

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:

1. Farbe, 2. Struktur, 3. Dichte, 4. Verhalten beim Erwärmen von der Temperatur des flüssigen Argons ( $-186^{\circ}$ ) auf Zimmertemperatur, 5. Verhalten beim Glühen im Vakuum: a) Schmelzen, b) Sublimieren unter Bildung eines Metallspiegels, c) Gasabgabe, 6. Farbe des glühenden Metaldampfes im Lichtbogen.

Es soll hier gleich vorausgeschickt werden, daß die Gasabgabe bei allen untersuchten Metallen Null war. Es war mithin in keinem Falle eine Argonverbindung erhalten worden, auch nicht bei den besonders reaktionsfähigen Alkalimetallen. Man kann also schließen, daß entweder Argonverbindungen sich bei der Temperatur des Lichtbogens überhaupt noch nicht in meßbaren Gleichgewichtsbeträgen bilden, oder aber, wenn sie sich doch bilden, daß die Abkühlungsgeschwindigkeit bei der angewendeten Methode nicht groß genug ist, um meßbare Mengen davon unzersetzt zu konservieren. Dieses Ergebnis spricht aber nicht gegen die Brauchbarkeit der Methode, was die späteren Versuche über neue Stickstoffverbindungen beweisen.

Es soll daher bei der Besprechung der Verstäubungsprodukte auf die Gasabgabe gar nicht weiter eingegangen werden.

## I. Gruppe.

### a) Die Alkalimetalle.

In allen Fällen wurde eine Silberanode benutzt. Die Herstellung geeigneter Kathoden bereitete große Schwierigkeiten. Das Einsetzen derselben in das Reaktionsgefäß erfolgte im trocknen Kohlendioxid- oder Wasserstoffstrom. Die Verstäubungsprodukte wurden in der Regel auf ihr Verhalten beim Erhitzen im Vakuum geprüft. Die Wägung derselben war wegen des Luftzutrittes unmöglich.

1. Lithium verstäubte stark mit purpurnem Lichtbogen, der das Lithium-Spektrum zeigte. In diesem trat die orangegelbe Linie  $\beta = 610.4 \mu\mu$ , die bei der Temperatur der Bunsen-Flamme kaum sichtbar ist, besonders intensiv hervor, was auf eine hohe Temperatur des Li-Dampfes im Lichtbogen schließen läßt. In 2 Stunden bildete sich eine große Menge grauer bis graubrauner Substanz. Im Vakuum sublimierte sie bei Rotglut und griff dabei den Quarz unter Aufglühen und Abscheidung von braunem Silicium an.

Die Dichte der erhaltenen Substanz war nahezu gleich der des flüssigen Argons, d. h. etwa  $= 1.2$ , da die dichten Flocken des Metalles nach Abstellen des Bogens in der Flüssigkeit verteilt umherschweben. Da nun das Lithium bei  $20^{\circ}$  nach Richards die Dichte 0.534 hat, so würde sich für dieses Metall bei abnehmender Temperatur ( $-186^{\circ}$ ) eine enorme Dichtezunahme ergeben.

2. Natrium verstäubte wesentlich schwächer, als Lithium. Der Lichtbogen war intensiv gelb. Die erhaltene Substanz ballte sich zusammen und schwamm auf dem flüssigen Argon. Sie war in feiner Verteilung ockerbraun, in dichter Masse dunkelbraun.

Der an der Wand des Reaktionsrohres haftende ockerfarbige Beschlag verdichtete sich im Vakuum durch Reibung an den Vorsprüngen der Führungsröhre zu metallisch glänzenden Tröpfchen. Beim Erhitzen wurde das braune Natrium unterhalb  $100^{\circ}$  zuerst metallisch und sublimierte dann unter Bildung eines weißen Spiegels, der Oberflächenfarben zeigte.

Der Versuch, Proben des Verstäubungsprodukts in der seitlichen Ansatzröhre *F* (Fig. 2) aufzufangen, mißglückte 2-mal infolge Springens der Abschmelzstelle, woran wahrscheinlich Spuren von Natrium schuld waren.

