

693. Franz Fischer und George Iliovici: Über die Produkte der Lichtbogen- und Funkenentladung in flüssigem Argon bezw. Stickstoff.

Zweite Mitteilung: Versuche mit Wasserstoff, Titan, Zinn, Blei, Antimon und Wismut.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Dezember 1908.)

1. Spektraler Nachweis des Argons neben Stickstoff.

Wir haben in der vorigen Mitteilung¹⁾ das Auftreten der Argon-Linien im Spektrum bemerkt, unter Umständen, wo zweifellos N_2 zugegen war. In dem Buche von Travers (Experimentelle Untersuchung von Gasen, deutsche Ausgabe 1905, S. 55³) ist angegeben, daß Spuren von N_2 das Ar-Spektrum zum Verschwinden bringen, daß es jedoch wieder auftritt, wenn man den Druck erniedrigt und eine Leydener Flasche einschaltet.

Da wir die Absorption von N_2 und von O_2 durch das Metall der Elektrode verhindern wollten, haben wir nunmehr elektrodenlose Röhren mit Außenbelegungen verwendet.

Für diese Röhren haben wir zunächst festgestellt, wieviel Luft dem Ar beigemischt werden darf, bis seine charakteristischen Linienpaare im Rot außerhalb der H_2 -Linie verschwinden.

Eine elektrodenlose Röhre wurde durch Anschmelzen mit der Luftpumpe verbunden, ausgepumpt und dann mit Argon²⁾ bei 0.5 mm Druck gefüllt. Sie gab das Argon-Spektrum. Nun wurden wachsende Mengen von Luft eingelassen.

Bei 3.9 % Luft waren die roten Ar-Linien noch zu sehen, bei 5 % Luft erschien das Spektrum verwaschen, bei 8 % Luft war das Luft-Spektrum zu sehen.

Der rote Teil des Argon-Spektrums tritt also bei etwa 4 % Luftzusatz zurück.

Wir haben nun den Versuch noch einmal umgekehrt angestellt.

Die Röhre wurde mit Luft gefüllt bei 0.09 mm Druck und Ar zuströmen gelassen. Das Luft-Spektrum verschwand allmählich, bei 5 % Luft hatte sich das Bandenspektrum in ein Linienspektrum verwandelt. Die roten Argonlinien waren aber kaum sichtbar. Wir ließen noch mehr Argon zuströmen, so daß nur noch 3.8 % Luft in dem Gasgemisch sich befanden. Jetzt traten auch die roten Argonlinien auf.

¹⁾ Diese Berichte **41**, 3802 [1908].

²⁾ Neue Dichtebestimmungen des inzwischen erneut über Calcium geleiteten Argons ergaben den Wert 19.94, wenn die Dichte des Sauerstoffs = 16 gesetzt wird.

Der Gesamtdruck betrug hierbei 2.34 mm Hg, der Partialdruck der Luft 0.09 mm Hg, also der Gehalt des Gases an Luft 3.8 Vol-Proz.

Zur Kontrolle ließen wir wieder Luft zuströmen, bis der Luftgehalt auf 4.2 Vol-Proz. gestiegen war. Das Argon-Spektrum wurde wieder verdeckt durch das der Luft.

Wenn unsere Röhre das Luft-Spektrum zeigt, so sind demnach sicher 4 Vol.-Proz. Luft im Argon enthalten.

Ramsay und Collie¹⁾ haben festgestellt, daß unter den gewöhnlichen Bedingungen sämtliche Argonlinien völlig verschwinden, wenn neben dem Argon 63 % Stickstoff vorhanden sind. Andererseits haben Warburg und Lilienfeld²⁾ eine Versuchsanordnung beschrieben, welche gestattet, das eine Prozent Argon in der Luft noch direkt spektralanalytisch nachzuweisen.

2. Röhrenformen und Vergleichsröhren.

Die elektrodlosen Röhren haben nur einen Nachteil, daß sie weniger Strom durchlassen, als die Röhren mit Innen-Elektroden. Wir haben einige Formen von elektrodlosen Röhren für größere Stromdurchlässigkeit ausprobiert. Sie sind in Fig. 2 abgebildet.

