

**229. Franz Fischer und Otto Hähnel:  
Über die Reindarstellung von Argon und Stickstoff.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. April 1910.)

In Band 41 der »Berichte« haben Franz Fischer und Oskar Ringe<sup>1)</sup> ein Verfahren zur Darstellung von Argon aus Luft mittels Calciumcarbids bekannt gegeben. Die Dichtebestimmungen des so hergestellten sogenannten Rohargons ergaben im Mittel 19.94. Das Gas konnte also für rein gelten, da auch Rayleigh und Ramsay für Rohargon die Dichte 19.94 angeben. Ganz reines Argon, d. h. solches, welches durch die fraktionierte Destillation des verflüssigten Gases von den übrigen Edelgasen, namentlich dem leichteren Neon ( $d = 10$ ), befreit ist, hat nach Ramsay die Dichte 19.955.

Mit dem von Ringe dargestellten Argon hat nun Iliovici<sup>2)</sup> Versuche zur Darstellung von Verbindungen des Argons mit Metallen angestellt. Dabei wurde aber keine Argonverbindung, sondern meist nur Metall, manchmal in pyrophorer Form, erhalten. Häufig entstanden geringe Mengen von Metallnitriden.

Es ist nun möglich, daß das Argon erst während der Versuche Iliovicis durch Eindringen minimaler Spuren von Luft in die Apparatur verunreinigt worden ist. Andererseits war es auch denkbar, daß das nach dem zitierten Verfahren gewonnene Argon, trotz der mit Ramsays Angaben übereinstimmenden Dichte, doch nicht absolut frei von jeder Spur von Stickstoff war. Wie Soddy angibt, sind die letzten Reste von Stickstoff nur sehr schwer aus dem Argon zu entfernen. Solche geringen Mengen lassen sich dann ebensowenig durch die Dichtebestimmung, wie durch die Spektralanalyse auffinden.

Für genauere Arbeiten mit Argon erschien es daher zweckmäßig, das Gas einem noch intensiveren Reinigungsprozeß zu unterwerfen. Wir ließen zu diesem Zweck das Gas automatisch dauernd über glühendes Calcium streichen und zwar in einer kreisförmig geschlossenen Apparatur, die vollkommen dicht von der Außenluft abgeschlossen war. In der Rotglut absorbiert das Calcium bekanntlich den Stickstoff äußerst energisch unter Bildung von Calciumnitrid.

Die hierbei gebrauchte Apparatur darf insofern noch ein besonderes Interesse beanspruchen, als sie allgemein zur Reindarstellung von Gasen verwendet werden kann.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 2017 [1908].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 41, 3802, 4449 [1908]; 42, 527 [1909].

## Apparatur.

Die Figur 1 gibt ein ungefähr 60-mal verkleinertes Bild des Apparates. Von den Gasometern *A* und *B* aus wird das rohe Gas zunächst durch eine 1.5 m lange und ca. 2 cm weite Eisenröhre geleitet, in der sich das glühende Calcium befindet. Zur Erhitzung liegt sie in einem gewöhnlichen Verbrennungsofen, zu dessen beiden Seiten die Röhre um ca. 20 cm herausragt. Von hier führt die Leitung in den Ofen *H*, wo das Argon in einer ebensolchen Eisenröhre über glühendes Kupferoxyd streicht. Letzteres hat den Zweck,

