

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. Ilivici¹⁾ 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. Ilivici 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 geleistet²⁾. 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 Ilivici 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-

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

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

nitride, deren Entstehung auf eingedrungenen Stickstoff, also unvollkommene Abdichtung gegen die Luft, zurückgeführt wurde. Beim Zinn entstand, nachdem die Luftspuren durch Bildung von Zinndioxyd und Zinnnitrid verbraucht waren, pyrophores Zinn. So viel über das Ergebnis der Vorarbeiten.

Um nun die Frage nach der Reaktionsfähigkeit des Argons unter den Bedingungen der Bogenentladung und der plötzlichen Abkühlung endgültig zu entscheiden, war dreierlei nötig. Erstens mußte ein neuer Beweis für die Brauchbarkeit der Methode erbracht werden. Zweitens war es nötig, die Untersuchung über sämtliche Metalle des periodischen Systems auszudehnen. Drittens war es unerlässlich, durch Darstellung von Gasen äußerster Reinheit und durch Vervollkommnung der Apparatur einwandfreie Versuchsbedingungen zu schaffen.

Die Darstellung ganz reinen Argons hat der eine von uns in Gemeinschaft mit O. Hähnel unternommen. Die genaue Beschreibung des Verfahrens, das in automatisch erfolgender Zirkulation des Rohgases über den Reinigungsmitteln innerhalb einer absolut luftdichten Apparatur besteht, findet sich in der Dissertation von Hähnel¹⁾ und ein Auszug in der hier vorangehenden Mitteilung: Über die Reindarstellung von Argon und Stickstoff.

Als Reinigungsmittel dienten außer den üblichen Absorptionsmitteln: Kalilauge, Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid, für das Rohargon: glühendes Calcium und Kupferoxyd (letzteres zur Oxydation von Wasserstoff bzw. Kohlenoxyd), für den Stickstoff: glühendes Kupfer und Kupferoxyd. Das gewonnene Argon besteht zu 99.9 % aus reinem Argon, der Rest im Betrage von 0.1 % ist ein Gemisch von He, Ne, Kr und Xe, sowie Quecksilberdampf.

Unter Benutzung der weiter unten beschriebenen, vervollkommenen Apparatur gelang es dann tatsächlich, zu zeigen, daß die Methode zur Darstellung sehr instabiler, bei hoher Temperatur entstehender Verbindungen geeignet ist. Bei der Lichtbogenentladung zwischen Cadmиеlektroden in einem verflüssigten Gemisch von 90 % Argon und 10 % Stickstoff entstand eine fein verteilte, schwarze Substanz. Nach dem Verdampfen der Gase und Evakuieren des Reaktionsgefäßes wurde versucht, die Substanz durch Neigen und Beklopfen des Gefäßes in einen seitlichen Ansatz zu befördern. Sofort explodierte sie und überzog das Innere des Gefäßes mit einem glänzenden Cadmiumspiegel. Zugleich zeigte die damit in Verbindung stehende Spektralröhre das Stickstoffspektrum. Der Versuch bewies, daß Verbindungen von der geringen Beständigkeit des Cadmiumstick-

¹⁾ Dissertation, Berlin 1909.

stoffs nach dieser Methode gewonnen werden können, und ließ deshalb für eventuelle Argonverbindungen ähnlicher Unbeständigkeit das Gleiche erwarten.

Andererseits war neben einem etwaigen negativen Resultat in Bezug auf Argonverbindungen ein positives in Bezug auf instabile oder pyrophore Formen der Metalle, ähnlich wie beim Zinn, vorauszusehen. Sehr lohnend erschien ferner der Versuch, in gleicher Weise, wie die Darstellung des explosiven Cadmiumstickstoffs geglückt war, auch andere unbeständige Metallstickstoffverbindungen zu gewinnen.

Über erfolgreiche Versuche werden wir baldigst in einer anderen Mitteilung berichten.

Zunächst sei nun die vervollkommnete Apparatur besprochen.

1. Apparatur.

Fig. 1 gibt ein vereinfachtes Bild des Apparates, den wir zur Erzeugung von Lichtbögen in flüssigem Argon verwendet haben. Er ist im Prinzip dem von Ilievici benutzten genau nachgebildet.

