

Art der Indigosulfosäure	Lösungs-farbe in Wasser	Absorption des Lichtes in wäßriger Lösung	Ausfärbung
Indigocarmin	blau	Rot stark verschleiert, Orange und Gelb ausgelöscht	reinblau
<i>m</i> -Dichlortetra-sulfosäure	lunkelgrün	Rot verschleiert, im Gelb und Orange schwaches Band	grünstichiges Blau
<i>p</i> -Dichlorhexa-sulfosäure	grün	Verschleierung von Rot u. Gelb	grün
Tetrachlordisulfosäure	blaugrün	Gelb ausgelöscht, Rot stark verschleiert	bläustichiges Grün

Darmstadt, Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule.

**595. Franz Fischer und George Iliovici:
Über die Produkte der Lichtbogen- und Funken-Entladung
in flüssigem Argon.**

Erste Mitteilung: Versuche mit Cadmium.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1908.)

Schon mehrfach ist die Ansicht ausgesprochen worden, daß die Verbindungen des Argons, wenn sie sich überhaupt bilden, endothermischen Charakters sein dürften. Wir erinnern hier nur an die Erörterungen von Ramsay ¹⁾ und von Kohlschütter ²⁾.

Es ist denkbar, daß solche Verbindungen bei großer Energiezufuhr, z. B. also bei hoher Temperatur, sich bilden, aber während der Periode der Abkühlung wieder zerfallen, ganz ähnlich, wie dies von der Bildung von Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und Stickoxyd bekannt ist.

Der Umstand, daß es dem einen von uns in Gemeinschaft mit Braehmer ³⁾ und Marx ⁴⁾ gelungen ist, das bei hoher Temperatur entstehende Ozon durch Einführen von glühenden Nernststiften in flüssigen Sauerstoff infolge der plötzlichen Abkühlung innerhalb des verflüssigten

¹⁾ Chem. News **72**, 51 [1895] und Ztschr. f. physikal. Chem. **55**, 538 [1906].

²⁾ Ztschr. f. Elektrochem. **12**, 365, 869 [1906].

³⁾ Diese Berichte **39**, 940 [1906]. ⁴⁾ Diese Berichte **40**, 1111 [1907].

Gases zu konservieren, veranlaßte uns, diese Methode auch zum Studium der Verbindungsfähigkeit des Argons anzuwenden.

Hierzu kamen vor allem Versuche mit Lichtbogen- und Funkenentladungen zwischen Metallelektroden innerhalb des flüssigen Argons in Betracht, bezw. stille elektrische Durchladung von Gemischen aus Argon und Wasserstoff bei der Temperatur der lüssigen Luft. Derartige Versuche sind unseres Wissens bisher noch nicht angestellt worden.

Die Literatur über Versuche zur Darstellung von Argonverbindungen findet man z. B. in Gmelin-Krauts Handbuch der Chemie zusammengestellt.

Die jüngsten Bestrebungen auf diesem Gebiete sind durch die Versuche von Cooke ¹⁾, v. Wartenberg ²⁾ und vor allem von Kohlschütter ³⁾ gekennzeichnet.

1. Darstellung des Argons.

Zunächst haben wir uns eine Methode zur Darstellung von größeren Mengen Argon aus Luft mit Calciumcarbid als Absorptionsmittel ausgearbeitet ⁴⁾.

Die weitere Ausbildung der Methode hat der eine von uns in Gemeinschaft mit O. Ringe unternommen und bereits publiziert ⁵⁾. Wir können deshalb von der Beschreibung der Darstellung hier absehen. Die Dichte des benutzten Argons betrug nahezu 19.94, wenn die Dichte des Sauerstoffes = 16 gesetzt wird ⁶⁾.

2. Vorversuche mit Cadmium-Elektroden.

Der zuerst verwendete Apparat ist etwas komplizierter als der, den wir hier beschreiben wollen. Er gestattete die Wiedergewinnung sämtlichen Argons durch eine besondere Pumpvorrichtung. Er wird in der Dissertation des einen von uns beschrieben werden.

¹⁾ Ztschr. f. physikal. Chem. **55**, 537 [1906].

²⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. **56**, 334 [1908]. ³⁾ loc. cit.

⁴⁾ Diese Berichte **40**, 1110 [1907]. ⁵⁾ Diese Berichte **41**, 2017 [1908].