3. Kalium verstäubte schwächer, als Natrium. Der Lichtbogen war violett mit grünem Saum (K-Dampf von niederer Temperatur?). Es entstand eine tief dunkelblaues Pulver, das auf dem flüssigen Argon schwamm, während sich an den oberen Teilen des Rohres ein blauer Beschlag bildete, der aus einzelnen Partikeln bestand.

Bei schwachem Erhitzen im Vakuum sublimierte die blaue Substanz unter Bildung eines metallischen Kaliumspiegels mit blau durchscheinenden Rändern. Der Quarz wurde dabei nicht angegriffen.

Das Einschmelzen einer Probe mißglückte wie beim Natrium.

4. Rubidium verstäubte in der gleichen Zeit wesentlich geringer, als Kalium. Der Bogen brannte violett mit grünem Saum. Im Spektrum traten die charakteristischen Doppellinien des Rubidiums hervor. Das zusammengeballte Pulver sank in dem flüssigen Argon nur langsam unter. Es war dunkelblau, der Beschlag blau bis violett.

Obwohl der Siedepunkt des Rubidiums bei Atmosphärendruck ( $696^{\circ}$ ) tiefer liegt, als der des Kaliums ( $757.5^{\circ}$ ), war das Pulver im Vakuum schwerer flüchtig als das blaue Kalium; seine Dampfdruckkurve muß dementsprechend anders verlaufen. Es sublimierte, ohne den Quarz anzugreifen, und bildete einen blauen Beschlag.

Da die Dichte des Rubidiums nach Richards bei  $20^{\circ} = 1.53$  ist, in diesem Falle jedoch nicht viel größer als die Dichte des flüssigen Argons war, so würde für dieses Metall das Entgegengesetzte wie für Lithium folgen, was aber ausgeschlossen erscheint. Wir werden auf eine Erklärung dieser Erscheinung zurückkommen.

5. Beim Caesium hatte sich nur mit Mühe eine Spur dieses Metalles an dem Messinghalter befestigen lassen. Wir begnügten uns, zu konstatieren, daß an der Wand des Rohres ein dunkelblauer Beschlag entstand. Der violette Lichtbogen zeigte ein glänzendes Caesium-Spektrum.

Über die Dichte der festen Teilchen läßt sich nichts Genaueres sagen, ebensowenig reichte die erhaltene Menge zur Prüfung auf ihr Verhalten beim Erhitzen.

Die Ergebnisse der Verstäubungsversuche sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

	Li	Na	K	Rb	Cs
Versuchsdauer in Stunden	2	2	2½	2½	1¼
Stromstärke in Ampere	0.2	0.2	0.2	0.2	0.15
Aussehen der Substanz	grau-braun	ocker-braun	blau	blau	blau
Relative Mengen	> Na	> K	> Rb	> Cs	—
Verhalten beim Sublimieren	grauer Spiegel	weißer Spiegel	weißer Spiegel	blauer Spiegel	—
Farbe des Lichtbogens	purpurn	gelb	violett	violett	violett
Dichte bezog. auf Dichte des flüssigen Argons	etwa = D <sub>Ar</sub>	< D <sub>Ar</sub>	< D <sub>Ar</sub>	wenig > D <sub>Ar</sub>	—

In allen diesen Fällen sind die erhaltenen Pulver Elektrizitätsleiter, denn sie zünden den Bogen, wenn sie gelegentlich zwischen die Elektroden gelangen. Beim Erhitzen verwandeln sie sich in die gewöhnlichen, metallischen Formen.

Die auffälligen Dichten dieser Verstäubungsprodukte (s. Lithium und Rubidium) bei der Temperatur des flüssigen Argons, besonders aber die Farben, die sie, auch in dichtem Zustande, zeigen, führen zu dem Schluß, daß hier besondere, instabile Modifikationen der Alkalimetalle vorliegen. Man muß sie sich entstanden denken durch die plötzliche Abkühlung des hocheerhitzten Metaldampfes in dem flüssigen Argon, bei dessen Temperatur ihre Umwandlungsgeschwindigkeit so klein ist, daß sie konserviert werden. Über ihre Beständigkeit unter normalen Bedingungen können wir keine Angabe machen, da es nicht gelang, Proben in luftleeren Röhren einzuschmelzen. Durch Reiben oder Erwärmen wird die Umwandlungsgeschwindigkeit, wie beim Natrium gezeigt wurde, derartig gesteigert, daß der Übergang in die gewöhnliche Form fast momentan erfolgt. Es ist möglich, daß hier amorphe Formen vorliegen, die sich bei Zimmertemperatur nur langsam in die kristallinischen verwandeln. Über die Einwirkung des Lichtes auf dieselben war es nicht möglich, Beobachtungen anzustellen.