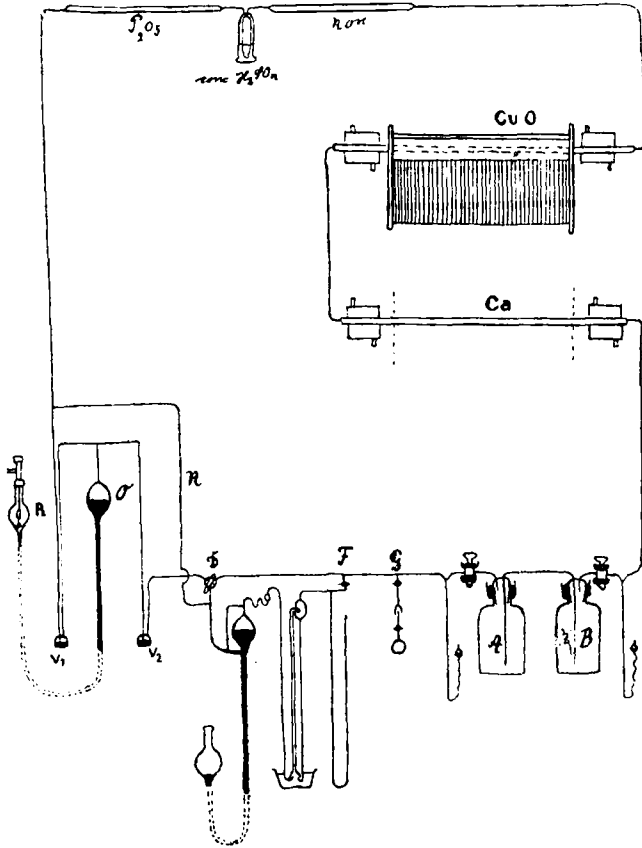


Fig. 1.

den Wasserstoff und das Kohlenoxyd zu oxydieren, die aus Wasserdampf und glühendem Carbid oder glühender Kohle entstehen können oder ev. aus den Heizgasen durch die glühenden Eisenröhren in den Apparat hinein diffundieren. Um diese Diffusion von  $H_2$  und  $CO$  möglichst zu verhindern, sind auch die Eisenröhren noch mit ca. 2 mm starkem Kupferblech umgeben worden. Zur Befreiung von Feuchtigkeit und Kohlendioxyd, welche von den

eingedrunghenen Gasen ( $H_2$  und  $CO$ ) herrühren, streicht das Argon alsdann über festes Kaliumhydroxyd, durch konzentrierte Schwefelsäure und endlich über Phosphorpentoxyd. Von den Trocknungsgefäßen führt die Leitung dann in die Pumpe, die das Gas selbsttätig in Kreislauf setzt, und von da in die Gasometer zurück. Durch die Vorrichtung  $R$ , die in der Ringeschen Arbeit näher beschrieben ist, wird der Kolben  $O$  der Pumpe abwechselnd mit Quecksilber gefüllt und dann entleert. Die beiden Quecksilberventile  $v_1$  und  $v_2$  bewirken, daß beim Steigen des Quecksilbers in dem Gefäß  $O$  das Gas daraus in die Leitung nach rechts geschoben wird, während beim Fallen Gas aus der Leitung von links in den Kolben einströmt. Den Antrieb besorgte eine gewöhnliche Stiefelpumpe, die durch einen Elektromotor in Gang gesetzt wurde. Bei  $D$  befindet sich ein Dreiweghahn, der die in  $D$  angeschlossene Töpler-Pumpe abzusperren gestattet. In  $F$  ist eine Vorrichtung angesetzt, um das Gas, welches mit der Töpler-Pumpe aus der Leitung herausgepumpt wird, in die Gasometer hinüberzudrücken. Das trichterförmig erweiterte untere Ende dieses Auffangerohres kann leicht über die unter Quecksilber liegende Öffnung des Capillarrohres der Pumpe gestellt werden. Da das aus der Pumpe austretende Gas Quecksilber mit in das Auffangerohr empor-schleudert, so ist die etwa 90 cm lange Auffangeröhre oben zu einer kleinen Birne erweitert, von der das hochgerissene Quecksilber in einem engeren Rohr wieder unter den Trichter hinabgeführt wird. Eine Glasfeder, vermittels welcher die Auffangevorrichtung an die Leitung angesetzt ist, ermöglicht es, daß erstere mit Leichtigkeit über das untere Fallrohrende der Töpler-Pumpe gesetzt und wieder entfernt werden kann. Bei  $G$  endlich ist ein Schliff angesetzt, durch den der zur Dichtebestimmung nötige Wägekolben an die Leitung angeschlossen wird. Damit die Gefahr des Eindringens von Luft in den Apparat während der Zirkulation vermieden bleibt, sind die sämtlichen Teile, soweit sie aus Glas bestehen, mit einander verschmolzen. Nur da, wo die Glasleitung an die Eisenröhren stieß, wurden Kautschukstopfen verwendet. Diese Verbindungsstellen bekamen aber Quecksilberdichtung.