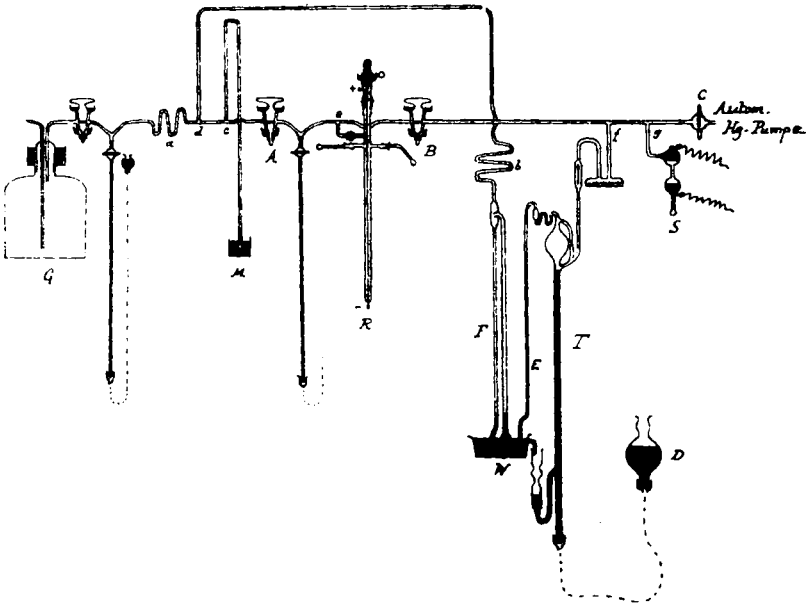


Fig. 1.

Das Gasometer *G* enthält 10 l reines Argon. Es ist ganz aus Glas gefertigt. Schliff und Hahn sind mit Quecksilberdichtung versehen, wie dies Hänel¹⁾ in seiner Dissertation S. 10 ausführlich beschrieben hat. Dadurch

¹⁾ loc. cit.

ist ein Eindringen von Luft unmöglich gemacht. Das Gasometer ist mittels einer Glasfeder *a* an die Leitung angeschmolzen. Bei *c* führt eine Abzweigung zu dem Manometer *M*. Nun folgt ein Absperrhahn *A* mit allseitiger Quecksilberdichtung. Der seitliche Arm bei *e* trägt, an einem drehbaren Schliff befestigt, das Reaktionsgefäß *R*, das wir in seiner vervollkommenen Form ausführlich beschreiben werden. Rechts von Hahn *B* sieht man bei *f* die Verbindung mit der Töpler-Pumpe *T* und bei *g* den Ansatz der Spektrallröhre *S*. Hahn *C* sperrt die ganze Leitung gegen eine nicht mitgezeichnete, automatische Quecksilberluftpumpe ab. *F* ist eine Auffangevorrichtung, deren Konstruktion und Wirkungsweise Hähnel in seiner Dissertation S. 8 beschreibt. Sie ist mittels einer Glasfeder *b* beweglich an eine Nebenleitung angesetzt, die bei *d* in die Hauptleitung mündet. Diese Vorrichtung gestattet, das Argon, das nach Beendigung des Versuchs in dem Teil zwischen *A* und *B* zurückbleibt, wiederzugewinnen.

Sämtliche Teile sind aus Glas und untereinander verschmolzen. Gummiverbindungen fehlen vollständig. Die Dichtigkeitsprobe des Apparates hat ergeben, daß sich darin das höchste Vakuum während 24 Stunden unverändert hält.

Das Reaktionsgefäß ist in Fig. 2 (S. 1446) abgebildet.

Das Entladungsrohr *B* endet oben in einem Schliff, in den die Reguliervorrichtung *A* eingesetzt ist. Unten ist der Platindraht *J* eingeschmolzen, auf den die innen ausgehöhlte Metallelektrode *M* gesteckt wird. Das Rohr hat drei Ansätze, *C*, *D*, *E*. *C* trägt, senkrecht zur Papierebene, einen drehbaren Schliff, vermittels dessen sich das Rohr beliebig weit nach rechts oder links kippen läßt. In *D* ist ein Glasrohr *F* eingeschliffen, welches Proben der Reaktionsprodukte aufnehmen und bei *a* abgeschmolzen werden kann. In den Schliff von *E* ist mittels Chatterton-Compound das gewogene Quarzrohr *G* eingesetzt, das zur Erhitzung bzw. Zersetzung der Substanz dient. Der untere Teil des Entladungsrohres, von *D* ab, ist etwa 35 cm lang und ca. 12 mm weit.

Verbessert ist hauptsächlich die Vorrichtung zum Auf- und Niederstellen der oberen Elektrode. Die Iliovicische Konstruktion enthielt einen Gummischlauch, der im Vakuum dauernd Gas abgab. Bei der neuen Vorrichtung ist Gummi ganz vermieden. Zur Erläuterung dient Fig. 3 (S. 1446.)

In den Schliff *S*₁ des Entladungsrohres *B* ist ein passend geformtes Glasrohr *A* eingesetzt, welches oben einen Schliff *S*₂ mit Quecksilberdichtung *Q* bildet. Beim Kippen nach rechts sammelt sich das Quecksilber in der Kugel *c*. In *S*₂ paßt, leicht drehbar, der gut gefettete Glasschliff *O*, der in seinem Innern ein fest eingekittetes Hohlgewinde *P* trägt. Die Schraubenspindel *R* endet unten in einer Messingstange, welche in das Reaktionsrohr hinabführt. Die Messingstange geht durch die Bohrung des unbeweglichen Schlittens *T*. Sie trägt einen seitlichen Dorn *g*, der in einer vertikalen Rille entlanggleitet und so eine axiale Drehung der Stange verhindert. Bei *K* ist ein Platindraht eingeschmolzen. Er wirkt bei *d* als elektrischer Kontakt. Das Röhrchen *f* dient als Weg für die Luft beim Leerpumpen.