Man hat bekanntlich versucht, die blaue Farbe gewisser Arten des natürlichen Steinsalzes in Alkalichloriden künstlich hervorzurufen. Einige

Forscher haben Resultate erhalten durch Einwirkung der Dämpfe des betreffenden Metalles auf sein Chlorid, andere setzten Alkalichloride der Wirkung gewisser Strahlen, besonders der Kathodenstrahlen, aus. Dabei entstanden zumeist bläuliche Färbungen, deren Ursache man teils feinverteiltem Metall <sup>1)</sup>, teils Subchloriden, teils physikalischen Zustandsänderungen <sup>2)</sup> zuschreibt. Kompliziert wird eine diesbezügliche Entscheidung dadurch, daß beim Natriumchlorid unter obigen Bedingungen zunächst braune Färbungen auftreten, die später in blaue übergehen. Aekroyd <sup>3)</sup> fand, daß unter dem Einfluß von Radiumstrahlen folgende Färbungen auftraten: bei LiCl weiß, NaCl orange, KCl violett, RbCl blaugrün, CsCl grünblau. Ferner hat Goldstein <sup>4)</sup> bewiesen, daß bei tiefen Temperaturen auch Verbindungen, die kein Metall enthalten, z. B. Ammoniumchlorid, durch Kathodenstrahlen gefärbt werden. Es ist also noch keineswegs eindeutig bewiesen, daß die Färbung von Alkalichloriden durch Metall von besonderer Form und feiner Verteilung zustande kommt.

Für eine derartige Entscheidung können nur solche Methoden maßgebend sein, bei denen die metallische Natur des färbenden Agens von vornherein außer Zweifel steht. Diese sind in Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III.

	Li	Na	K	Rb	Cs
Kolloidale Lösungen	braun	violett	blau	grünblau	blaugrün
Lösungen in flüssigem NH <sub>3</sub>	blau	blau	blau	blau	blau
Farbe dünner Schichten	blau	blau	blau	blau	—
Vorstäubungsprodukt in flüssigem Argon	grau-braun	ocker-braun	blau	blau	blau

Über die Farbe dünner Schichten haben wir eigene Versuche angestellt und bei Lithium, Natrium, Kalium und Rubidium durch Kondensation ihrer Dämpfe auf Glas Beschläge erhalten, die ohne Ausnahme im reflektierten Licht silberglänzend, im durchfallenden blau erschienen. Die Kathodenverstäubung in flüssigem Argon, wo jede chemische Einwirkung ausgeschlossen ist, liefert nun diese Metalle in dichten Massen als Pulver von zweifellos metallischer Natur. Dadurch gewinnt die Auffassung, daß die künstlichen Färbungen von Alkalichloriden auf freies Metall zurückzuführen seien, an Wahrscheinlichkeit. Natrium tritt offenbar sowohl in brauner, als auch in

<sup>1)</sup> Stark, Die Elektrizität in Gasen; Monatsh. f. Chem. 28, 397—409; Ber. Dtsch. Phys. Ges. 5, 621—623 [1907].

<sup>2)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. u. Elektrotechn. 1895, 155—159; Ztschr. f. Elektrochemie 4, 118—120; Ann. chim. phys. [4] 7, 321—332; Phys. Ztschr. 5, 329—331.

<sup>3)</sup> Proc. Chem. Soc. 20, 108 [1904].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 36, 1976 [1903].

blauer Form auf: in dünnen Schichten, ammoniakalischer Lösung, ferner im natürlichen Steinsalz blau; bei der Bestrahlung von Chlornatrium und als Verstäubungsprodukt in Argon braun. Eine Erklärung dieser Erscheinung steht noch aus.

Daß bei unseren Verstäubungsprodukten Li und Na braun auftreten, während K, Rb und Cs übereinstimmend blau gefärbt sind, kann als ein neues Merkmal für die Abtrennung der Reihe Li und Na von K, Rb, Cs gedeutet werden, die sowohl durch das chemische Verhalten, wie besonders den Isomorphismus der Salze gekennzeichnet ist.