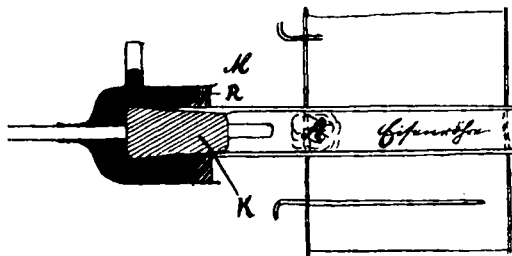


Fig. 2.

Fig. 2 zeigt eine solche Stelle im Querschnitt. Die Glaskappe  $M$  für die Quecksilberdichtung ist mit dem Gummiring  $R$  fest auf das Eisenrohr aufgesetzt. Um zu verhindern, daß die Wärmestrahlung aus dem Innern der Röhre den Kautschukstopfen  $K$  erwärmt und eine Gasabgabe veranlaßt, liegt davor in der Röhre ein Asbestpfropfen. Auch durch Wärmeleitung kann die

Hitze des Ofens nicht bis zur Dichtungsstelle vordringen, da die Enden bei Eisenröhren mit aufgelöteten Wasserkühlern aus Blech umgeben sind und kalt gehalten werden.

Während früher die als Gasometer dienenden Flaschen mit Kautschukstopfen und Quecksilberdichtung verschlossen wurden, verwandten wir diesmal Flaschen, in deren Hals eine Glaskappe eingeschliffen war. In die Glaskappen waren die Zuleitungsrohre eingeschmolzen. Fig. 3 zeigt einen solchen Gasometer. Die Schliffe sind eingesiegelt und stehen außerdem noch unter Quecksilberdichtung.

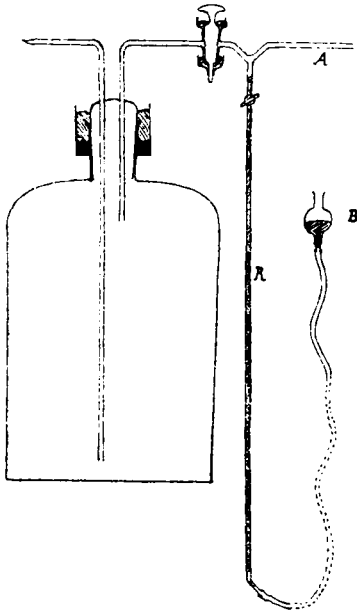


Fig. 3.

Zum Abschluß der Gasometer sind Glashähne in Anwendung gebracht worden, die ein Eindringen der Luft von außen vollkommen unmöglich machen.

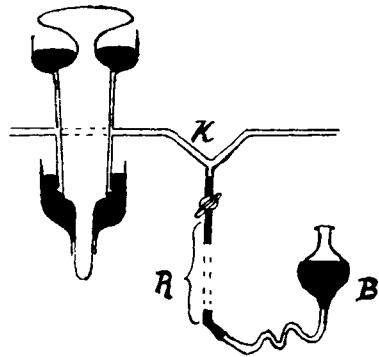


Fig. 4.

Wie aus der Fig. 4 zu ersehen ist, trägt der Hahnschliff oben und unten Quecksilberdichtung. Ist der Hahn, dessen linkes Ansatzrohr mit dem Gasometer verschmolzen ist, geschlossen, so wird außerdem noch das Kniestück *K* mit Quecksilber gefüllt. Es kann dann also die atmosphärische Luft gar nicht bis zu dem Schliff vordringen, falls ihr etwa durch Bildung von Schlieren im Hahn ein Weg in das Innere des Gasometers gebahnt werden sollte. Das Einlassen des Quecksilbers in das Kniestück geschieht, während dasselbe evakuiert ist, aus dem Kolben *B* durch die 90 cm lange Röhre *R* hindurch. Das Quecksilber erfüllt dann nicht nur das Kniestück, sondern dringt bis an das Hahnkücken vor und legt sich dort an. Soll der Hahn geöffnet werden, so wird erst der Raum vor dem Kniestück evakuiert, dann wird der Niveaul Kolben *B* gesenkt und der kleine Absperrhahn unterhalb des Kniestücks geöffnet. Bei genügend tiefer Senkung des Niveaul Kolbens fließt dann das Quecksilber aus dem Kniestück aus und gibt dasselbe frei<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Der rechtsseitige Schenkel des Kniestücks steigt in Wirklichkeit etwas höher als der linke (vergl. Fig. 4).

