III und etwas tiefer im Innern die dazu gehörigen Folgereaktionen verlaufen, so daß als Gesamteffekt doch Bildung von Kalk unter Kohleabscheidung auftritt. Auch andere Reaktionsmöglichkeiten, wie sie sich durch das allmähliche Vorrücken der Kalkzone ergeben, berühren das Ergebnis nicht. — Das glühende Carbid reicht also zur Aufnahme aller in Betracht kommenden Stoffe aus, nur Wasserstoff, der sich aus Wasserdampf bilden könnte, läßt sich damit nicht binden.

Die andern Absorptionsmittel.

Um diesen Wasserstoff, eventuell gebildete Kohlenwasserstoffe und etwa entwichenes Kohlenoxyd zu beseitigen, diente die Zirkulation des aus dem Carbid abströmenden Gases über glühendes Kupferoxyd, wodurch diese Verunreinigungen verbrannt und in dahinter geschalteten Gefäßen mit festem Ätzkali, konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd in bekannter Weise gebunden wurden. Die gesamte Absorptionsanlage wird durch folgendes Schema dargestellt:



Bevor wir im einzelnen unsere endgültige Einrichtung beschreiben, die gestattet, in zwei Tagen bis zu 11 l Argon zu gewinnen, sei kurz die Arbeitsweise skizziert.

Das Carbid muß vor der Absorption erst im Vakuum ausgeglüht werden, weil durch die Einwirkung des immer etwas wasserhaltigen Chlorcalciums auf das Carbid Gase und teerige Produkte entwickelt werden. Nach Aufhören der Gasentwicklung wird dann trockne, durch eine Gasuhr gemessene Luft in das glühende Carbidgefäß gelassen. Um das entstandene Argon völlig von Stickstoff und Sauerstoff zu befreien, wird nach dem Einströmen einer genügenden Menge Luft dieser

der weitere Zutritt abgesperrt und das Gas durch andauerndes Zirkulierenlassen über das Carbid und die andern Absorptionsmittel völlig gereinigt. Von den Einzelheiten der Apparatur bedürfen nur Carbidgefäß und Zirkulievorrichtung einer eingehenden Beschreibung.

Carbidgefäß.

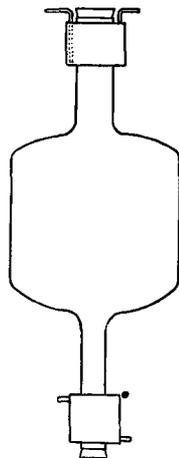
Für die Vorversuche wurde ein starkwandiges Eisenrohr von etwa 8 cm lichter Weite, 5 mm Wandstärke und 1 m Länge benutzt, das in einem Verbrennungsofen lag. Die aus dem Ofen herausragenden Enden des Rohrs waren mit Wasserkühlung versehen und mittels durchbohrter Kautschuckstopfen verschlossen. Das Carbid wurde in einer Blechrinne in das Rohr gebracht, es ließ sich bis 1 kg davon einführen. Die Menge genügte aber nicht, um mehrere Liter Argon auf einmal darzustellen, und da sich die Füllung als umständlich erwies, ließen wir uns ein besonderes Gefäß anfertigen (Fig. 1). Es war ganz aus Eisen mit 5 mm starken Wänden, und alle Teile waren autogen geschweißt. An den beiden Enden waren Blechkühler für Wasser angelötet. Das Gefäß faßte 7 kg Carbid und erwies sich als sehr zweckmäßig im Gebrauch, aber es war fast unmöglich, nach Beendigung der Reaktion die steinhart zusammengesinterte Reaktionsmasse aus ihm zu entfernen.

Wir haben deshalb vorgezogen, uns ein anderes, wenn auch wesentlich kostspieligeres Gefäß anfertigen zu lassen (Fig. 2). Es besteht aus zwei Teilen, dem zylindrischen Carbidbehälter mit Kühler *a* und Flansche und dem Deckel hierzu mit Kühllansatz *b* und Zuleitungsrohren für das Gas.

Die Kühlräume waren autogen an den Deckel bezw. das Gefäß geschweißt.