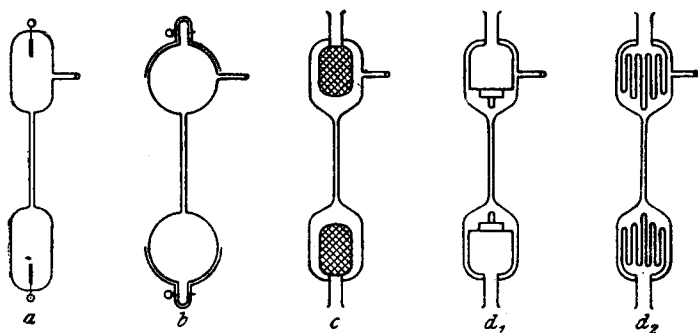


Fig. 2 ($\frac{1}{6}$ nat. Größe).

Die Röhre *a* ist eine gewöhnliche Plücker'sche Röhre mit Aluminiumelektroden, *b* ist die meist von uns verwendete Form mit Außenbelegung, die Röhre *c* hat eine vergrößerte Außenbelegung, die Röhre *d* schließlich hat eine besonders stark entwickelte Oberfläche der Außenbelegung dadurch, daß sie in ihrem Innern drei konzentrische Hohlzylinder aus Glas besitzt, welche von außen her ebenso wie die innere Außenbelegung der Röhre *c* mit fein verteiltem Metall gefüllt werden können. Noch besser ist es, im Innern dieser Hohlzylinder einen Silberspiegel zu erzeugen und dann die hohlen Räume mit Kupferpulver auszufüllen. Fig. *d* gibt die Außenansicht des zweiten Querschnitts.

¹⁾ Proc. Roy. Soc. **39**, 257 [1896].

²⁾ Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Berlin **1904**, 1196; ferner Lilienfeld, Wied. Ann. [4] **16**, 931 [1905].

Um nun für die spektralanalytische Untersuchung der Gase Vergleichsröhren zu haben, wurden 3 Röhren von der Form *b* erst sorgfältig evakuiert und dann mit Argon von verschiedenem Druck gefüllt.

Vergleichsröhre Nr. 1 hat 3 mm Druck, Nr. 2 0.3 mm und Nr. 3. 0.03 mm.

In Röhre 3 sieht man die roten Argonlinien nur noch schwach. Röhre 1 gibt das sogenannte rote Argon-Spektrum, Röhre 3 das blaue und Röhren 2 eine Zwischenstufe zwischen dem blauen und roten Spektrum.

Das zur Füllung der Röhren verwendete Argon hatte die Dichte 19.94, wenn die Dichte für O₂ willkürlich gleich 16 gesetzt wird.

Im roten Teile des Argon-Spektrums haben wir bei den höheren Gasdrucken noch einige relativ starke rote Linien von uns unbekannter Provenienz beobachtet. Sie sind in Tabelle 1 eingetragen und haben Wellenlängen zwischen 7600 und 7100 $\mu\mu$. Die übrigen starken Linien stimmen mit den bei Travers¹⁾ verzeichneten Argonlinien überein.

Alle in unserer Tabelle verzeichneten roten Linien sind bei 0.03 mm Gasdruck in unseren Röhren und bei unserer Anordnung nicht mehr zu sehen; es tritt dann allmählich das sogenannte blaue Spektrum auf.

Tabelle 1.

Farbe	Intensität Rohr m. Druck			λ	Entspricht nach Travers
	3 mm	0.3 mm	0.03 mm		
rot	2	—	—	ca. 7600	—
»	4	4	—	7465	—
»	2	2	—	7380	—
»	1	—	—	7235	—
»	1	—	—	7130	—
»	8	8	—	7057	Ar _{rot}
»	10	10	—	6965	Ar _{rot}
»	2	2	—	6868	—
»	2	2	—	6753	Ar _{rot}
»	2	2	—	6682	Ar _{rot}
»	20	20	10	6562	H₂
orange	2	2	—	6415	Ar _{rot}
»	—	1	—	6383	—
»	—	1	—	6305	—
»	4	4	—	6213	Ar _{rot}
»	3	3	—	6173	Ar _{rot}
»	—	2	—	6143	—

3. Stille elektrische Durchladung eines Argon-Wasserstoff-Gemisches bei der Temperatur der flüssigen Luft.

Bevor wir die Versuche mit dem Lichtbogen in flüssigem Argon wieder aufnahmen, untersuchten wir das Verhalten eines Gemisches von Ar und H₂ bei der stillen elektrischen Entladung und der Temperatur der flüssigen Luft. Als Durchladungsgefäß diente ein doppelwandiges Glasgefäß in Form eines Hohlzylinders. Der Hohlraum war mit dem Gas gefüllt. Außen und innen hatte der Hohlzylinder eine Stanniolbelegung. Alles Übrige ersieht man aus der Fig. 3 auf S. 4452.