Zur vollkommenen Evakuierung der Leitung vor Beginn der Zirkulation ist noch von der Töpler-Pumpe aus der Zirkulievorrichtung parallel eine Hilfsleitung *M* angesetzt worden, die nach dem Gebrauch abgeschmolzen wurde. Ohne sie hätte die Leitung von den Gasometern über die Verbrennungsöfen bis zur Zirkulierungspumpe nur höchstens bis auf 10 mm ausgepumpt werden können, da die Quecksilberventile  $v_1$  und  $v_2$  mit ihrer 1 cm langen Quecksilbersäule in der Leitung liegen.

Nachdem die mit rohem Argon gefüllten Gasometer an die Leitung angeschlossen waren, wurde diese evakuiert, die Gasometerhähne geöffnet und die Zirkulation begonnen. In dem etwa 150 ccm fassenden Kolben der Zirkulievorrichtung hob und senkte sich das Quecksilber sechsmal in der Minute; es wurde also nicht ganz 1 l Gas pro Minute weitergepumpt. Der Apparat blieb dann 100 Stunden ununterbrochen in Tätigkeit. Bei dieser Dauer war anzunehmen, daß, wenn die letzten Reste Stickstoff überhaupt von dem Calcium herausgenommen werden, die Reinigung eine praktisch vollständige war. Daß während der Zirkulation das Gas nicht durch eindringende Luft verunreinigt werden konnte, zeigte die vorausgegangene Prüfung des Apparates auf Dichtigkeit. In ihm hatte sich das höchste Vakuum 48 Stunden gehalten.

#### Leuchterscheinungen.

Bei der Zirkulation des Argons beobachteten wir in der Dunkelheit jedesmal, wenn das Quecksilber in dem Pumpenkolben *O* der Zirkulievorrichtung fiel, ein intensives Aufleuchten, vermutlich herrührend von der Entladung entgegengesetzter Reibungselektrizitäten in dem mit Quecksilberdampf beladenen Argon. Das Spektrum des Lichtes schien uns das Quecksilberspektrum zu sein. Eine ähnliche Erscheinung wurde kürzlich im Laboratorium von Ramsay beim Neon beobachtet. Im hiesigen Institut hat Froböse Ähnliches beim Helium bemerkt. Gegen Schluß der Reinigung des Argons konnte man das Aufleuchten am hellen Tage sehen, wenn man nur mit der Hand einen schwachen Schatten erzeugte. Bemerkte sei hier noch, daß das Argon nahezu Atmosphärendruck hatte. Das Aufleuchten war übrigens auch dauernd in den Ventilen  $v_1$  und  $v_2$  zu sehen, wenn das Argon durch das Quecksilber dieser Ventile hindurchperlte. Diese interessanten Erscheinungen sind sonst nur beim Schütteln von Quecksilber in ganz hoch evakuierten, trocknen Glasgefäßen zu beobachten. Die Gegenwart absolut reiner und trockner Edelgase, selbst von Atmosphärendruck, verhindert die Erscheinung nicht, begünstigt sie vielleicht sogar. Möglicherweise hängt dies mit der chemischen Inaktivität der Gase zusammen.

#### Dichtebestimmung.

Zur Kontrolle des so rein dargestellten Argons wurden mehrere Dichtebestimmungen ausgeführt.