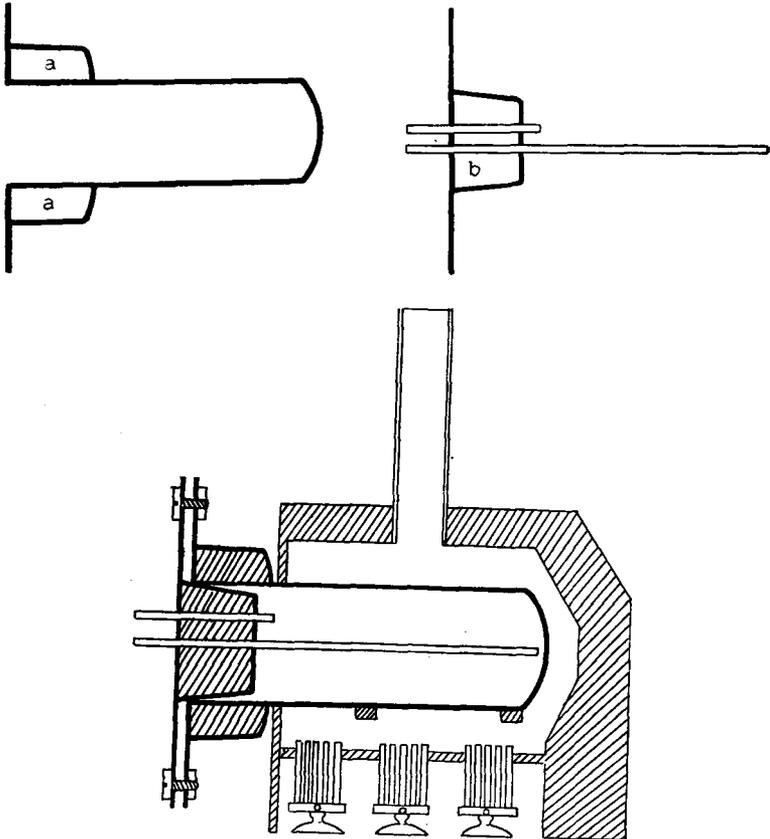
Jeder von ihnen hatte zwei kupferne Zu- und Ableitungsrohren für das Wasser, außerdem wurden der Deckel und sein Kühllansatz von den beiden eisernen Gasleitungsrohren durchsetzt, die an den Durchtrittsstellen eingelötet waren. Das eine Rohr reichte bis zum Grunde des Gefäßes, das andre endigte innen an der Austrittsstelle aus dem Kühllansatz. Die Maße des Gefäßes sind folgende: Wandstärke 8 mm, Tiefe des Gefäßes 50 cm, seine lichte Weite 17 cm, Länge des Kühlmantels 10 cm bei einer innern Weite von 4 cm, Durchmesser der Flansche und des Deckels 30 cm, Durchmesser des Kühllansatzes 15 cm und seine Länge 12 cm.

Vor dem Einfüllen des Carbids kleidete man das Gefäß zunächst mit dünner Pappe aus, um das spätere Herausnehmen der Reaktionsmasse zu er-



Figur 1.

leichtern. Dann wurden 7 kg Carbid eingefüllt, auf welches eine 5 cm hohe Schicht Asbest gepackt wurde. Die Dichtung geschah mit Hilfe eines Gummiringes mit Einlage, der auf beiden Seiten mit heißer Chatterton-Compoundmasse bestrichen war. Deckel und Flansche wurden erwärmt, der präparierte



Figur 2.

Gummiring aufgelegt und der Deckel mittels 6 Schrauben mit Gegenmuttern fest an die Flansche gepreßt. Damit sich beim Einsetzen des Deckels das lange Gaszuleitungsrohr nicht mit Carbid verstopfen konnte, hatten wir einen kleinen Papierpfropfen eingesetzt, der nachher beim Einleiten der Luft veraschte. Das Gefäß wurde dann in horizontaler Lage auf ein Bandeisengestell gelegt und mit Chamottesteinen derartig umbaut, daß ein kleiner Ofen entstand, der zur Vermehrung des Zuges mit einem Schornstein versehen wurde. Zum Heizen dienten drei Zehnbrenner.