### b) Kupfer, Silber, Gold.

Bei diesen Metallen bestanden beide Elektroden aus gleichem Material. Der Lichtbogen brannte im allgemeinen klein und lichtschwach unter bedeutendem Spannungsverbrauch und großer Wärmeentwicklung, die eine energische Kühlung nötig machte. Spektrallinien der betreffenden Metalle waren dabei nicht zu sehen. Der Bogen enthielt also keine nachweisbaren Mengen von Metalldampf.

Bei Kupfer war nach 2 $\frac{1}{2}$  Stunden keine Spur von Verstäubung zu bemerken. Bei Silber entstand in der gleichen Zeit eine unwäg- bare Spur von Metallstaub. Bei Gold verstäubte die Kathode merklich auf sich selbst zurück unter Bildung eines lockeren, schwarzen Überzuges, der beim Klopfen abfiel. Die geringe Menge erhaltener Substanz erwies sich beim Glühen als metallisches Gold, indem sie den Quarz rubinrot färbte.

Bei Gold bestand die Anode aus einem zugespitzten Draht von 1 mm Stärke; die Kathode war zylindrisch und hatte 3 mm Durchmesser. Durch Umkehren der Stromrichtung konnten beide vertauscht und gleichzeitig die Stromdichte an der Kathode sehr erhöht werden. Trotzdem blieben die Erscheinungen dieselben wie zuvor. Immer überzog sich die Kathode mit schwarzem Goldstaub. Vorübergehende Steigerung der Stromstärke auf 0.6 Amp. bewirkte nur, daß häufiger Golddämpfe auftraten. Die Verstäubung nahm jedoch nicht zu.

Interessant ist die schwarze Farbe des Verstäubungsproduktes bei Au, das sonst in feinsten Verteilung im auffallenden Licht dunkelbraun, im durchfallenden Licht grün erscheint. Die erhaltene Menge war zu gering, als daß man einen Teil aufbewahren und auf eine eventuell spontane Veränderung prüfen konnte, die dann auf Instabilität des erhaltenen Produktes hätte schließen lassen.

## II. Gruppe.

### Zink, Cadmium, Quecksilber.

Den Metallen dieser Reihe schreiben einige Forscher eine besondere Neigung zu, sich mit Argon zu verbinden. Es ist aber trotz

vieler Versuche<sup>1)</sup> nicht gelungen, einen entscheidenden Nachweis für die Reaktionsfähigkeit des Argons mit diesen Metallen zu erbringen.

Ramsay schließt aus der Beobachtung, daß das Spektrum des Quecksilberdampfes in den Edelgasen stärker hervortritt, als in mehratomigen Gasen, auf die Bildung von Verbindungen derselben mit dem einatomigen Metallampf, die nur während des Stromdurchganges existieren, aber nach Unterbrechung des Stromes sofort wieder mit ungeheurer Geschwindigkeit zerfallen. Die Beobachtung Ramsays hatten wir wiederholt Gelegenheit zu bestätigen. In dem Hähnelsehen Zirkulierapparat leuchtete das Argon, indem es bei fast Atmosphärendruck durch die Quecksilberventile perlte, mit grünem Licht, welches nur das Quecksilberspektrum zeigte und von dem Ausgleich entgegengesetzter Reibungselektrizitäten herrührte. Das gleiche Licht sendet ein mit Argon gefülltes, elektrodenloses Spektralrohr aus, durch welches die Entladung eines Induktoriums bei Drucken bis zu 550 mm aufwärts als Glimmstrom hindurchgeht.

Warum sich in diesen Fällen das Argon so verhält, als wäre nur Quecksilberdampf vorhanden, ist noch nicht einwandfrei erklärt. Es scheint ein Zusammenhang zu bestehen zwischen dem intensiven Hervortreten der Linien des Quecksilberdampfes und seiner Fähigkeit, das Leitvermögen der Edelgase zu erhöhen. Völlig von Quecksilberdampf befreites Argon setzt nach Soddy<sup>2)</sup> der elektrischen Entladung einen unüberwindlichen Widerstand entgegen. Es genügt aber die Spur Quecksilberdampf von etwa 0.001 mm Partialdruck, um die dielektrische Kohäsion desselben auf einen sehr geringen Wert herabzusetzen, der 6.8-mal kleiner als für  $H_2$  und 14-mal kleiner als für Luft ist<sup>3)</sup>.