¹⁾ Travers, Experimentelle Untersuchung von Gasen, 1905, deutsche Ausgabe, S. 353.

Vorversuch mit Argon.

Das sorgfältig evakuierte Gefäß wurde erst mit reinem Argon gefüllt, der Druck betrug bei 19.5° 554 mm Quecksilber. Nach dem Eintauchen in flüssige Luft ging der Druck zurück auf 379 mm Quecksilber. Ein großes Induktorium mit rotierendem Quecksilber-Unterbrecher wurde benutzt. Während der Durchladung betrug der Druck infolge der etwas erhöhten Temperatur 384 mm Quecksilber.

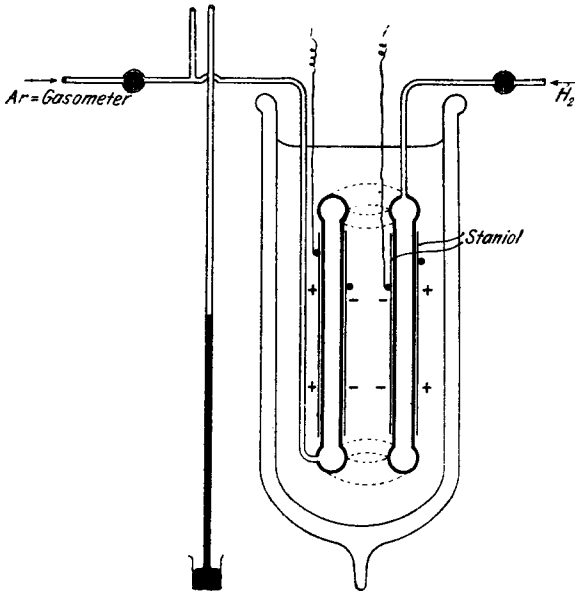


Fig. 3 ($\frac{1}{4}$ nat. Größe).

Nach einer Durchladung von 1 Stunde und 5 Minuten wurde der Strom abgestellt und der Druck von neuem gemessen, nachdem wieder flüssige Luft nachgefüllt war. Er betrug wieder 379 mm Quecksilber.

Eine dauernde, wesentliche Druckänderung durch etwaige Modifikationsänderung des Argons tritt also nicht auf.

Vorversuch mit H_2 .

In analoger Weise wurde in das vorher evakuierte Durchladungsgefäß H_2 eingefüllt bis zu einem Druck von 753 mm bei der Temperatur der flüssigen Luft. Während der Entladung lasen wir 755 mm ab, beim Abstellen nach 10 Minuten 752.5 mm.

Auch bei H_2 tritt bei der Durchladung in flüssiger Luft keine nennenswerte Kontraktion ein.

Versuch mit $H_2 + Ar$.

Mit der Pumpe saugten wir einen Teil des Wasserstoff ab, bis der Druck auf 550 mm bei der Temperatur der flüssigen Luft gesunken war. Nun-

mehr ließen wir Argon einströmen, bis der Druck 573 mm Quecksilber erreicht hatte. Damit waren 4.2 Vol.-Proz. Argon eingefüllt. Nach 1 Stunde 30 Minuten war der Druck noch unverändert, und zwar während der Durchladung 575 mm Quecksilber, nach Abstellen 573 mm Quecksilber.

Ein Gemisch von Argon und Wasserstoff scheint demnach durch die Entladung ebenfalls keine Änderung der Molekülzahl zu erleiden.

Wir haben auf weitere Versuche in dieser Richtung verzichtet, einerseits, weil wir auch nicht eine Spur einer Volumänderung bemerkten, und andererseits, weil aus der Stellung der edlen Gase im periodischen System in der 8. bzw. 0. Vertikalreihe auf die Valenz Null des Argons gegen Wasserstoff geschlossen werden darf.

4. Versuche mit Ti, Sn, Pb, Sb und Bi.

Nach dem negativen Ergebnis des Versuches mit Wasserstoff und dem ebenfalls negativen Ergebnis des Versuches mit Cadmium haben wir Versuche angestellt mit Elementen aus der 4. Vertikalreihe des periodischen Systems. Folgende Arbeitshypothese leitete uns dabei:

Das einzige Mineral, welches beim Aufschließen vorwiegend Argon abgibt¹⁾, ist der Malakon, ein Zirconsilicat. Sowohl das Zirkon, als das Silicium gehören der 4. Gruppe des periodischen Systems an.

In der 4. Gruppe des periodischen Systems steht ferner das Blei, von dem angenommen wird, daß es ein unter Abgabe von He entstandenes Abbauprodukt des Radiums darstellt. Ferner steht in dieser Gruppe das Thorium, von dem man radioaktive Abbauprodukte kennt, welche He abspalten.

Mag man nun über die Stichhaltigkeit dieser Ideen denken, was man will, jedenfalls veranlaßten sie uns, die Versuche, die auf alle Elemente ausgedehnt werden sollen, mit der 4. Gruppe zu beginnen.

a) Versuch mit Ti.

Zwei geeignet geformte Stücke von metallischem Titan wurden als Elektroden in den Apparat, der in unserer ersten Mitteilung beschrieben ist, eingesetzt, und dann wurde in der gleichen Weise wie früher verfahren.

Der Lichtbogen zeigte verschiedene Farben: in seinem unteren Teile war er gelb, in der Mitte indigo und oben rosenrot. Aber ganz im Gegensatz zum Cadmium entstand in 50 Minuten keine Spur einer Zerstäubung, nur kleine Teilchen des spröden Titans waren abgebröckelt.

¹⁾ Dies ist neuerdings wieder sehr zweifelhaft geworden.

Es war offenbar keine nennenswerte Menge Titandampf entstanden. Dies stimmt mit den Versuchen von Moissan¹⁾ überein, der gezeigt hat, daß das Titan eines der am schwersten flüchtigen Elemente ist und erst bei der allergrößten Hitze des elektrischen Ofens verdampft.

Die Einwirkung von glühendem Titan auf Argon hat Moissan²⁾ neben der Einwirkung anderer gegen Stickstoff sehr aktiver Elemente; wie Ur, B, Li untersucht, aber mit negativem Erfolge. Bei unserer Methode wurde ebenfalls keine Einwirkung erzielt, und es konnte wohl auch keine erzielt werden, weil wir keinen Titandampf gehabt haben.

b) Versuche mit Sn.

Zinn ist bekannt dafür, daß es, obwohl sein Schmelzpunkt sehr niedrig, nämlich bei 232° liegt, einen außerordentlich hohen Siedepunkt hat. Kahlbaum³⁾ konnte z. B. Zinn im Gegensatz zu anderen Metallen bei 1430° nur spurenweise im höchsten Vakuum destillieren. v. Wartenberg⁴⁾ hat gezeigt, daß Zinn bei 2200° bei Atmosphärendruck noch nicht siedet. Es geht hieraus hervor, daß das Zinn bis 1500° keinen nennenswerten Dampfdruck hat, daß man also im Lichtbogen und in seiner Umgebung immer Zinndampf von hoher Temperatur annehmen muß. Beim Cadmium hingegen hat man sicherlich in der Umgebung des Lichtbogens große Mengen Cadmiumdampf von niederer Temperatur, da das Cadmium sehr flüchtig ist, z. B. weit unter seinem Schmelzpunkt (232°) im Vakuum bei 165°⁵⁾ schon sublimiert.

Die Schwerflüchtigkeit des Zinns war für uns wertvoll, weil wir annahmen, daß, wenn überhaupt Reaktion zwischen Zinndampf und Argon eintritt, daß sie dann erst bei hoher Temperatur stattfindet. Auf diese Weise erhofften wir durch die plötzliche Abkühlung vorwiegend Verbindung und nur wenig Metall zu erhalten.

Der Versuch selbst wurde in genau derselben Weise wie beim Cadmium angestellt. Der Lichtbogen wurde im flüssigen Argon entzündet. Er war oben an der Anode vorwiegend carminrot, in der Nähe der Kathode violett. Die Glaswandungen fluorescierten blaugrün. Es entstand sofort eine schwarzbraune, bei größeren Mengen schwarze, äußerst fein verteilte Substanz, die sich fortdauernd vermehrte. Der Lichtbogen, der anfangs öfter erlosch, brannte bald dauernd, schließlich mußte er sogar von Zeit zu Zeit unterbrochen werden, da die zur Kühlung dienende flüssige Luft ihre Zusammensetzung und ihre Temperatur zufolge des andauernden Absiedens änderte und

¹⁾ Compt. rend. **142**, 673—677 [1906].

²⁾ Compt. rend. **120**, 966 [1895].

³⁾ Phys. Ztschr. **1**, 63 [1899]; Ztschr. für anorg. Chem. **29**, 182 [1902].

⁴⁾ Ztschr. für anorg. Chem. **56**, 330 [1908].

⁵⁾ Krafft und Bergfeld, diese Berichte **38**, 255 [1905].

schließlich nicht mehr viel kälter war, als Argon bei seinem Siedepunkt unter Atmosphärendruck.

Der Versuch dauerte 50 Minuten, und wir erhielten 75 mg eines staubfeinen, schwarzen Pulvers, das zu unserer großen Überraschung mit konzentrierter Salpetersäure nicht reagierte.

Auf das übrige Verhalten der schwarzen Substanz kommen wir später zurück.

c) Versuch mit Pb:

Bei einem Versuch mit Funkenentladung in flüssigem Argon erhielten wir in 30 Minuten nur Spuren (ca. 0.1 mg) eines grauweißen, staubförmigen Pulvers.

Infolge der geringen Ausbeute gingen wir auch hier gleich zum Lichtbogen über. Bei diesem neuen Versuche brannte der Lichtbogen an der Anode wiederum rot, in der Nähe der Kathode blau, und wir erhielten in 30 Minuten 160 mg einer bläulich-schwarzen Substanz.

d) Versuch mit Sb:

Aus der 5. Gruppe des periodischen Systems stellten wir Versuche mit Sb und Bi an.

Die Antimonkathode lieferte einen Lichtbogen, der an der Anode wiederum carminrot, an der Kathode aber hellviolett war. In 40 Minuten bekamen wir 90 mg einer schwarzen Substanz.

e) Versuch mit Bi:

Bi lieferte in flüssigem Argon einen wunderbar indigofarbigen Lichtbogen, der aber wiederum in der Nähe der Anode carminrot gefärbt war.

Die Anode erschien oberflächlich und an der Spitze etwas angeschmolzen, dies hängt wohl damit zusammen, daß Bi das schlechteste Wärmeleitungsvermögen von den bisher untersuchten Metallen hat. In 40 Minuten lieferte uns der Versuch 150 mg einer schwarzen Substanz.

Bei allen diesen Metallen, abgesehen von Ti, war die Kathode infolge der Zerstäubung angegriffen und zwar an der ganzen Oberfläche ziemlich gleichförmig, wie durch ein Sandstrahlgebläse mattiert. Die Anode war nicht verändert.

5. Nachweis der Nitridbildung.

Die Versuche mit Sn, Pb, Sb und Bi haben wir in etwas anderer Weise beendet als die Versuche mit Cd. Nach dem Absieden des Argons wurde, um spätere Täuschungen durch absorbiertes Argon

auszuschließen, das Reaktionsgefäß *R* mit der Hg-Luftpumpe erst vollständig bei Zimmertemperatur evakuiert. Dann erst ließen wir Luft einströmen und öffneten das Gefäß. Die Substanzen wurden nun in ähnlicher Weise wie beim Cd im Vakuum erhitzt. Statt eines schwer schmelzbaren Glasrohres verwendeten wir ein Quarzrohr. Das Spektrum der abgegebenen Gase wurde in einem elektrodenlosen Spektralrohr, das gleichfalls an die Pumpe angesetzt war, beobachtet.

Sämtliche 4 Substanzen gaben Gas ab, das Spektrum desselben war das N_2 -Spektrum. Die schwarzen Substanzen enthielten also zweifellos Nitride. Dies konnten wir dadurch bestätigen, daß wir die Substanzen in heißer, verdünnter HCl, die aus Antimon entstandene Substanz unter Hinzufügen von $KClO_3$, lösten. Die Metalle wurden dann mit H_2S ausgefällt. Das Filtrat wurde zur Verjagung des H_2S gekocht, mit $NaOH$ alkalisch gemacht und mit Neßlerschem Reagens geprüft. Wir erhielten in allen Fällen eine mehr oder weniger starke Fällung. Die Substanzen enthalten also Nitride, die beim Erhitzen im Vakuum ihren Stickstoff als N_2 , beim Auflösen in HCl als NH_4Cl abgeben. Die Stickstoffmenge war nicht unbedeutend; so erhielten wir beim Zinn, wie wir später noch genauer sehen werden, von 50 mg Substanz 1 ccm Stickstoff, beim Antimon von 40 mg Substanz ca. 0.45 ccm und beim Wismut von 180 mg Substanz 0.36 ccm Stickstoff.

Als Ursache der Nitridbildung müssen wir annehmen, daß ebenso, wie es beim Cd geschehen war, auch bei diesen Versuchen allmählich Spuren von Luft in den Apparat eintraten. Wir haben selbstverständlich durch Parallelversuche festgestellt, daß die verwendeten Reagenzien sowohl als das zu den Elektroden benutzte Metall keine nachweisbaren Spuren von N_2 enthielten.

Wir wollen hier noch hinzufügen, daß wir die beim Glühen im Vakuum abgegebenen Gase auch nach einer später zu beschreibenden Methode mit der Töpler-Pumpe abgepumpt und über Hg gesammelt haben. Um festzustellen, ob darin Ar enthalten ist, das bei Gegenwart von 4 % N_2 spektralanalytisch bei unserer Einrichtung nicht mehr gesehen wird, haben wir die vierfache Menge elektrolytischen O_2 zugefügt und bis zur Volumkonstanz über Kalilauge gefunkt. Den Gasrest betrachteten wir als O_2 und fügten genau die doppelte Menge an H_2 zu. Nach der Explosion hinterblieb nichts.

Das abgepumpte Gas war also reiner N_2 und der Rest nach dem Funken, wie angenommen, reiner O_2 . Argon war also in dem beim Glühen im Vakuum abgegebenen Gase nicht enthalten.

Zusammenfassung.

1. In den von uns verwendeten elektrodenlosen Röhren verschwinden bei Gasdrucken über 0.1 mm die roten Argonlinien erst

bei Anwesenheit von mehr als 4 % Stickstoff. Die Angabe der Literatur, daß Spuren von Stickstoff das Argon-Spektrum zum Verschwinden bringen; gilt für unsere Anordnung sicher nicht.

2. Es wurden elektrodenlose Röhren mit verschiedenen Formen der Außenbelegung konstruiert und elektrodenlose Vergleichsröhren mit Argon von der Dichte 19.94 (wenn die Dichte des Sauerstoffs willkürlich gleich 16 gesetzt wird) hergestellt, mit Gasdrucken von 3 mm, 0.3 mm und 0.03 mm Hg.

3. Die stille, elektrische Durchladung von reirem Wasserstoff, reinem Argon und einem Gemisch aus Wasserstoff und Argon bei der Temperatur der flüssigen Luft ergab in keinem Falle eine Volumänderung, aus der man auf Bildung neuer Moleküle schließen könnte.

4. Versuche mit Titan, Zinn, Blei, Antimon und Wismut ergaben mit Sicherheit nur die Bildung von Nitriden neben Metall. Deren Entstehung erklären wir uns vorerst aus Spuren von in den Apparat eingedrungener Luft.

5. Die Nitride von Zinn, Blei, Antimon und Wismut geben beim Glühen im Vakuum ihren Stickstoff als N_2 ab und liefern mit Säuren Ammoniumsalze.

694. Wilhelm Steinkopf: Zur Nitromethan-Darstellung.

[Aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 12. Dezember 1908.)

Zu meinen Arbeiten über Nitroacetonitril benötige ich in großer Menge Nitromethan. Dessen Darstellung aus chloressigsäurem Kalium und Kaliumnitrit ist von Preibisch¹⁾ beschrieben worden. Preibisch gibt auf 1 Teil Kaliumchloracetat 3 Teile Kaliumnitrit an und empfiehlt die Anwendung einer verdünnten Lösung, da bei konzentrierterer Lösung zu starkes Schäumen und Steigen der Masse eintritt. Er warnt davor, mehr als 100 g Chloressigsäure auf einmal in Reaktion treten zu lassen; bei dieser Menge sei die Ausbeute nahezu die Hälfte, bei Anwendung von 250—300 g aber nur $\frac{1}{3}$ der Theorie.

Diese Vorschrift hat W. Meister²⁾ näher präzisiert, indem er angibt, man solle auf 100 g Chloressigsäure in 200 g Wasser 62 g Kalilauge in 100 g Wasser und 300 g Kaliumnitrit in 500 g Wasser verwenden. Als Ausbeute bezeichnet er 33.5 g.

¹⁾ Preibisch, Journ. für prakt. Chem. [2] 8, 310 [1874].

²⁾ Meister, Methazonsäure, Dissertation (Zürich 1906), 55.