Die Wirkungsweise dieser Vorrichtung ist leicht verständlich. Wird nämlich O gedreht, indem man A festhält, so dreht sich P, und R schraubt sich, je nach der Drehungsrichtung, hinein oder heraus, d. h. die Messingstange führt eine vertikal auf- oder absteigende Bewegung aus.

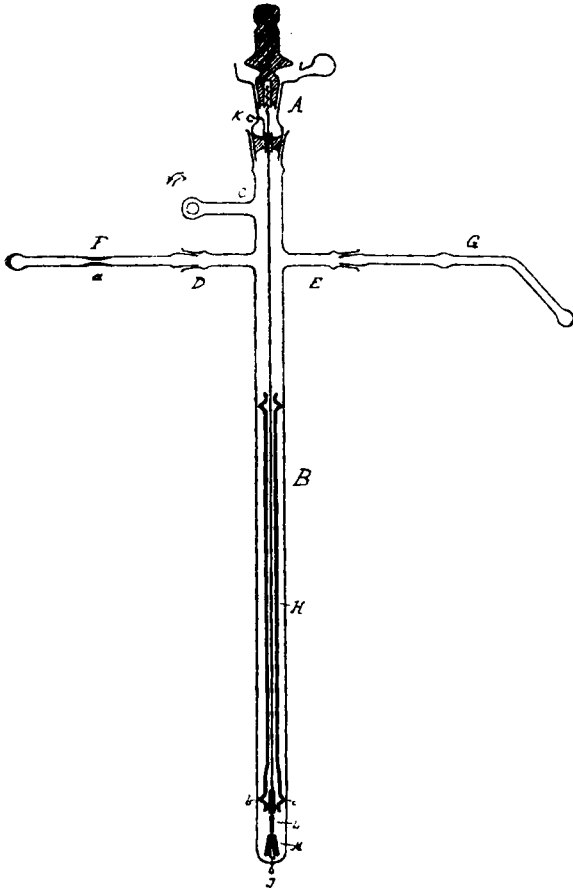


Fig. 2.

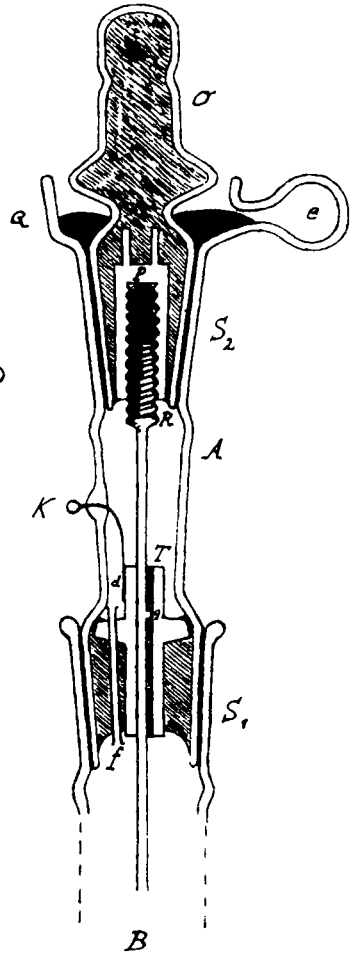


Fig. 3.

Fig. 2 zeigt noch, wie das untere Ende der Messingstange bis fast zum Boden des Reaktionsrohres hinabreicht. Es trägt in einer Ansatzröhre die zweite Elektrode L. Das Glasrohr H, dessen dornenförmige Ansätze b und c sich sanft an die Innenwand der Entladungsröhre anlegen, bewirkt die zentrische Führung der Messingstange, wodurch eine ruhige Mittelpunktslage der oberen Elektrode gesichert ist.

Diese Form des Reaktionsgefäßes und der Verstellvorrichtung gewährt absolute Dichtigkeit, leichte Regulierbarkeit des Elektrodenabstandes und bequeme, sichere Handhabung. Das Vakuum wurde mittels einer elektrodenlosen Spektralröhre mit Außenbelegungen von Stanniol kontrolliert. Die Pumpe blieb stets im Gang, bis die Spektralröhre hart war.

Bei den Metallen, welche in flüssigem Argon verstäuben, brennt der Lichtbogen, wenn er einmal gezündet ist, von selbst weiter. Vermutlich wird er durch suspendierten Metallstaub immer von neuem entzündet. Verstäubt die Elektrode nicht, so erhält man dauernd brennende Bögen nur mit Hilfe starker Kondensatorfunken, indem man parallel zum Lichtbogen den Entladungsstromkreis einer Leidener Flasche schaltet und letztere mit der Sekundärwicklung eines Induktatoriums verbindet.