Eine andere Erklärung für das starke Hervortreten der Quecksilberlinien im Argon würde sich aus der Beobachtung ergeben, daß die Linien verunreinigender Gase schon bei geringen Mengen derselben im Argon stark hervortreten, respektive das Ar-Spektrum vollständig zum Verschwinden bringen. Dies tritt für  $N_2$  schon bei Vorhandensein von 4% im Ar ein<sup>4)</sup>. Analog könnte nun die geringe Menge Quecksilberdampf wirken.

Jedenfalls ist es fraglich, ob es berechtigt ist, aus dem Verhalten des Quecksilberdampfes auf eine Verbindungsfähigkeit mit Argon zu schließen.

Um nun die Verbindungsfähigkeit der Dämpfe von Zink, Cadmium und Quecksilber mit Argon zu prüfen, haben wir diese Metalle als Elektroden benutzt und zwischen ihnen den Lichtbogen in flüssigem Argon erzeugt.

1. Zink verstäubte und bildete einen hellblauen Lichtbogen, der ein intensives Zinkspektrum gab. In 3 Stunden entstanden ca. 7 mg

<sup>1)</sup> Ztschr. für phys. Chem. **55**, 538 [1906]; Ztschr. für anorg. Chem. **56**, 334 [1908]; Ztschr. für Elektrochemie **12**, 365, 869 [1906]; **14**, 417 [1908].

<sup>2)</sup> Proc. Roy. Soc. **78**, Ser. A, 92—109 [1908].

<sup>3)</sup> Compt. rend. **138**, 616—618.

<sup>4)</sup> Diese Berichte **41**, 4449 [1908].

einer tiefschwarzen Substanz. Nach Absieden des Gases verwandelte sie sich bei Zimmertemperatur in ein graues, metallisches Pulver, das beim Erhitzen im Quarzrohr ohne Gasabgabe sublimierte.

Es war nun denkbar, daß sich vielleicht doch eine schwarz gefärbte Zink-Argon-Verbindung gebildet hatte, die bei Zimmertemperatur sich unter Zurücklassung eines grauen Metallrückstandes zersetzte. Das dabei abgegebene Argon wäre dann zusammen mit dem im Reaktionsgefäß noch vorhandenen abgepumpt worden und die Argonverbindung auf diese Weise der Beobachtung entgangen.

Um dies zu vermeiden, verfahren wir bei einem zweiten Versuche folgendermaßen:

Zunächst wurde wieder analog Versuch 1 eine größere Menge Zinksubstanz dargestellt. Dann wurde das Kühlgefäß mit der flüssigen Luft gesenkt und der größte Teil des Argons absieden gelassen. Dabei blieb die Substanz innerhalb des siedenden Argons suspendiert, wurde also bei  $-186^{\circ}$  erhalten. Kurz bevor alles verdampft war, tauchten wir das untere Ende des Reaktionsgefäßes von neuem in flüssige Luft. Dabei wurde der letzte Rest des Gases abgepumpt und Vakuum hergestellt.

Als die Spektralröhre dauernd hart blieb, wurde die flüssige Luft entfernt. In diesem Augenblick hatte also die Substanz die Temperatur des flüssigen Sauerstoffs. Sie war locker und tiefschwarz. Während sie sich auf Zimmertemperatur erwärmte, wurde sie wie beim ersten Versuch grau, dicht und metallisch. Die Umwandlung dauerte höchstens eine Minute und war mit dem Auge deutlich zu verfolgen. Eine meßbare Gasabgabe erfolgte aber dabei nicht.

Dies beweist erstens, daß eine nur bei tiefer Temperatur beständige Argonverbindung von Zink sich nicht gebildet hatte, zweitens, daß feinverteiltes, durch Verstäubung erhaltenes Zink bei der Temperatur der flüssigen Luft kein meßbares Adsorptionsvermögen für Argon besitzt, drittens, daß das Zink bei tiefer Temperatur in besonderer, umwandlungsfähiger Form vorhanden war.

Wahrscheinlich liegt hier eine amorphe, schwarze Modifikation des Zinks vor, die instabil ist und bei Zimmertemperatur bereits eine beträchtliche Umwandlungsgeschwindigkeit besitzt, wie der Versuch beweist. Bei der Umwandlung entsteht die beständige, graue, kristallinische Form. Gegen Licht ist die schwarze Substanz bei der Temperatur der flüssigen Luft jedenfalls beständig.

Beim Öffnen des Reaktionsgefäßes glühte die an den Wänden haftende Substanz auf und verbrannte zu Oxyd. Das Zink war also in pyrophorer Form erhalten worden.



2. Cadmium verstäubte bei gleicher Zeit und Stromstärke etwa doppelt so stark als Zink. Es entstanden 12.4 mg eines tiefschwarzen Pulvers. Der Bogen brannte grün. Die schwarze Substanz verwandelte sich wie beim Zink nach Erwärmen auf Zimmertemperatur schnell in ein graues Metallpulver, das sich beim Klopfen an die Glaswand zusammenballte. Es liegt also auch hier eine besondere Form des Cadmiums vor.

3. Um einen Quecksilber-Lichtbogen zu erzeugen, brachten wir auf den Boden des Reaktionsrohres eine Quecksilberschicht, die den eingeschmolzenen Platinkontakt überdeckte. Ihr gegenüber stand ein Kupferstift als Anode. Das Quecksilber gefror durch Eintauchen in flüssige Luft, und darüber kondensierte sich das Argon. Der Bogen brannte unter diesen Umständen äußerst unruhig, er sprang flackernd auf der Quecksilberoberfläche hin und her, wodurch letztere teilweise angeschmolzen und stark aufgewühlt wurde. Das ausgesendete Licht war grün und gab ein sehr helles Quecksilberspektrum. Argonlinien schienen nicht vorhanden zu sein. Nach 15 Minuten mußte der Versuch abgebrochen werden, da der Bogen mit großer Heftigkeit gegen die Wandung des Rohres sprang und es zu zertrümmern drohte. Es hatte sich eine ziemliche Menge schwarzen Pulvers gebildet, das nach Beendigung des Versuches auf dem gefrorenen Quecksilber liegen blieb. Als letzteres bei allmählichem Erwärmen im Vakuum auftaute, löste sich die Substanz ohne Gasentwicklung in dem Quecksilber wieder auf. Es war demnach nur feinverteiltes Quecksilber erhalten worden.

Das Ergebnis war also das erwartete, nämlich, daß es auch mit der Methode der plötzlichen Abkühlung nicht gelingt, Argonverbindungen von Zink, Cadmium und Quecksilber zu erhalten oder auch nur einen Anhalt für die Reaktionsfähigkeit des Argons mit diesen Metallen zu gewinnen.

### III. bis VI. Gruppe.

Es genügt, die Ergebnisse dieser Gruppen in einer Tabelle zusammenzustellen. Bemerkenswerte Erscheinungen waren folgende:

1. Indium und Zinn wurden als pyrophore, beim Öffnen des Reaktionsrohres sich entzündende Metallpulver erhalten. Für Zinn ist dies bereits beschrieben<sup>1)</sup>.

2. Das tiefschwarze Verstäubungsprodukt des Wismuts verwandelte sich bei Zimmertemperatur innerhalb einer Stunde in ein dichtes, graues Metallpulver, was auf einen Übergang aus der amorphen in die kristallinische Form deutet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 527 [1909].

3. Bei Arsen und Antimon wurden die Versuche unter Abschluß des Tageslichtes ausgeführt. Dennoch entstanden nicht die gelben Modifikationen der beiden Metalle<sup>1)</sup>.

Dies war auch von vornherein nicht zu erwarten, da jene schon bei der Temperatur der flüssigen Luft in die gewöhnlichen, schwarzen Formen übergehen, wenn man sie belichtet. Nun kondensierten sich aber bei den vorliegenden Versuchsbedingungen die Metaldämpfe im Bereich der Lichtwirkung des Bogens, der in beiden Fällen reich an blauen, violetten und besonders ultravioletten Strahlen war, wie die helle Fluoreszenz des Glases bewies. Diese Strahlengattungen sind aber komplementär zu gelb; sie wären also durch eventuell gebildetes gelbes Arsen bezw. Antimon absorbiert worden und hätten die Umwandlung in die schwarzen Formen herbeigeführt. Beim Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff ergab sich, daß in der Arsensubstanz keine Spur von gelbem Arsen enthalten war. Das Filtrat hinterließ beim Verdunsten keinen Rückstand.