⁶⁾ In der Arbeit von Franz Fischer und O. Ringe (diese Berichte **41**, 2017 [1908]) muß es bei der Angabe der Argondichte ebenso heißen ($O_2 = 16$) statt ($O = 16$), worauf Hr. H. Erdmann den einen von uns brieflich aufmerksam gemacht hat. Auch folgen wir gern der Anregung des Hrn. H. Erdmann, darauf hinzuweisen, daß er schon vor uns Stickstoff und Sauerstoff mit einem gemeinschaftlichen Absorptionsmittel, mit dem bekannten Magnesium, entfernt hat. Nicht in der Verwendung eines gemeinschaftlichen Absorptionsmittels für Stickstoff und Sauerstoff, sondern in der Einführung des billigen Calciumcarbids und der exakten Durcharbeitung der Methode sehen wir das Neue.

In dem Apparat Fig. 1 ist *G* ein Gasometer mit Quecksilberschluß, *m* ein Manometer, *V* das Gefäß zur Vorverflüssigung, *R* das Reaktionsgefäß. Alle Hähne *a*, *b*, *c*, *d* waren mit schiefer Bohrung versehen und sorgfältig gefettet. Gummiverbindungen besaß der Apparat nicht, aber 2 Stellen *o* und *p*, wo die Ansatzstellen für Gasometer und Manometer mit Chatterton-Compound gedichtet waren.

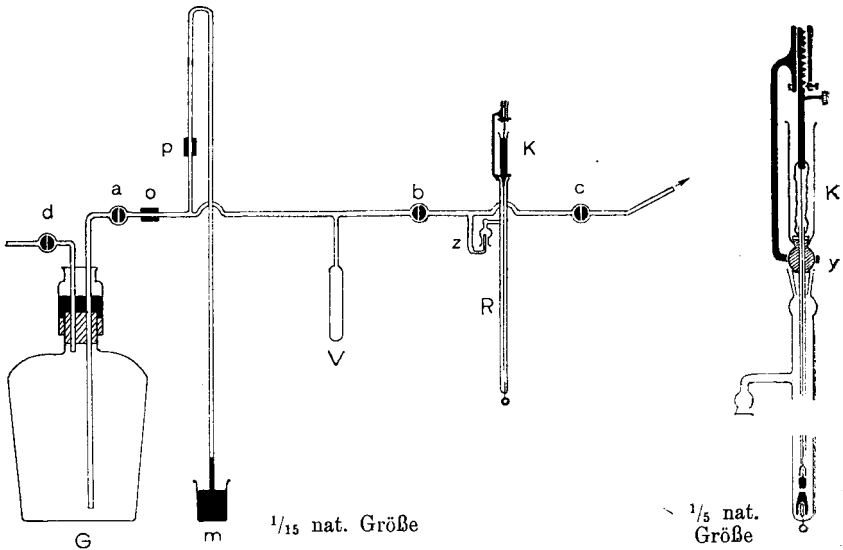


Fig. 1.

Bei den ersten Versuchen wurde ein Gasometer mit 5 l Inhalt, bei den späteren ein solcher mit 10 l verwendet.

Das Reaktionsgefäß *R* war mit Schliff auf den Arm *z* aufgesetzt. Oben endete es in einen Schliff, unten war ein Platindraht eingeschmolzen. In den Schliff wurde die aus der Skizze ersichtliche Anordnung mit beweglicher Elektrodenführung *K* eingesetzt. Die Beweglichkeit wurde durch ein Stück Capillarschlauch erzielt, der, wie aus der Zeichnung ersichtlich, von Quecksilber umgeben war.

Das Auf- und Niederstellen geschah mit einer Schraubvorrichtung.

Die untere Elektrode war ausgehöhlt und wurde über den federnden, umgebogenen Platindraht geschoben. Die obere Elektrode saß mit Reibung in einer Messinghülse, die auf einen Messingdraht aufgelötet war. Der Draht war in einem als Führung dienenden Glasrohr beweglich, sein oberes Ende war in die Zahnstange gelötet. Das Glasrohr war in die Einschnürung bei *V* mit Siegellack luftdicht eingekittet; sein oberes Ende war mit dem unteren Ende der Zahnstange durch das erwähnte Stück von elastischem Capillarschlauch verbunden.

3. Arbeitsweise.

Zuerst wurde bei geschlossenem Hahn *a* nach Öffnen der Hähne *b* und *c* und Einsetzen der Vorrichtung *K* in das Reaktionsgefäß *R* der ganze Apparat mit der Wasserstrahlpumpe und dann mit einer automatischen Quecksilberpumpe evakuiert.

Vorher waren natürlich die betreffenden Elektroden, zunächst also Cadmium-Elektroden, eingesetzt worden. Dann wurde der Hahn *b* geschlossen und *a* geöffnet. Ueber *V* wurde ein durchsichtiges Weinhold'sches Gefäß mit frisch hergestellter flüssiger Luft geschoben, worauf die Kondensation von Argon zunächst als Flüssigkeit und schließlich in fester Form begann.

Sobald die Kondensation aufhörte — die Grenze war durch die Temperatur der flüssigen Luft gegeben und wurde am Manometer erkannt —, wurde Wasserstoff in feinverteilter Form nach dem Vorgange von Stock¹⁾ in die flüssige Luft eingeblasen, um deren Verdampfung zu beschleunigen.

Hierbei kondensierte sich infolge der Temperaturniedrigung noch mehr Argon, schließlich waren $\frac{2}{3}$ des Gasometerinhalts in *V* verdichtet.

Dann wurde *a* geschlossen, über *R* ein 30 cm langes, durchsichtiges Weinhold'sches Gefäß mit flüssiger Luft geschoben, während ununterbrochen weiter gepumpt wurde.

Erst nachdem das Gefäß *R* die Temperatur der flüssigen Luft angenommen hatte (Vorsichtsmaßregel), wurde *c* geschlossen und *b* geöffnet. Das Gefäß mit flüssiger Luft bei *V* wurde gesenkt, derart, daß das Argon möglichst bei Atmosphärendruck nach *R* destillierte. Auf diese Weise gelang es, das Argon in *R* als Flüssigkeit anzusammeln.

Bei geringerem Druck schlägt sich das Argon in *R* in fester Form nieder und macht es dann unmöglich, den Lichtbogen durch Bewegen der oberen Elektrode einzuleiten, weil die Elektrode anfriert. Das Arbeiten mit flüssigem Argon wird überhaupt durch den Umstand erschwert, daß es bei 760 mm Druck bei -186.9° siedet und bei einer nur 2.7° tieferen Temperatur, bei -189.6° , schon wieder gefriert²⁾. Bei geringerem als Atmosphärendruck ist der flüssige Zustand auf ein noch kleineres Temperaturintervall beschränkt; unterhalb 500 mm Druck gibt es kein flüssiges Argon mehr.

Sobald eine genügende Menge Argon, ca. 5—6 ccm, sich verflüssigt hatte, wurde der Versuch sofort begonnen, anderenfalls erstarrt das Argon und muß erst wieder nach *V* und dann wieder nach *R* destilliert werden. Sobald aber der Lichtbogen in Tätigkeit getreten ist, bleibt das Argon infolge der zugeführten Wärme flüssig, wenn man durch eine recht hohe Flüssigkeitssäule der von außen kühlenden flüssigen Luft für eine innen ausreichende Kühlung sorgt.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3393 [1906].

²⁾ Die Daten beziehen sich auf sogen. Roh-Argon und stammen von Olszewski.

4. Funkenentladung.

Zur Benutzung des Cadmiums als Elektrode hatte uns die Untersuchung von Kohlschütter und Müller¹⁾ veranlaßt, welche bei der Zerstäubung von Cadmium in verschiedenen Gasen eine abnorm große Zerstäubung in Argon gefunden hatten.

Wir bedienten uns eines großen Induktoriums von Kaiser & Schmidt von 28 cm Spulenlänge, 13 cm Spulendurchmesser und einer Funkenschlagweite von 10 cm.

Als Primärstromquelle dienten 2 Akkumulatoren. Wir haben Versuche gemacht mit und ohne Parallelschaltung einer Leydener Flasche. Der Flaschenfunke in flüssigem Argon war hellleuchtend und bläulich weiß. Wir erhielten geringe Mengen (weniger als 0.1 mg) einer gelblichen Substanz. Bevor wir sie fassen konnten, zersprang uns beide Male durch die Stoßwirkung des Flaschenfunkens das Reaktionsgefäß und das flüssige Argon war damit verloren.

Wir haben deshalb von der Verwendung einer Leydener Flasche abgesehen und die künftigen Versuche mit geringerem Elektrodenabstand (ca. 1 mm) gemacht.

Der Funke war hierbei teils grün (Cadmium-Dampf), teils purpurrot (Argon) gefärbt.