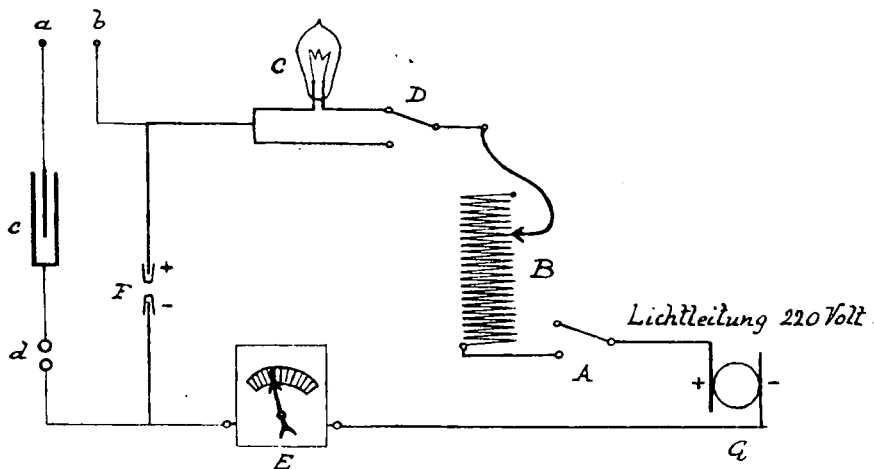
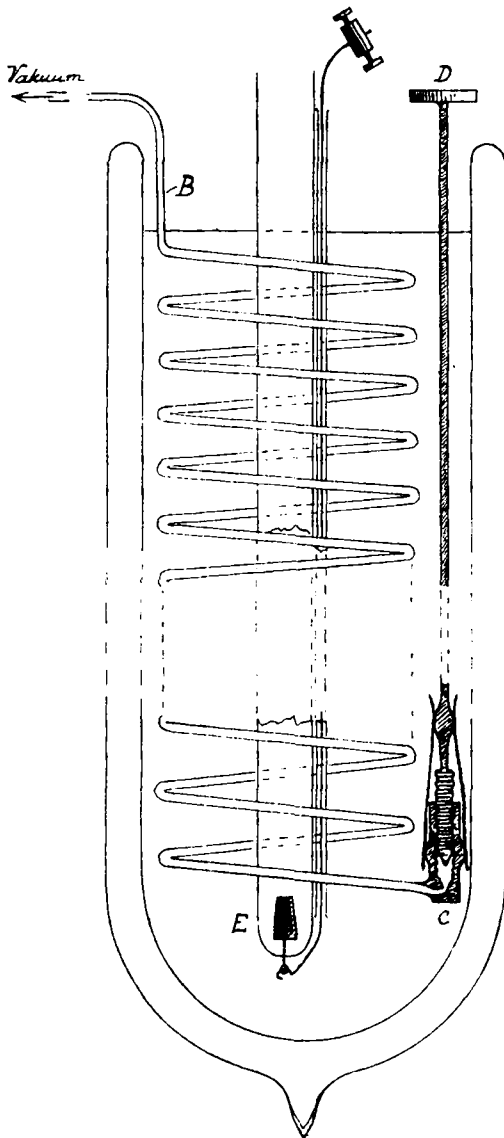


Fig. 4.

Die Funkenzündungsanlage in Verbindung mit der Lichtleitung ist in Fig. 4 skizziert. Die Gleichstromleitung von 220 Volt Klemmenspannung geht bei A durch einen Ansschalter. B ist ein Regulierwiderstand von 500 Ohm und 1 Amp. Höchstbelastung, C eine Glühlampe, welche 0.25 Amp. durchläßt. Statt derselben kann durch den Schalter D eine direkte Verbindung hergestellt werden. Man kann auf diese Weise jede beliebige Stromstärke zwischen 1 und 0.1 Amp. entnehmen. Zur Messung derselben dient das Amperemeter E. F ist der Lichtbogen in dem flüssigen Argon. Parallel dazu ist die Sekundärleitung a b eines Induktatoriums geschaltet, dessen Entladung durch die Leidener Flasche c in Verbindung mit der Funkenstrecke d verstärkt wird.

Zur Kondensation des Argons kann nur frisch hergestellte flüssige Luft verwendet werden, da ältere, sauerstoffreichere Luft nicht

kalt genug ist. Anstatt nun die allmähliche Verschlechterung der Kühlwirkung durch Einblasen von Wasserstoff nach Stock auszugleichen, wie dies bei den Vorversuchen geschehen war, zogen wir



A
Fig. 5.

es vor, eine Vorrichtung zu verwenden, welche das fraktionierte Absieden des Stickstoffs aus der flüssigen Luft verhindert. Das Einblasen von Wasserstoff ist zwar sehr wirksam, indem durch die beschleunigte Verdunstung eine starke Abkühlung erzielt wird, aber auch mit einem großen Verbrauch von flüssiger Luft verbunden, weil der ca. 200°

wärmere Wasserstoff erst auf Kosten derselben abgekühlt werden muß, ehe er zur Wirkung gelangt. Außerdem findet auch dabei ein fraktioniertes Sieden statt. Dies vermeidet die in Fig. 5 abgebildete Vorrichtung.