Der Wägekolben, der mittels Schlifves an die Leitung angesetzt werden konnte, besaß einen kleinen, aber gut schließenden Hahn. Sein Gewicht betrug 17.3377 g bei einem Volumen von 247.6 ccm. Als Tariiergefäß diente ein Kolben von wenig größerem Fassungsraum, der durch Einwerfen von abgemessenen Glasstückchen auf denselben Hohlraum wie die Wägekolben gebracht worden war. Das erlangte Übergewicht über den letzteren wurde durch einen Glashaken ausgeglichen, der beim Wägen neben den Wägekolben gehängt wurde. Es waren also bei beiden Gefäßen sowohl die inneren Hohlräume als auch die Glasgewichte und damit die Glasvolumina gleich, folglich auch das äußere Volumen, weshalb beide Gefäße in der Luft unter allen Bedingungen stets denselben Auftrieb zeigen mußten. Der Tariierkolben wurde leergepumpt und zugeschmolzen.

Bei der Wägung befand sich der mit Argon gefüllte Kolben auf der linken Wagschale, sein Tariierkolben auf der rechten. Das Übergewicht gab also direkt das Gewicht der Gasmenge an.

Nach dem Ansetzen an die Leitung wurde der Wägekolben zunächst mit der Töppler-Pumpe evakuiert. Alsdann wurde die Verbindung mit den Gasometern hergestellt. Da das darin befindliche Argon unter einem Unterdruck von ca. 50 mm gegen die Atmosphäre stand, so wurde die Töppler-Pumpe auch mit Gas gefüllt und dann wurde dasselbe aus ihr mit Hilfe der Auffangevorrichtung in den Wägekolben gedrückt. Der Gasometerhahn war natürlich vorher geschlossen worden. So konnte der Wägekolben mit Gas von jedem beliebigen Druck gefüllt werden. Dieser wurde an dem angeschlossenen Manometer abgelesen. Die Bestimmung des Luftdruckes geschah mit einem Normalbarometer. Die Ablesungen wurden mit einem Kathetometer vorgenommen.

Der Wägekolben tauchte während des Füllens mit Argon in Wasser, dessen Temperatur nach 15 Minuten auf  $1/10^0$  genau bestimmt wurde; sie wurde dann als die Temperatur des Gases angenommen.

Die Wägung des Kolbens fand erst statt, nachdem er sorgfältig mit einem Leinenlappen und Filtrierpapier getrocknet war und eine Stunde im Wägezimmer gehangen hatte. Daß durch das Abtrocknen keine Fehler entstanden, war durch einen besonderen Versuch vorher festgestellt worden. Nach der Wägung wurde der Kolben wieder an die Leitung gesetzt, das Argon in den Gasbehälter zurückgepumpt und der Kolben zur Sicherheit noch einmal luftleer gewogen.

Aus dem gefundenen Argongewicht, dem Volumen des Kolbens, Druck und Temperatur wurde dann in bekannter Weise die Gasdichte berechnet. Aus der Proportion:

$$\frac{\text{Argondichte}}{\text{Sauerstoffdichte}} = \frac{\text{Argonlitergewicht}}{\text{Sauerstofflitergewicht}}$$

ergab sich dann die Dichte des Argons, bezogen auf die Dichte des Sauerstoffs, letztere willkürlich = 16 gesetzt.

Die Bestimmungen, die sämtlich bei annähernd Atmosphärendruck ausgeführt wurden, ergaben die in Tabelle 1 zusammengestellten Werte.

Tabelle 1.

Druck	Temperatur	Gasgewicht	Dichte
758.7	16.6	0.4148	19.93
761.7	16.2	0.4174	19.94
729.4	13.8	0.4032	19.95
756.6	15.0	0.4169	19.97
765.7	14.8	0.4217	19.95
768.2	13.1	0.4252	19.94
762.0	14.0	0.4213	19.98

Als Mittel ergibt sich für die Dichte des reinen Rohargons hieraus 19.945. Der Wert ist um 0.005 größer als der, den Ramsay und Travers angeben.

Darstellung und Dichtebestimmung von reinem Stickstoff.