Die in Tabelle IV angegebenen Mengen sind pro 1 Stunde berechnet.

Tabelle IV.

	In	Tl	Sn	Pb	As	Sb	Bi	Te
Farbe des Lichtbogens	blau	grün	violett	violett	hellgrün	grün	blau	grünlich
Farbe des Verstäubungsproduktes	grauschwarz	grauschwarz	grau	grau	schwarz	schwarz	schwarz	schwarz
Menge des Verstäubungsproduktes (mg)	?	15	30	50	55	65	80	?
Verhalten desselben beim Erhitzen im Vakuum	schmilzt	sublimiert	schmilzt	schmilzt	sublimiert	sublimiert	schmilzt	sublimiert
Besondere Bemerkungen	pyrophor	—	pyrophor	—	in dünnen Schichten rotbraun	—	wird in 1 Std. grau	—

### Mangan.

Das einzige Metall der VII. Gruppe ist das Mangan. Es war überraschend, daß dieses Metall bei 0.2 Amp. stark verstäubte. Dabei war der Bogen leuchtend blau und zeigte die charakteristische blaue Liniengruppe ( $\alpha = 482.4, 478.4, 476.6, 475.4 \mu\mu$ ) sowie die orange Linie ( $\beta = 601.7 \mu\mu$ ). Die Anwesenheit großer Mengen von Mangandampf war durch das Spektroskop sicher nachgewiesen. In

<sup>1)</sup> Stock und Siebert, diese Berichte **37**, 4572 [1904]; **38**, 966 [1905].

einer Stunde entstanden ca. 10 mg feinverteiltes, schwarzes Mangan, das im Quarzrohr nicht flüchtig war.

Beim Öffnen des Reaktionsrohres entzündete sich das an den Wänden haftende Verstäubungsprodukt und verbrauchte unter Bildung eines violetten Funkenregens zu braunem  $Mn_3O_4$ . Es war pyrophores Mangan entstanden.

Über besondere Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Verstäubungsmengen und der Stellung der verstäubenden Metalle soll später berichtet werden.

#### Zusammenfassung.

1. Bei der Lichtbogenentladung zwischen Metallelektroden in reinem flüssigem Argon entstehen keine Argonverbindungen. Es ließ sich auch in keinem Falle nachweisen, daß eine solche vorübergehend existierte, nicht einmal bei der Temperatur der flüssigen Luft. Argonverbindungen dürften demnach, wenn sie sich überhaupt bilden, noch viel explosiver sein, als der Cadmiumstickstoff, denn sonst hätten wir solche ebenso wie den Cadmiumstickstoff erhalten.

2. Es wurden durch die Verstäubung eine Anzahl Metalle in neuer Form erhalten. Wir bekamen Lithium und Natrium als braune, Kalium, Rubidium und Caesium als relativ beständige, blaue Pulver. Zink und Cadmium ergaben tiefschwarze, aber nur bei der Temperatur der flüssigen Luft beständige Modifikationen.

3. Es wurde gezeigt, daß die fein verteilten Verstäubungsprodukte ganz allgemein bei Zimmertemperaturen kein Adsorptionsvermögen für Argon besitzen. Bei der schwarzen Form des Zinks ist dies auch bei der Temperatur der flüssigen Luft nicht der Fall. Wir betonen dies als Gegensatz zu dem bekannten Adsorptionsvermögen fein verteilter Kohle.

4. Es wurden einige Metalle in pyrophorem Zustande erhalten. Außer den Alkalimetallen, bei denen dies ja selbstverständlich ist, waren es Zink, Zinn, Indium und Mangan.

Für die Mittel, die uns zu diesen Untersuchungen die Jagor-Stiftung zur Verfügung gestellt hat, sei auch an dieser Stelle unseren Danke geziemend Ausdruck gegeben.