Eine Spirale B aus Messingrohr von ca. 3 m Länge und 1 mm innerer Weite taucht in die flüssige Luft, die sich in dem durchsichtigen Weinhohlschen Gefäß A befindet. Bei C besitzt die Spirale einen mittels der Schraube D regulierbaren Verschluss, durch den Luft eintreten kann, wenn man das andere Ende mit einer Vakuumleitung verbindet. Die Regulierung des Verschlusses beruht

auf der Drehung einer Schraubenspinde in einem Hohlgewinde, welches an das Ende der Spirale angelötet ist. Der Verschluß ist mit Leinwand überbunden, um das ev. Eindringen verstopfender Partikelchen zu verhindern. E ist das eintauchende Ende des Reaktionsgefäßes, worin die Verflüssigung des Argons stattfindet. Wird nun am oberen Ende der Spirale gesaugt, so spritzt flüssige Luft in die Spirale hinein und gelangt in den Windungen zu schneller Verdunstung, wobei sie der außen befindlichen Wärme entzieht. Bei richtiger Einstellung hört das Sieden auf, und die Oberfläche der Luft bleibt ruhig. An den oberen, aus der Flüssigkeit herausragenden Teilen der Spirale kondensiert sich die Zimmerluft und fällt in Tropfen herab, die auf den wärmeren Oberflächenschichten der Flüssigkeit kurze Zeit im Leidenfrostschenschen Phänomen verharren. Auf diese Weise läßt sich die Luft dauernd in der anfänglichen Zusammensetzung und bei der tiefen Anfangstemperatur erhalten, was man daran erkennt, daß sie farblos bleibt, während sie sich sonst mit der Zeit blau färben würde. Der Verbrauch an flüssiger Luft ist dabei sehr gering.

2. Vollständiger Verlauf eines Versuches.

Um den Apparat für die einzelnen Versuche vorzubereiten, haben wir zunächst das Ganze evakuiert, bis das Spektralrohr Kathodenstrahlen zeigte, darauf Hahn A abgesperrt und die Apparatur links von A durch Öffnen des Gasometers mit Argon gefüllt.

Der Gang eines Versuches ist folgender: Zuerst wird das Reaktionsgefäß mit Elektroden versehen und bei e angesetzt. Nun wird Hahn B geöffnet und der ganze rechts von A befindliche Teil mit dem Reaktionsgefäß bis zum dauernden Hartbleiben der Spektrallöhre evakuiert, worauf B und C geschlossen werden. Über das untere Ende von R wird vorsichtig ein langes, durchsichtiges Weinholdsches Gefäß mit flüssiger Luft geschoben, in welches zuvor die Abkühlvorrichtung eingesetzt ist. Jetzt entfernt man das Sperrquecksilber bei A und öffnet vorsichtig erst A und dann den Gasometerhahn. Sofort beginnt die Kondensation des einströmenden Argons in R.

Sie nimmt etwa $\frac{1}{2}$ Stunde in Anspruch. Ihre Grenze ist durch die Temperatur der flüssigen Luft gegeben und wird daran erkannt, daß der Druck nicht mehr abnimmt. Bei reinem Argon sinkt während der Kondensation der Druck bis fast auf die Hälfte des Anfangsdruckes, es wird also etwa die Hälfte des in dem Gasometer enthaltenen Quantum in R verflüssigt.

Ein Übelstand ist das Einfrieren des Argons. Dies tritt bei dem geringen Druck unvermeidlich ein, weil unterhalb 500 mm Hg-Druck kein flüssiges Argon mehr existiert. Man leitet dann nach Abstellen der Saugvorrichtung einen mäßigen Sauerstoffstrom durch eine Capillare solange in die flüssige Luft ein, bis letztere deutlich blau erscheint. Bei der so erzielten, höheren Temperatur schmilzt das Argon allmählich.

Hat man in *R* mehrere ccm flüssiges Argon angesammelt, so daß die Elektroden hoch davon überdeckt sind, so wird der Lichtbogen sofort entzündet und, nötigenfalls unter Benutzung der Funkenzündung, in dauerndem Gange erhalten. Dies ist erforderlich, weil sonst das Argon sofort wieder einfriert und aufgetaut werden muß. Während der Bogen brennt, siedet das Gas auf, bleibt aber flüssig, wenn man für eine genügend hohe Säule flüssiger Luft sorgt. Unter der Einwirkung der Lichtbogenentladung vollzieht sich nun die Verstäubung. Die erhaltenen Pulver oder Flocken schwimmen in der Flüssigkeit umher oder werden durch die Heftigkeit der Reaktion weit nach oben geschleudert, wo sie sich teilweise an der Wand des Rohres festsetzen.