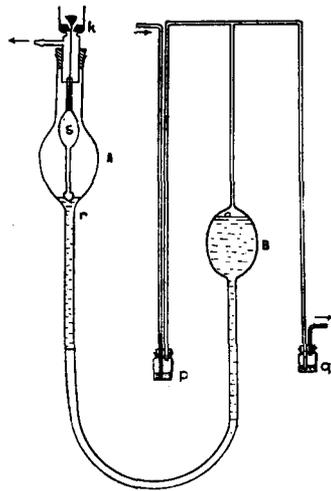
Dieses Carbidgefäß hat sich sehr gut bewährt, vor allem machte die Entfernung der Reaktionsmasse keine Schwierigkeiten.

Die Zirkulivorrichtung.

Um das anfangs unreine Argon durch Behandeln mit Kupferoxyd, Kalilauge, Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid und schließlich durch erneutes Durchleiten durch das Carbidgefäß zu reinigen, brauchten wir eine Zirkulivorrichtung, die das Eindringen atmosphärischer Luft sowohl in Ruhe als in Bewegung mit Sicherheit verhinderte. Nach mehrfachen Versuchen, eine sonst recht geeignete Stiefelpumpe gegen die Atmosphäre abzudichten, haben wir diesen Weg als ungangbar verlassen und die Zirkulivorrichtung der Fig. 3 konstruiert. Diese besteht gewissermaßen aus zwei Teilen, einem Gefäße *B*, in dem sich Quecksilber auf und nieder bewegt mit zwei Quecksilberventilen *p* und *q*, die das Ansaugen von Gas auf der einen Seite und das Ausstoßen auf der anderen leiten, zweitens aus der Antriebsvorrichtung für den Quecksilberkolben. Während die Wirkungsweise des Quecksilbers und seiner Ventile sich aus der Zeichnung ergibt, seien der Antriebsvorrichtung einige Worte gewidmet.

Sie besteht aus dem Quecksilbergefäß *A* und dem Schwimmer *S*, der aus Glasrohr geblasen ist und eine obere große, sowie eine untere kleine Schwimmerkugel besitzt. Oben ist in den Schwimmerstiel ein Eisennagel eingekittet, dessen Kopf in ein durchbohrtes Eisenplättchen eingeschliffen ist. In den Hals des Gefäßes *A* ist mittels Gummistopfens ein Glaskörper eingesetzt, der einen seitlichen Ansatz und oberhalb dessen eine Einschnürung besitzt. Auf die Einschnürung eingekittet ist das erwähnte Eisenplättchen, dessen Bohrung durch den eingeschliffenen Nagelkopf verschlossen werden kann. Der seitliche Ansatz ist mit einer schnell arbeitenden Wasserstrahlpumpe oder Vakuumleitung verbunden. Die Gefäße *A* und *B*, deren untere Ansatzröhren durch einen Schlauch mit Einlage verbunden sind, werden in eine solche Lage gebracht, daß die Quecksilberfüllung, die entsprechend bemessen ist, das Gefäß *B* ganz erfüllt, andererseits bis zur Stelle *r* unterhalb des Gefäßes *A* steht.

Dieses Stadium ist in der Figur noch nicht erreicht, sondern das Quecksilber sinkt augenblicklich noch in der Richtung von *A* nach *r* und mit ihm der Schwimmer, der mit Hilfe der kleinen Schwimmerkugel vom Quecksilber getragen wird. In dem Augenblick, wo das Quecksilberniveau bei *r* anlangt, ist der Schwimmer soweit gefallen, daß der eingeschliffene Nagelkopf die Öff-



Figur 3.

nung des Eisenplättchens k verschließt. Die Wasserstrahlpumpe kann jetzt nicht mehr Luft aus der Atmosphäre an dem Nagelkopf vorbeisaugen, sondern sie evakuiert jetzt das Gefäß A . Das Quecksilber steigt, der Schwimmer aber wird nicht gehoben, weil bei dem inzwischen eingetretenen Druckunterschied zwischen außen und innen der Auftrieb der kleinen Kugel nicht genügt, den Nagelkopf entgegen dem Atmosphärendruck abzuheben. Erst wenn das Quecksilber die große Schwimmerkugel umspült, wenn also das Gefäß A damit gefüllt, B davon entleert ist, reicht der Auftrieb aus, den Schwimmer zu heben. Das Ventil öffnet sich, und es strömt Luft ein. Das Quecksilber sinkt nun wieder, da das Ventil geöffnet bleibt, bis der Punkt r erreicht ist. Dann fällt der Schwimmer, das Ventil schließt sich, und das Spiel beginnt von neuem. Durch diese eben beschriebene Antriebsvorrichtung wird also B abwechselnd entleert und mit Quecksilber gefüllt, bezw. von links her mit Gas gefüllt, das darauf nach rechts ausgestoßen wird.