Da nach den Angaben der Literatur vollkommen von Sauerstoff freier Stickstoff nur sehr schwierig herzustellen ist, so haben wir für die Reindarstellung von Stickstoff unsere bewährte Apparatur benützt. Wir ließen den aus einem Gemisch von Kaliumnitrit und Ammoniumchlorid hergestellten Stickstoff 100 Stunden über glühendes Kupfer zirkulieren. Die Apparatur wies in diesem Falle nur die Änderung auf, daß die in Ofen I befindliche Eisenröhre nicht mit Calcium-, sondern mit Kupferspänen gefüllt war. Im Gegensatze zum Argon trat im Stickstoff keinerlei Leuchterscheinung auf.

Die Dichtebestimmungen des so gereinigten Stickstoffs wurden genau wie beim Argon ausgeführt. Sie ergaben die in Tabelle 2 zusammengestellten Werte.

Tabelle 2.

Druck	Temperatur	Gasgewicht	Dichte
763.5	15.65°	0.29445	14.013
754.9	12.20°	0.2949	14.023

Als Mittel erhielten wir also die Dichte 14.018. Wie sich später bei der Verwendung des Stickstoffs zeigte, sind ihm in der Tat auch die letzten Spuren von Sauerstoff entzogen worden.

#### Zusammenfassung.

1. Es wird eine Apparatur zur Darstellung ganz reinen Rohargons beschrieben. Dieselbe ist allgemein anwendbar für die Reindarstellung von Gasen.

2. Das so rein gewonnene Argon hatte die Dichte 19,945. Dieser Mittelwert stimmt praktisch mit dem von Ramsay ermittelten überein.

3. Der in dieser Apparatur rein dargestellte Stickstoff hatte im Mittel die Dichte 14,018.

4. Während der Zirkulation des Argons wurden mit fortschreitender Reinigung intensive Leuchterscheinungen beobachtet. Für Neon und Helium ist Ähnliches bereits bekannt. Bei der Zirkulation des Stickstoffs blieb die Erscheinung aus.

Berlin, April 1910.

### 230. Franz Fischer und Fritz Schröter: Neue Untersuchungen über die Verbindungsfähigkeit des Argons.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. April 1910; vorgetragen in der Sitzung vom 28. Juni 1909 von Franz Fischer.)

Die Vorarbeiten zu diesen Untersuchungen sind in den Veröffentlichungen von Franz Fischer und G. Ilievici<sup>1)</sup> niedergelegt. Auch bezüglich der Versuche anderer Forscher, Argonverbindungen darzustellen, verweisen wir auf diese; dort findet sich eine eingehende Literaturzusammenstellung.

Die von Franz Fischer und G. Ilievici angewendete Methode der Erzeugung eines Lichtbogens in flüssigem Argon dürfte als aussichtsreich betrachtet werden, denn eine ganz ähnliche Methode der plötzlichen Abkühlung hatte früher bei der thermischen Bildung des Ozons vorzügliche Dienste geleistet<sup>2)</sup>. Wenn Argonverbindungen von einer ähnlichen Instabilität, wie sie das Ozon besitzt, bei hohen Temperaturen existieren, so war es denkbar, daß eine ähnlich rasche Abkühlung wie beim Ozon zu ihrer Konservierung ausreichen würde. Wurde doch beim Einführen glühender Nernst-Stifte in flüssigen Sauerstoff das an dem hoch temperierten Stift gebildete Ozon durch die plötzliche Abkühlung an flüssigen Sauerstoff konserviert.

Von diesem Prinzip ausgehend, erzeugten damals Franz Fischer und Ilievici Lichtbögen zwischen Metallelektroden in flüssigem Argon. Die etwaigen Verbindungen des Argons mit den Metaldämpfen des Lichtbogens mußten sich dann nachher in den Verstäubungsprodukten der Elektroden finden und beim Erhitzen dieser im Vakuum ihre Existenz durch Abgabe von Argon verraten.

Bekanntlich verliefen diese Versuche in Bezug auf Argonverbindungen negativ. Positiv waren sie in Bezug auf einige neue Metall-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 3802, 4449 [1908]; **42**, 527 [1909].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **39**, 956 [1906]; **40**, 1113 [1907].