Zur Beendigung des Versuchs wird der Lichtbogen gelöscht und das Gasometer geöffnet. Das Argon siedet auf und erstarrt dann, da es unter geringen Druck gelangt. Nun wird das Weinholdsche Gefäß bei *R* gesenkt. Dadurch verdampft das Argon schnell in das Gasometer zurück, wobei der Rest im Reaktionsrohr unter zunehmendem Druck zusammenschmilzt und dann bei etwa Atmosphärendruck schnell absiedet.

Nach Schließen des Hahnes *A* bleibt in der Apparatur zwischen *A* und *B* Argon unter beinahe Atmosphärendruck zurück. Zur Wiedergewinnung desselben dient die bewegliche Auffangevorrichtung *F*. Man läßt das Gas durch *B* in die luftleere Apparatur rechts davon einströmen, während *C* abgesperrt bleibt. Schiebt man jetzt das untere, trichterförmige Ende von *F* über die Mündung des in die Quecksilberwanne *W* eintauchenden Rohres *E* der Töppler-Pumpe, so läßt sich durch Heben und Senken des Niveaugefäßes *D* das Argon quantitativ auf die linke Seite von *A* hinüberpumpen. Das von den Gasblasen in *F* hochgerissene Quecksilber fällt durch das zweite Rohr wieder unter den Trichter zurück. Nun wird das Gasometer geschlossen, *A* mit Quecksilberabsperrung versehen und *F* von der Mündung von *E* fortgezogen. In diesem Zustande verbleibt der Apparat bis zum nächsten Versuch.

Zur Untersuchung des Reaktionsprodukts öffnet man den Hahn *C* und läßt die automatische Pumpe arbeiten. Inzwischen dreht man das Reaktionsgefäß um den drehbaren Schriff zuerst so weit nach links, daß durch Klopfen an der Wand eine Probe der Substanz in das linke Ansatzröhrchen fällt (*F*, Fig. 2), worauf letzteres abgeschmolzen und zu weiteren Untersuchungen aufgehoben wird. Sodann kippt man das Rohr entsprechend weit nach rechts hinüber und bringt in gleicher Weise eine größere Menge Substanz in das gewogene Quarzrohr *G*. Es dringt hierbei keine Spur von Luft ein. Nun wird das Reaktionsgefäß wieder aufgerichtet und *C* geschlossen. Darauf wird die vorsichtige Erhitzung bzw. Zersetzung der Substanz in dem Quarzrohr vorgenommen.

Das event. abgegebene Gas wird in *S* spektralanalytisch untersucht und dann mittels der Töppler-Pumpe in ein kleines Quecksilbereudiometer, das

zum Funken eingerichtet ist, zusammengepumpt, wodurch es quantitativ und event. qualitativ bestimmt werden kann. Das Quarzrohr mit dem Metallrückstand (meistens blanke Kugeln) wird dann vom Reaktionsgefäß abgenommen, sorgfältig von Kitt befreit und zurückgewogen. Auf diese Weise ermittelt man den event. Gasgehalt der Substanz.

3. Allgemeine Bemerkungen.

Das benutzte Rohargon, das nach der Reinigung in dem Zirkulierapparat von Hähnelt die Dichte 19.945 hatte, in Übereinstimmung mit den Angaben von Ramsay und Travers, 19.940, wurde zunächst einer Prüfung auf Spuren von O_2 und N_2 unterworfen, die man nach den Ergebnissen von Iljovici bei der Lichtbogenentladung zwischen Zinnekroden in dem verflüssigten Gas als Zinnoxid und -nitrid findet. Der Versuch wurde mehrmals angestellt; aber stets erwies sich das Verstäubungsprodukt der Zinnekroden als reines Zinn, indem es beim Glühen im Quarzrohr zu blanken Kugeln schmolz, ohne eine Spur von Oxyd zu zeigen oder Stickstoff abzugeben. Das Argon war also absolut rein.

Die als Elektroden dienenden Metalle waren in der Regel analysenrein; sie wurden vor der Benutzung blank gefeilt. Bei den Alkali- und Erdalkalimetallen ließ sich ein oberflächlicher Oxyd- oder Carbonat-Überzug nicht vermeiden. Ließ sich das Metall wegen seiner Beschaffenheit nicht bearbeiten, so wurde ein Splitter des betreffenden Metalles an einem Ende plangeschliffen und in eine Messingklammer eingespannt, die als Stromzuführung diente. Als Anode wurde in diesem Fall ein starker Silberstift benutzt, nachdem festgestellt war, daß Silberanoden selbst bei vorübergehender Steigerung der Stromstärke auf 0.6 Amp. nicht verstäuben, ferner, daß bei Gleichstrom nur die Kathode angegriffen wird. Die Kathode erscheint nach der Bogenentladung gewöhnlich matt geätzt.