Mit der von uns benutzten Wasserstrahlpumpe wurde derart gearbeitet, daß sich das 150 ccm fassende Gefäß A rund sechsmal in der Minute füllte, wodurch also pro Minute rund 1 l Gas weitergepumpt wurde. Die in der Figur angegebene Höhenlage von A gilt nur, wenn im Innern der Zirkulierleitung Luftdruck herrscht. In dem Maße, wie sich während der Reinigung des Gases im Apparat Unterdruck einstellt, muß die Antriebsvorrichtung gesenkt werden.

Spezielles.

Außer der Zirkulievorrichtung befand sich, wie aus der Gesamtübersicht in Fig. 4 ersichtlich ist, in Verbindung mit dem Kreislauf auch eine Töplerpumpe. Sie diente einerseits dazu, das gereinigte, im ganzen Kreislauf verteilte und unter Unterdruck stehende Argon in den Gasometer zusammenzupumpen und andererseits, um für die Analyse das Wägekölbcchen W zu evakuieren bezw. um das Gas in demselben auf Atmosphärendruck zu bringen.

Wie aus der Figur ersichtlich, war über das Ende des Capillarrohres in der Quecksilberwanne ein weites Auffangerohr geschoben von der Länge des Capillarrohres selber, welches oben umgebogen durch eine Einschmelzstelle in eine Glasbirne t führte, von der ein engeres Rohr nach unten ging und dort nach einer Umbiegung neben dem Capillarrohr der Pumpe in der trichterförmigen Erweiterung des Auffangerohres endigte. Nach oben führte von der Glasbirne ein Rohr in die Leitung von q nach a . Das Auffangerohr war beweglich angeordnet, so daß es von dem umgebogenen Capillarrohr abgehoben und innerhalb des Quecksilbers daneben gestellt werden konnte. Schließlich ist noch zu erwähnen, daß mit Hilfe des Dreiweghahnes m und der Hähne o und n die verschiedenen Aufgaben der Töplerpumpe erfüllt werden konnten.

Statt des im Schema angegebenen Gasometers verwendeten wir bei unseren späteren Versuchen deren zwei, welche in der in der Fig. 4 angegebenen Weise geschaltet waren. Das eine, das Hauptgasometer, diente zur Ansammlung des reinen, das andere, das Hilfs-

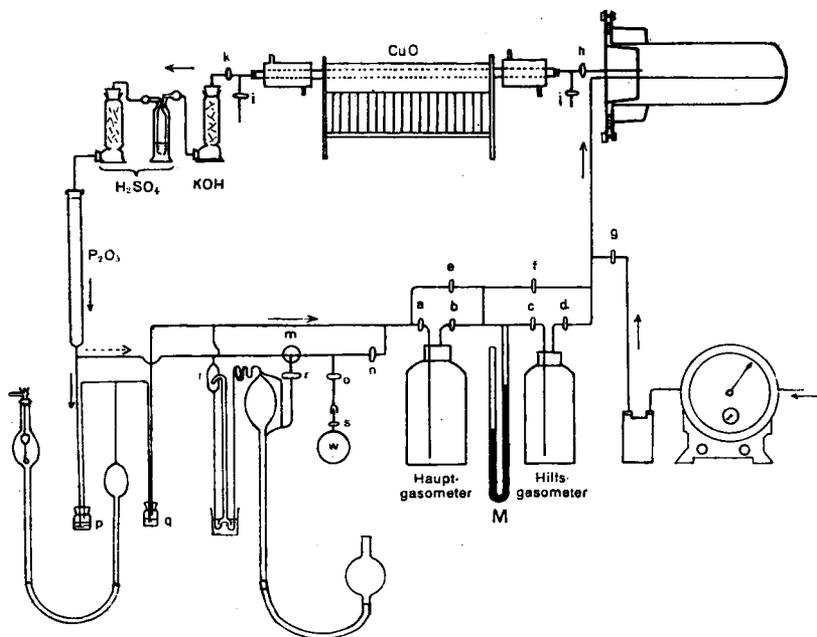
gasometer, zur vorübergehenden Aufnahme des noch unreinen Argons. Erwähnt sei noch, daß wir das Eisenrohr, in welchem sich das Kupferoxyd befand, um bei Rotglut das Eindringen von Wasserstoff aus den Heizgasen des Verbrennungsofens durch die nur 2.5 mm starke Wand zu verhindern, in einem Porzellanrohr untergebracht hatten.

Darstellungsbeispiel.

Füllung des Carbidgefäßes mit 7 kg Carbidgegemisch.

Fassungsraum des Gasometers	11 l
» » Hilfgasometers	8.3 l
» » übrigen Apparates inkl. des Carbidgefäßes	7 l

Das Carbidgefäß wurde zunächst mit einer besonderen Leitung zur Wasserstrahlpumpe versehen und unter fortwährender Evakuierung zwecks »Entteerung« erhitzt. Dabei entwichen große Mengen Gas, zuerst hauptsächlich Acetylen, dem beim Heißenwerden des Gefäßes Wasserstoff folgte. Nach zwei Stunden war die Gasabgabe völlig beendet, worauf das Gefäß mit der übrigen Anlage in Verbindung gesetzt und die ganze Anlage der Fig. 4 durch Hahn *l* an der Wasserstrahlpumpe evakuiert wurde. Die Pumpe wurde dann abgestellt, die Hähne *l*, *d* und *f* geschlossen und der Hahn *g*, der die



Figur 4.

Leitung von der Gasuhr absperrte, geöffnet. Die Luft strömte nun durch die Gasuhr und zwei Trockenflaschen mit Natronkalk und Chlorcalcium in das glühende Carbidgefäß ein, wo sofort eine lebhaft Absorption begann.

Der Hahn *h* war so gestellt, daß er nur langsam Gas durch die weitere Leitung in die leeren Gasbehälter treten ließ, wodurch erreicht wurde, daß die zu absorbierende Luft möglichst langsam durch das Carbid strömte und so nur ein an Argon reiches Gas abziehen konnte. Die Absorption wurde solange fortgesetzt, bis der ganze Apparat mit Gas annähernd vom Atmosphärendruck gefüllt war. Nun wurde die weitere Luftzufuhr durch *g* vorläufig abgesperrt. Bei dieser ersten Absorptionsphase strömten in 2 Stunden 20 Minuten 500 l Luft in den Apparat.

Hahn *d* wurde jetzt geöffnet, ebenso Hahn *h* völlig aufgedreht und die Zirkulationspumpe in Tätigkeit gesetzt. Sie saugte das Gas aus dem Carbidgefäß in der Pfeilrichtung über CuO , KOH , H_2SO_4 und P_2O_5 und drückte es andererseits in die hinter einander geschalteten Gasbehälter ein, deren vorheriger Inhalt nun wieder in das Carbidgefäß strömen mußte. Der Druck im Innern nahm infolge der Absorption zuerst schnell, dann langsam ab. War die Abnahme nicht mehr groß, so wurde das nun an Argon sehr reiche Gas mittels der Töplerpumpe nach Schließen des Hahnes *b* aus Hilfgasometer, Carbidgefäß, CuO -Rohr und Waschflaschen in den Hauptgasbehälter gepumpt und dieser abgeschlossen. Es war wieder Raum zum Einströmen frischer Luft vorhanden. Hahn *d* wurde wieder geschlossen und *e* geöffnet. Bei der jetzt folgenden zweiten Absorptionsphase konnte nun das aus dem Carbidgefäß kommende Gas durch *e* und *c* am Hauptgasometer vorbei in den Hilfgasometer strömen, bis wieder annähernd Atmosphärendruck im Apparat herrschte. Die Luftzufuhr wurde dann wieder unterbrochen und nach Öffnen des Hahnes *d* das eingeströmte Gas durch Zirkulierenlassen gereinigt. Nach Aufhören der großen Druckabnahme im Innern wurde nun das hochprozentige Argongas durch Schließen des Hahnes *e* und Öffnen von *a* mittels der Töplerpumpe zu der ersten Portion im Hauptgasbehälter gepumpt, nach dessen Abschluß die dritte Absorption beginnen konnte.

Am ersten Tage ließen wir in dieser Weise in vier Stufen 920 l Luft in 8 Stunden einströmen. Hierbei ist die Zeit für die dazwischen liegenden Zirkulationen eingerechnet. Am zweiten Tage strömten in neun Stunden 345 l in vier Stufen ein, insgesamt also 1265 l. War also etwa hundertmal so viel Luft als wir Argon wünschten (11 l), eingeströmt, so wurde der Luftzutritt endgiltig abgesperrt. Meist war die Absorption der letzten Luft schon träge, da das Carbid sich seiner Erschöpfung näherte. Wir ließen am dritten Tage das gewonnene Gas kreisen, bis sein Druck nicht mehr abnahm, was nach $5\frac{1}{2}$ Stunden der Fall war. Um sicher zu sein, daß die Volumenkonstanz nicht von der Erschöpfung des Carbids, sondern von der Reinheit des Argons herrührte, wurde der ganze Gasinhalt des Apparats in die

Gasometer gepumpt und das Carbid nach Abkühlung durch frisches ersetzt.

Das Kupferoxyd wurde im Luftstrom ausgeglüht und der Inhalt der Waschflaschen erneuert. Nach der völligen Entteerung des neuen Carbids konnte, nachdem der Apparat wieder zusammengesetzt und evakuiert war, die Zirkulation des Argons fortgesetzt werden. Obwohl das Volumen von Anfang an konstant blieb, ließen wir das Gas zwei Tage lang zirkulieren. Dann wurde das nun völlig von Sauerstoff und Stickstoff befreite Gas endgültig in das Hauptgasometer gepumpt, wobei die Hähne *c* und *f* geschlossen waren.

Von dem Gase wurden nun sofort zwei Analysen gemacht. Nach Öffnen des Hahnes *s* und entsprechender Stellung des Dreiweghahnes *m* wurden der Wägelkolben und die Rohrleitung bis zum Hahn *n* luftleer gepumpt. Hähne *o* und *s* konnten dann geschlossen und der Wägelkolben luftleer gewogen werden. Nach dem Wiedereinsetzen des Kolbens in den Schliff mußte nun erst wieder die Luft zwischen *o* und *s* fortgepumpt werden. Damit sie nicht in den übrigen Apparat gelangte, wurde während ihres Abpumpens die Auffangevorrichtung *t* von der Mündung des Capillarrohrs seitwärts weggeschoben. War alle Luft entfernt, so ließen wir durch Öffnen der Hähne *a*, *n* und *s* das Argon in den Wägelballon einströmen. Es gelangte dabei auch in die leere Pumpe und besaß meistens etwas Unterdruck. Wurden nun *r* und *a* geschlossen, so konnte durch vorsichtiges Heben des Quecksilbers der Pumpe aus ihr so viel Argon durch die Auffangevorrichtung in der Pfeilrichtung und durch *n* in den Wägelkolben gepreßt werden, daß dessen Inhalt sich annähernd unter Luftdruck befand. Abgelesen wurde der Druck am Manometer *M*, wobei Hahn *e* geöffnet, *f* und *c* aber geschlossen waren. Nach den Analysen wurde das Argon wieder zurückgepumpt, und das Gasometer konnte abgenommen werden. Das wenige Argon, das sich unter Gasometerdruck in den Röhrenleitungen von *q* bis zum Manometer befand, gaben wir verloren.

Analyse.

Die Prüfung des erhaltenen Argons auf Reinheit geschah mittels Dichtebestimmung. Der Wägelkolben war eine Glaskugel mit capillarem Rohr und einem kleinen, sehr gut eingeschliffenen Hahn. Das Rohr endigte in einem Schliff, mit welchem der Kolben sowohl mit der Töplerpumpe als auch mit dem Argongefäß verbunden werden konnte.

Das durch mehrmaliges Auswägen mit Wasser und durch Auffüllen aus einer Bürette gefundene Volumen betrug übereinstimmend 247.6 ccm. Der dazu gehörige Tarierkolben wurde nach der Bunsenschen Methode auf gleichen Hohlraum und gleiches Glasgewicht gebracht.

Sein Fassungsraum bis zur Abschmelzmarke war zunächst etwas größer als der des Wägelkolbens und wurde dann durch Einwerfen von Glasstäbchen,

von derselben Glassorte, aus der der Kolben bestand, auf gleichen Hohlraum gebracht. Dadurch wurde der Tarierkolben schwerer als der Wägekolben, und wir haben deshalb nach dem Auspumpen der beiden Kolben und Abschmelzen des Tarierkolbens die Gewichts Differenz dadurch ausgeglichen, daß wir außen an den Wägekolben einen entsprechend schweren Glashaken anhängen. Jetzt waren bei Wägekolben und Tarierkolben sowohl das Gewicht der Glasmassen als auch die Hohlräume gleich.

Wir benutzten die sogenannte Substitutionsmethode. Zuerst wurde der stets luftleere Tarierkolben gewogen, dann wurde er unter Belastung der Gewichtsstücke gegen den luftleeren¹⁾ Wägekolben ausgetauscht. Der Gewichtsunterschied war anfangs Null, später aber wurde der Wägekolben durch eindringendes Hahnfett etwas schwerer.

Schließlich wurde statt des Wägekolbens wieder der Tarierkolben gewogen. War das Gewicht des Tarierkolbens vor und nach der Wägung des Wägekolbens nicht genau gleich, was durch Änderung der Temperatur und des Druckes meist vorkam, dann wurde das Mittel der beiden Wägungen genommen. Der Unterschied betrug im allgemeinen nicht über 0.2 Milligramm.

Die Füllung des Wägekolbens mit Argon geschah in folgender Weise. Das Schloß wurde angesetzt, dann wurde bis zum Hahn luftleer gepumpt und hierauf der Hahn geöffnet. Hierbei zeigte sich stets, daß während des Wägens keine Luft in den Kolben gedrungen war. Dann wurde in der bei der Apparaturbeschreibung geschilderten Weise das Argon eingelassen und mittels der Töplerpumpe auf annähernd Atmosphärendruck gebracht. Hierbei befand sich der Wägekolben in Wasser, dessen Temperatur auf 0.1° genau abgelesen wurde. Der Druckunterschied des Gases gegen die Atmosphäre wurde an einem zwischenklügeligen, offenen Quecksilbermanometer mittels Kathometers abgelesen und hieraus unter Benutzung eines Normalinstrumentes der absolute Druck des Gases ermittelt.

Mit Hilfe von Druck, Temperatur und Hohlraum des Gefäßes wurde das Volumen berechnet, welches das im Wägekolben enthaltene Argon bei 0° und 760 mm Druck einnehmen würde.

Durch eine zweite Wägungsreihe bestimmten wir das Gewicht dieses Argonvolumens. Wiederum wurde erst der Tarierkolben, dann der jetzt mit Argon gefüllte Wägekolben und dann abermals der Tarierkolben gewogen. Diese zweite Wägungsreihe wurde immer erst am Tage nach der Einfüllung des Gases vorgenommen.

Nach dem Herausnehmen des Kolbens aus dem Wasser wurde erst abgetrocknet und dann in einem Exsiccator über Chlorcalcium weiter getrocknet.

¹⁾ Wir haben die Volumänderung, die der Wägekolben beim Auspumpen durch den äußeren Druck erleidet, ermittelt. Sie betrug 8 cbmm, was also nur einer Auftriebsänderung um das Gewicht von 8 cbmm Luft entspricht. Diese Änderung konnte vernachlässigt werden.

Über Nacht aber befand sich der Wägelkolben außerhalb des Exsiccators zusammen mit dem Tarierkolben im Wägezimmer, damit sich die Glasoberfläche wieder mit dem Wasserdampfgehalt der Luft ins Gleichgewicht setzen konnte.

Nach der zweiten Wägungsreihe wurde der Wägelkolben zwecks Wiedergewinnung der nahezu 250 ccm Argon an der Töplerpumpe evakuiert, und dann wurden die Wägungen der ersten Wägungsreihe wiederholt. Wir wollten sehen, ob sich inzwischen irgend etwas geändert hatte.

Analysenbeispiel.

Red. Barometerstand	757.1 mm
Unterdruck des Gases	4.1 »
Druck des Gases	753.0 mm

Temperatur: 16.15°.

Im Wägelballon befinden sich also 247.6 ccm Argon von 16.15° und 753.0 mm Druck.

Das Gewicht dieses Gasinhalts wurde zu 0.4124 g gefunden. Hieraus berechnet sich in bekannter Weise die Dichte des Gases, bezogen auf 0 = 16. Nach dieser Analyse betrug sie 19.94.

Fünf weitere Analysen ergaben die Werte 19.93, 19.93, 19.94, 19.94 und 19.95; das Mittel aus allen sechs Analysen beträgt 19.94 in Übereinstimmung mit den in der Literatur enthaltenen Angaben über die Dichte des sogenannten Rohargons. Das reine, von den übrigen Edelgasen, insbesondere von deren Hauptbestandteil, dem leichteren Neon, befreite Argon hat, wie erwähnt, die etwas größere Dichte 19.95.

Die Brauchbarkeit der Analysenmethode wurde durch Dichtebestimmungen der Luft erprobt. Wir erhielten für das Gewicht des Liters bei 0° und 760 mm die Werte 1.293, 1.292, 1.293, 1.293 g, im Mittel also 1.2925 g. Die besten Bestimmungen der Literatur ergeben 1.2928 g als Litergewicht. Die Methode arbeitete also genügend genau.

Was nun die Stickstoffmenge angeht, die man bei dieser Dichtebestimmung eben noch bemerken kann, so läßt sich leicht zeigen, daß sie 0.1% beträgt.

Während die Dichte des reinen Rohargons 19.94 betragen soll, beträgt sie bei Gegenwart von 0.1% Stickstoff $\frac{99 \times 19.94 + 1 \times 14}{100} = 19.93$. Bei Gegenwart von 1% Stickstoff $\frac{99 \times 19.94 + 1 \times 14}{100} = 19.88$.

Als weitere Analysenmethoden zur Reinheitsbestimmung des Argon kommen noch die Durchfunktung mit O₂ über Kalilauge und die spektralanalytische Untersuchung in Betracht. Beide Methoden haben wir ebenfalls angewendet.

Wir haben zuerst reinen Sauerstoff in einem genau geeichten Eudiometer über Kalilauge gefunkt. Es fand dauernd eine geringfügige Volumabnahme statt, dadurch hervorgerufen, daß die Platinelektroden der Funkenstrecke verstäubten. Fügten wir zu einem Kubikzentimeter Sauerstoff, den wir vorher mehrere Stunden durchfunkt hatten, die anderthalbfache Menge Argon, so vermehrte sich die erwähnte geringfügige Volumabnahme pro Stunde derart, daß sich daraus ein Stickstoffgehalt des Argons von 0.3 % anstatt laut Dichtebestimmung von höchstens 0.1 % ergab. Diese Vermehrung der Volumabnahme erklären wir uns aus der vermehrten Verstäubung des Platins bei Gegenwart von Argon und dem dadurch erhöhten, durch Oxydation oder durch Okklusion verursachten Sauerstoffverbrauch. Geben doch Kohlschütter und Goldschmidt¹⁾ an, daß Platin in Argon mehr als zweieinhalbmal so stark verstäubt wird als in Sauerstoff. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes dürfen wir die Ergebnisse der Funkenanalyse als übereinstimmend mit der zweifellos genaueren Dichtebestimmung bezeichnen.

Spektralanalytisch ergab unser Rohargon in einer Röhre mit Außenbelegungen, in der also kein Stickstoff durch die sonst üblichen Aluminiumelektroden absorbiert werden konnte, sofort das Argonspektrum.

11. Zusammenfassung.

1. Es wurde eine neue Methode ausgearbeitet, welche sich zur Darstellung von Argon im größeren Maßstabe und unter relativ geringen Kosten eignet.

2. Das hierbei für Stickstoff und Sauerstoff gemeinschaftliche Absorptionsmittel ist ein feingepulvertes Gemisch von 90 % Calciumcarbid und 10 % Chlorcalcium.

3. Die Absorption geschieht bei etwa 800° in einem Eisengefäß.

4. Es wird ein homogen geschweißtes Eisengefäß beschrieben, das speziell für den Zweck konstruiert war.

5. Es wurde eine Zirkuliertorrichtung ausgebildet, welche gestattet, Gase unter beliebigen Unterdruck und bei absoluter Abdichtung gegen die Atmosphäre in einem Kreislauf automatisch zu bewegen.

6. Diese Einrichtung gestattete, innerhalb von zwei Tagen unter Aufwand von 7 kg Carbid 11 l Argon herzustellen.

7. Das Argon hatte laut Dichtebestimmung eine Dichte von 19.94, bezogen auf O = 16.

¹⁾ Ztschr. für Elektrochem. 14, 233, Tab. 9 [1908].