Das flüssige Argon färbte sich nach 5 Minuten gelbbraun, trübte sich dann, und schließlich schied sich eine geringe Menge einer olivfarbenen Substanz aus, die sich sehr langsam vermehrte. In 3 Stunden erhielten wir so, wie wir nachträglich feststellten, 3.3 mg dieses Körpers.

In zwei weiteren Versuchen mit diesem Induktorium erhielten wir 1 bzw. 2.2 mg Substanz von gleichem Aussehen.

Mit einem größeren Induktorium der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft mit Turbinenunterbrecher erhielten wir keine anderen Resultate.

5. Lichtbogen.

Die Untersuchung der Substanzen beschreiben wir später, wir wollen zunächst die Versuche mit Lichtbogen besprechen.

Wir verwendeten Gleichstrom von 220 V bei einem Vorschaltwiderstand von 500 Ohm. Die Stromstärke betrug, während der Lichtbogen brannte, zwischen 0.43 und 0.40 Ampere.

Die Farbe des Bogens war unten an der Kathode vorwiegend grün, in der Nähe der Anode purpurrot.

Der Bogen brannte äußerst unruhig, sein Fußpunkt bewegte sich auf der ganzen Kathode hin und her, so daß nach Schluß des Versuches die ganze Kathodenoberfläche, nicht nur die Kathodenspitze, einheitlich abgefressen war, sie war matt und silberweiß. Die Anodenoberfläche war un-

¹⁾ Ztschr. f. Elektrochemie **12**, 20, 365—384 [1906].

verändert. Der Lichtbogen zeigte anfangs große Neigung zum Erlöschen, schließlich brannte er dauernd; wir glauben, daß im flüssigen Argon suspendierter Metallstaub ihn dann immer wieder gezündet hat.

Später haben wir die Führung der oberen Elektrode derart verbessert, daß der Bogen von vornherein ruhig brannte.

Sofort nach Bildung des Lichtbogens färbte sich das flüssige Argon schwarzbraun, dann klärte es sich, und es schied sich ein schwarzes voluminöses Pulver aus, das sich Abschluß des Versuches zu Boden setzte. Das überstehende Argon war wieder farblos.

Wir haben zwei Versuche gemacht und das erste Mal in 25 Minuten 2.3 mg, das andere Mal in 140 Minuten 22.7 mg bekommen. Die erste Substanz war grauschwarz, die zweite schwarz.

6. Untersuchung der Substanzen.

Zuerst müssen wir angeben, in welcher Weise die Versuche abgeschlossen wurden.

Nach Verlöschen des Funkens bzw. des Lichtbogens wurde der Hahn *a* geöffnet, das Argon in *R* siedete auf und erstarrte dann, da im Gasometer nur ein Druck von $\frac{1}{3}$ Atmosphäre war. Das Weinholdsche Gefäß bei *R* wurde dann gesenkt. Das Argon verdampfte in ca. 10 Minuten. Kurz bevor alles verdampft war, schmolz es, der Rest siedete dann annähernd bei Atmosphärendruck schnell ab.

Die ganze Apparatur zwischen *c* und *d* war jetzt mit Argon von etwa Atmosphärendruck gefüllt. Wir schlossen nun *a*, schoben über *V* flüssige Luft, bliesen Wasserstoff durch, der Druck sank bis $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ Atmosphäre, je nach der Güte der flüssigen Luft. Dann wurde *b* geschlossen, die flüssige Luft von *V* entfernt und *a* geöffnet. Das in *V* kondensierte Argon verdampfte nun durch *a*.

Durch diese Arbeitsweise gelang es, $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$ des gasförmigen Argon-Inhaltes von *R* wieder zu gewinnen, den Rest gaben wir verloren. Wir ließen nämlich von der Quecksilberpumpe her durch *c* in *R* Luft einströmen und nahmen dann das Reaktionsgefäß vom Arm *z* ab.

Das Argon war also vor Abnehmen des Reaktionsgefäßes nicht quantitativ von der Substanz in *R* abgepumpt worden. Wir erwähnen dies, weil wir nachher bei der Spektraluntersuchung der Substanz Argonlinien fanden.

Die Untersuchung der Substanzen gliedert sich in eine mikroskopische, qualitativ-chemische und spektral-analytische.

a) Bei 80-facher Vergrößerung durch ein Binokularmikroskop von Zeiß bei auffallendem Licht erschien die durch Funken hergestellte Substanz einheitlich gelbgrün zu erdigen Klümpchen geballt, sie schien kein metallisches Cadmium zu enthalten.

Von den Substanzen, die mit Lichtbogen hergestellt waren, erschien die grauschwarze Substanz graugelb, nicht einheitlich, sondern mit äußerst feinen

Metallkügelchen vermengt. Die schwarze Lichtbogen-Substanz erschien vorwiegend metallisch mit vielen erdfarbenen Stellen.

b) Alle Substanzen sind in Wasser unlöslich und gehen beim Glühen in Luft in braunes Cadmiumoxyd über.

Sie lösen sich in verdünnter Salzsäure in der Kälte unter Gasentwicklung, und zwar liefern die Substanzen vom Lichtbogen mehr Gas als die vom Funken. In Phosphorsäure lösen sie sich ebenfalls, desgleichen in Essigsäure. In letzterer bleibt aber bei der Lichtbogensubstanz ein brauner Rückstand, der sich in Salzsäure löst.

Schwefelwasserstoff fällt aus den Lösungen gelbes Cadmiumsulfid.

Das Filtrat wurde alkalisch gemacht und mit Nessler'schem Reagens auf Ammoniak geprüft und zwar mit positivem Erfolg. — Die Substanzen enthalten also Nitride¹⁾ des Cadmiums. Ein Kontrollversuch mit dem zu den Elektroden verwendeten Material ergab keine Reaktion mit Nessler'schem Reagens.

c) Die spektroskopische Untersuchung wurde in folgender Weise ausgeführt:

Die Substanzen wurden in ein schwer schmelzbares Röhrchen gebracht und mittels Schliff an die Quecksilberpumpe angesetzt. Es wurde vollkommenes Vakuum hergestellt, die Kontrolle geschah mit einem McLeod-Manometer; andererseits gestattete ein ebenfalls an die Pumpe angesetztes Spektralrohr mit Aluminium-Elektroden die Druckänderung zu verfolgen. Nachdem über Nacht das Vakuum sich nicht verschlechtert hatte, wurde das dauernd an der Pumpe befindliche Substanzröhrchen in einem Schwefelsäure-Bade langsam bis auf 200° erhitzt, es wurde keine merkbare Gasmenge abgegeben. Beim Glühen aber fand schwache Gasabgabe statt, das Spektrum wies vorwiegend die Linien von Quecksilber, Cadmium, Wasserstoff und Stickstoff auf, auch einige Argonlinien haben wir gemessen.

Bei der Lichtbogen-Substanz entstand durch Sublimation ein starker Cadmiumspiegel, dessen Auftreten mit der starken H₂-Entwicklung der Substanz mit Salzsäure, also mit dem hohen Metallgehalt zusammenhängt.

Bei einem anderen Versuch haben wir die Substanz im Vakuum auf konz. Phosphorsäure (D = 1.653), die wir noch vorher mit Phosphorsäureanhydrid gemischt hatten, fallen lassen. Die Substanz löste sich unter Gasentwicklung auf.

Das Spektrum gab vorwiegend die Linien von Wasserstoff, Quecksilber und Argon, von letzterem hauptsächlich im Grün. Dagegen war Stickstoff wenig sichtbar.

¹⁾ betr. Nitridbildungen im Lichtbogen in gasförmigem Stickstoff; vergl. Arons, Ann. d. Physik [4] 1, 700 (1900). Nachgewiesen hat Arons nur Aluminium- und Magnesium-Nitrid. Vergl. S. 704 Abschnitt 6.

7. Herkunft des Stickstoffs.

Wir erinnern, daß wir nur außerordentlich kleine Substanzmengen erhielten, so daß prozentisch ganz geringe Spuren von Luft in den 5 ccm flüssigem Argon genügten, um Nitrid und Oxyd zu liefern. Diese Mengen werden aber bei der Dichtebestimmung nicht fühlbar.

Es sei hinzugefügt, daß wir nach den ersten Versuchen mit Cadmium das ursprünglich mit Carbid hergestellte Argon zwecks intensiverer Reinigung über glühendes metallisches Calcium haben zirkulieren lassen. Die hiernach vorgenommenen Dichtebestimmungen ergaben statt des Wertes 19.94 von Rayleigh und Ramsay (Sauerstoff = 16 gesetzt) zweimal den Wert 19.939, also rd. 19.94.

Die späteren Versuche lieferten aber trotzdem wieder Spuren von Nitrid und Oxyd neben metallischem Cadmium, so daß wir annehmen müssen, daß uns dauernd minimale Spuren von Luft in die Apparatur gelangt sind.

8. Verhalten von Spektralröhren.

Um bei der spektralen Untersuchung durch Gase nicht getäuscht zu werden, welche die Aluminium-Elektroden abgeben, haben wir die ganz neuen Spektralröhren erst einige Stunden auf etwa 150° erhitzt und unter dauerndem Pumpen durchladen. Schließlich erkannte man mit dem Spektroskop nur noch schwach einige Quecksilberlinien.

Die so vorbereiteten Röhren zeigten nun folgende Eigenschaft:

Sie verschluckten unter Selbstvakuierung die beim Glühen der Cadmiumsubstanz entwickelten Gase und zeigten, während sie anfänglich »weich« erschienen, binnen kurzem unter gleichzeitigem »Hartwerden« statt des Stickstoffspektrums nur noch die Linien von Quecksilber, Argon und Wasserstoff.

Der spektrale Nachweis des Argons in den beim Glühen der Substanz ausgetriebenen Gasen beweist für das Vorhandensein einer Argonverbindung nichts. Er beweist nur, daß den Gasen Argon in Spuren beigemischt war. Denn aus dem Hartwerden der Röhren sieht man, daß der Gasinhalt verbraucht wurde — dabei verschwand das Stickstoffspektrum —, schließlich ging kaum mehr eine Entladung durch, und das Glas fluorescierte stark. Letzteres zeigt, daß nur außerordentlich wenig Gas, aber teilweise Argon, zurückgeblieben sein kann. Diese Spuren von Argon können sehr wohl lediglich von der Substanz adsorbiert und auch im Vakuum noch festgehalten worden sein.

Spektralröhren mit Aluminium-Elektroden sind also hier für zuverlässiges Arbeiten unbrauchbar; behandelt man sie, wie erwähnt, vor, dann verschlucken sie Gas, behandelt man sie nicht vor, dann gibt das Aluminium Gas ab.

Wir werden deshalb bei unseren weiteren Versuchen zu elektrodenlosen Röhren mit Außenbelegung übergehen und in Kürze darüber berichten.

9. Zusammenfassung.

1) Es wurde eine Versuchsanordnung geschaffen, welche gestattet, bei Luftabschluß Funken- und Lichtbögen zwischen Metallelektroden in flüssigem Argon zu erzeugen und die entstandenen Produkte zu isolieren.

2) Als neu und sicher wurde nachgewiesen die Bildung von Stickstoffcadmium.

3) Der Stickstoff des Cadmiumnitrids liefert mit Säuren Ammoniumsalze, beim Glühen im Vakuum entweicht er als N_2 .

4) Die Gase, die durch Glühen im Vakuum erhalten sind, liefern in Aluminium-Elektrodenröhren erst das Stickstoff-, später nach Selbstvakuumierung das Argonspektrum. Argonlinien wurden sofort erhalten, wenn die Substanz unter chemischer Bindung des Stickstoffs mit Phosphorsäure aufgeschlossen wurde.

5) Das Verhalten der Spektralröhren mit Aluminium-Elektroden erschwert eine Entscheidung über die Herkunft des Argons.

6) Wir nehmen vorerst an, daß das Argon nur adsorbiert war, und werden die Versuche mit verbesserten Apparaten und elektrodenlosen Spektralröhren fortsetzen.

Berlin, im Juli 1908.

596. Arnold Reissert: Über einige Oxime der *o*-Nitrotoluolreihe und ihre Umwandlungen.

(Eingegangen am 24. Oktober 1908.)

Durch die Arbeiten von V. Meyer und seinen Schülern¹⁾ ist es bekannt geworden, daß gewisse Oxime der aromatischen Reihe mit bemerkenswerter Leichtigkeit in Säurenitrile übergehen.

So erhält man beim Kochen des Oxims der *o*-Brombenzoylameisensäure mit starker Natronlauge nach Russanow Salicylsäure, deren Entstehung wahrscheinlich auf die intermediäre Bildung von Salicylsäurenitril zurückzuführen ist. Dieses Nitril bildet sich tatsächlich, wenn man das Oxim der *o*-Nitrobenzoylameisensäure mit Soda kocht. In beiden Fällen wird also der orthoständige Substituent (Brom bzw. Nitro) durch die Hydroxylgruppe ersetzt.

¹⁾ Russanow, diese Berichte **25**, 3297 [1892]; V. Meyer, diese Berichte **26**, 1250 [1893].