Die Stromstärke betrug im allgemeinen 0.2 Amp. Sie wurde gelegentlich kleiner gewählt, gelegentlich fiel sie von selbst auf geringere Beträge, wenn das betreffende Metall nicht verstäubte. In diesem Fall war der Lichtbogen frei oder fast frei von gut leitendem Metall- dampf; er besaß daher hohen Widerstand. Höher als 0.2 Amp. zu gehen, war auch bei Metallen, die gut leitende Bögen lieferten, nicht ratsam, da die Kühlung von außen mit der Wärmeentwicklung durch den Bogen schließlich nicht mehr Schritt hielt. Es ist daher wahrscheinlich, daß manche von den Metallen, die bei der angewendeten Stromstärke nicht verstäubten, bei höheren verstäubt wären; aber jedenfalls erst bei viel höheren; denn wir haben gelegentlich bei Verwendung ganz dünner Drähte und infolgedessen hoher Stromdichte, so bei Gold und Iridium, keine Verstäubung erhalten.

Wenn später beim Glühen der Verstäubungsprodukte im Vakuum angegeben wird, daß die Substanz kein Gas abgegeben habe, so ist

dies mit einer gewissen Einschränkung zu verstehen. Es erfolgte stets eine minimale Gasabgabe, die nach hinreichend genauer Messung weniger als 0.01 ccm betrug und sich durch Zersetzung von anhaftenden Fettspuren erklären läßt.

Sie war bei allen Versuchen gleich groß und reichte eben hin, um die Härte der Spektralröhre aufzuheben. In Spektroskop erschienen dann die Linien bzw. Banden von H_2 , Quecksilberdampf und Kohlenwasserstoffen. Beim Eintauchen in flüssigen Sauerstoff verschwanden aber diese Linien und Banden wieder bis auf H_2 , und die Röhre wurde von neuem ziemlich hart. Argon konnte demnach nicht vorhanden sein, was auch das gänzliche Fehlen von Argonlinien in allen Fällen bewies.

Man muß annehmen, daß sich, so lange das evakuierte Reaktionsrohr in flüssige Luft taucht, auf der kalten Innenwand dauernd Spuren von Fett- und Quecksilberdampf kondensieren. Es ist nun unvermeidlich, daß die Substanz, wenn sie beim Kippen an der Wand entlanggleitet, mechanisch einen Teil von diesem Beschlag in das Quarzrohr verschleppt, wo er beim Erhitzen gasförmige Zersetzungsprodukte liefert.

In allen Fällen, wo nur diese minimale Gasspur abgegeben wurde, werden wir die Gasabgabe als Null bezeichnen, da sie nicht dem Verstäubungsprodukt entstammt.

4. Versuchsergebnisse.

Es wurden 45 Elemente des periodischen Systems untersucht. Wir wollen zunächst diejenigen kurz anführen, welche bei den angewendeten Stromstärken nicht verstäubten. Es sind dies mit Ausnahme der ersten Gruppe, die wir gesondert besprechen, alle diejenigen, welche in den einzelnen Gruppen II—VI des periodischen Systems die linken Vertikalreihen bilden. Dabei sind die Elemente beider obersten Horizontalreihen linksstehend gedacht. In der Anordnung des periodischen Systems erhält man also, wenn alle verstäubenden Metalle fett, alle nicht verstäubenden schwach gedruckt sind, in Gruppe II—VI folgende Regelmäßigkeit:

Tabelle 1.

Gruppe II	Gruppe III	Gruppe IV	Gruppe V	Gruppe VI
Be	B	C		
Mg	Al	Si		
Ca	Zn	Ti	V	Cr
Sr	Cd	Zr	Nb	As Mo
Ba	Hg	Ce	Su Ta	Sb W
	Tl	Th	Pb	Bi U
				Te

Ferner verstäubten nicht die Metalle der Platingruppe und der Eisengruppe, von denen wir untersuchten: Fe, Co, Ni, Pd, Ir, Pt.

Die I. Gruppe wird besonders besprochen.

Wenn das betreffende Metall nicht verstäubte, bildete sich ein metall-dampffreier Lichtbogen, den wir als Argonbogen bezeichnen. Bei geringem Elektrodenabstand brannte er stetig mit konstanter Stromstärke, bei größerem Abstand unbeständig. Er zeigte wegen Mangel an gut leitendem Metaldampf hohen Widerstand und infolgedessen einen beträchtlichen Spannungsabfall, beim Eisen beispielsweise mehr als 150 Volt. Die Stromstärke reduzierte sich auf ca. 0.1 Amp., obgleich die Vorschaltlampe 0.25 Amp. durchgelassen hätte. Infolge des hohen Energieverbrauchs erzeugte dieser Bogen eine starke Wärmeentwicklung. Das Argon siedete sehr heftig und erforderte energische Kühlung, die oft nicht ausreichte, so daß der Strom zeitweise unterbrochen werden mußte.

Am interessantesten sind die optischen Erscheinungen des metall-dampffreien Argonbogens. War die Kathode spitz, so geriet ihre Oberfläche ins Glühen und bedeckte sich mit einer violetten Lichthülle. Das darauf gerichtete Spektroskop zeigte ein kontinuierliches Spektrum neben einzelnen Argonlinien. Es war also festes, glühendes Metall vorhanden, dessen Oberfläche von glühendem Argon, wahrscheinlich in verdichtetem Zustande, umgeben war. Die Anode glühte nicht. Zwischen den Elektroden brannte der Bogen mit hellroter Farbe; er zeigte ein linienreiches Argonspektrum, dessen roter Teil intensiv hervortrat. Der Bogen war umgeben von einer grünen, fluoreszierenden Zone, die im Spektroskop nur eine grüne Linie aufwies, welche aber zur Messung der Wellenlänge zu schwach erschien. Auch die Glaswand fluorescierte lebhaft blaugrün.

Man kann annehmen, daß der Argonbogen aus einem Strom positiv geladener, glühender Argonatome besteht, die eine bedeutende kinetische Energie besitzen. Diese setzt sich beim Anprallen an die Kathode in Wärme um. Die Kathode gerät dadurch oberflächlich in glühenden Zustand, falls keine Verstäubung eintritt. Der hohe Spannungsabfall beweist, daß das Argon in diesem Bogen schlechter leitet, als der Metaldampf. Andererseits reicht sein Leitvermögen hin, um den Bogen dauernd zu bilden, was beispielsweise in flüssigem Stickstoff nicht der Fall ist.

Die grüne Fluorescenz des Argons macht es wahrscheinlich, daß das Licht des Argonbogens reich an ultravioletten Strahlen ist, die teilweise von dem flüssigen Argon absorbiert werden, teilweise bis zur Glaswand gelangen und dort ebenfalls Fluorescenz erregen.

Über die verstäubenden Metalle der Gruppen II bis VI, ferner über Gruppe I und Gruppe VII werden wir in einer weiteren Mitteilung berichten.

Zusammenfassung.

1. Es wurde der Apparat von Franz Fischer und George Iliovici zur Erzeugung von Lichtbögen in flüssigem Argon so weit vervollkommenet, daß er allen Ansprüchen in Bezug auf Dichtigkeit und Regulierbarkeit genügt. Der Apparat hielt während 48 Stunden das höchste Vakuum. Das

Argon selbst blieb während der zahlreichen, sich über ein Jahr ausdehnenden Versuche absolut rein.

2. Es wurde eine Vorrichtung zur Unterkühlung der flüssigen Luft erdosen, die das fraktionierte Absieden des Stickstoffs aus derselben verhindert. Sie erwies sich als unentbehrlich zur Kondensation und Kühlung des Argons.

3. Zur dauernden Zündung des Lichtbogens bei nicht oder schwer verstäubenden Metallen wurde eine Funkenzündungsvorrichtung angewandt, die sich sehr gut bewährte.

4. Es wurde die Brauchbarkeit der Methode zur Untersuchung der Reaktionsfähigkeit des Argons bewiesen durch die Darstellung des explosiven Cadmiumstickstoffs. Derselbe bildet sich, wenn der Lichtbogen in einem verflüssigten Gemisch von Argon und Stickstoff zwischen Cadmiumelektroden erzeugt wird, und ist bei Zimmertemperatur derartig instabil, daß er bei geringer Erschütterung unter Bildung von Cadmium und Stickstoff explodiert.

5. Es wurde die Untersuchung in reinem, verflüssigtem Argon auf alle nur zugänglichen Metalle des periodischen Systems ausgedehnt. Im ganzen wurden 45 Metalle untersucht.

6. Ein Teil der angewandten Metalle verstäubte unter Bildung meist schwarz gefärbter Pulver, ein anderer Teil verstäubte nicht. Mit Ausnahme von Gruppe I und VII stehen die nicht verstäubenden Elemente in der linken Vertikalreihe, die verstäubenden in der rechten. Dabei sind die Elemente der beiden obersten Horizontalreihen linksstehend gedacht.

7. Es wurde ein metaldampffreier Lichtbogen von besonderen Eigenschaften beschrieben, der aus glühendem Argon besteht und großen Widerstand besitzt. Das Licht dieses Bogen ist reich an ultravioletten Strahlen.

Zu diesen Untersuchungen haben uns Mittel zur Verfügung gestanden, die uns das Kuratorium der Jagor-Stiftung bewilligt hat. Wir wollen nicht versäumen, auch an dieser Stelle hierfür unseren aufrichtigen Dank auszusprechen.

231. Franz Fischer und Fritz Schröter:

Über die Modifikationen der Metalle bei der elektrischen Verstäubung im flüssigen Argon.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingeg. am 29. April 1910; vorgetr. in der Sitzung vom 28. Juni 1909 von Hrn. Franz Fischer.)

Über die nicht verstäubenden Metalle haben wir in der vorhergehenden Mitteilung berichtet; abgesehen von Gruppe I des periodischen Systems. Über die verstäubenden Metalle wollen wir gruppenweise berichten.

Die bei der Lichtbogenentladung erhaltenen Verstäubungsprodukte der Metallkathoden waren interessant in Bezug auf folgende Punkte: