

9. Franz Fischer und Victor Froboese: Über die fraktionierte Krystallisation und das Atomgewicht des Argons.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 16. Dezember 1910.)

Die Grundlage des periodischen Systems der Elemente, die Anordnung nach steigendem Atomgewicht ist an zwei Stellen in besonders auffallender Weise nicht durchgeführt. Einerseits steht Argon mit dem Atomgewicht 39.9 vor Kalium mit dem Atomgewicht 39.1. Andererseits ist Tellur mit dem Atomgewicht 127.5 vor dem Jod mit dem Atomgewicht 126.9 eingefügt. Die Berechtigung für diese »Systemlosigkeit« leitet sich daraus ab, daß anderenfalls das Argon nicht in die Vertikalreihe der Edelgase, das Kalium nicht in die der Alkalimetalle käme. Ferner geriete sonst das Tellur unter die Halogene und das Jod unter das Selen, statt umgekehrt. Mit der Unstimmigkeit an der Stelle Tellur-Jod hat man sich schon viel befaßt. Atomgewichtsbestimmungen in großer Zahl beschäftigen sich mit dem Tellur, dessen Atomgewicht man als ungenau bestimmt und einer erneuten Untersuchung wiederholt bedürftig gehalten hat. Manche Forscher fanden in der Tat das Atomgewicht kleiner als das des Jods, aber die einwandfreiesten Untersuchungen führten zu einem Atomgewicht, das größer ist als das des Jods, nämlich zu 127.5. Mit der Unstimmigkeit an der Stelle Tellur-Jod muß man sich also vorerst abfinden.

Die andere Stelle: Argon-Kalium ist wenig untersucht und auch da liegt es nahe, es für möglich zu halten, daß das Atomgewicht des Kaliums richtig, das des Argons aber noch nicht genau genug ermittelt ist, daß also eventuell das sogenannte Argon kein einheitliches Gas, sondern durch ein schwereres Gas noch verunreinigt ist.

Es erhob sich deshalb für die vorläufige Untersuchung, die dem Molekular- bzw. Atomgewicht des Argons gewidmet ist, zunächst die Frage, ob angesichts der bisherigen Methoden zur Ermittlung desselben jeder Zweifel an der Einheitlichkeit des Argons ausgeschlossen ist.

Die Trennung des Argons von den ihm beigemischten geringen Mengen anderer Edelgase geschah durch Ramsay vermittle der fraktionierten Destillation. Er isolierte dabei auch scheinbar eine größere Menge eines schwereren Gases, dem er den Namen Metargon gab, das sich aber später als eine kohlenstoffhaltige Verunreinigung erwies.

Bei der fraktionierten Destillation geschah das Absieden bei annähernd konstanter Temperatur und auch annähernd konstantem Druck.

Nun ist aber bekannt, daß man unter besonderen Umständen bei der fraktionierten Destillation Gemische von konstantem Siedepunkt erhält, deren Dampf die gleiche Zusammensetzung wie die Flüssigkeit besitzt, und die sich, wenn man unter konstantem Druck arbeitet, nicht von einander trennen lassen. So weiß man, daß Salzsäure beim Absieden unter Atmosphärendruck schließlich den konstanten Sdp. 110° annimmt; es destilliert dann eine Säure über, die 20.3 % HCl enthält. Es gab Zeiten, wo man diese Säure für ein Hydrat des Chlorwasserstoffes hielt, bis man erkannte, daß bei niederen Drücken eine höher-, bei höheren Drücken aber eine niedriger prozentische Säure als mit 20.3 % HCl übergeht.

Ähnlich könnte es nun auch bei der fraktionierten Destillation des Argons sein, daß also das Argon von einem Begleiter nicht völlig befreit worden ist, weil man den Druck nicht genügend variiert hat.

Beachtet man also die Unstimmigkeit im periodischen System und die Trennungsversuche durch Destillation bei annähernd konstantem Druck, so kann man auch die Tatsache verdächtig finden, daß die Effusionsgeschwindigkeit des Argons nicht der erwarteten entspricht. Rechnet man von der experimentell gefundenen auf das Atomgewicht zurück, so kommt man zu einem Atomgewicht 37, mit welchem, wenn es vertrauenswürdig wäre, die Schwierigkeit an der Stelle Argon-Kalium verschwände. Andererseits aber hat man die Unregelmäßigkeit in der Effusion des Argons damit erklärt, daß die Effusion teilweise adiabatisch sei.

Schließlich ist auch die Tatsache auffällig, daß das Argon je nach der Verdünnung ein blaues oder ein rotes Spektrum liefert, und es hat auch schon Forscher gegeben, die darauf hingewiesen haben.

Methode und Apparat.

Jedenfalls darf es, wenn man alle die obigen Momente zusammenzieht, als wünschenswert gelten, wenn wir im Folgenden versuchen, eine Entscheidung über das Atomgewicht des Argons mit Hilfe einer bisher noch nicht angewandten Methode herbeizuführen.

Wir benutzen hierzu die Methode der fraktionierten KrySTALLISATION, die in neuerer Zeit, z. B. bei der Trennung der seltenen Erden, so ausgezeichnete Dienste geleistet hat.

Hierzu waren natürlich größere Mengen Argon notwendig, und wir haben uns deshalb 40 l bereitete nach dem bereits mehrfach er-

wählten Verfahren¹⁾ durch Absorption der aktiven Bestandteile der Luft mittels glühenden Calciumcarbids. Zur weiteren Reinigung haben wir das Argon noch in dem ebenfalls schon beschriebenen Apparat²⁾ über glühendes Calcium zirkulieren lassen und sind schließlich zu einem Gas von der Dichte 19.94 (die Dichte des Sauerstoffs = 16 gesetzt) gelangt.

Das Gas war in vier eigens hierfür konstruierten Glasgasometern aufbewahrt und konnte aus ihnen mit Vakuumöl hinausgedrückt, bezw. wieder in sie zurück gesaugt werden. Hierzu stand mit den Gasometern ein mit 50 l Vakuumöl gefüllter Säureballon in Verbindung. Die Einrichtung ersieht man aus der Figur 1, eine ausführliche Erläuterung wird anderwärts erscheinen³⁾. Die Analyse des Gases bezw. der Fraktionen geschah nach der bekannten Bunsenschen Methode, und zwar bestimmten wir jeweils das Gewicht in einem 247.8 ccm fassenden Kölbchen.

Die Füllung des Wägekölbehens, die bei der Wägung beobachteten Vorichtsmaßregeln, sowie die Art der Dichteberechnung und die Fehlergrenzen der Dichtebestimmungen wird an erwähnter Stelle eingehend besprochen werden.

Um die Einheitlichkeit des Argons mit Hilfe der Methode der fraktionierten Krystallisation zu untersuchen, mußte man nun ein geeignetes Kondensationsmittel für die 40 l Gas finden. Hierzu eignet sich frische bezw. alte flüssige Luft. Stickstoff hat den Sdp. —195.6°, flüssiger Sauerstoff —184°. Der Siedepunkt der frischen flüssigen Luft liegt gewöhnlich bei ca. —191°, derjenige alter Luft liegt in der Nähe von dem des Sauerstoffs, je nach dem Stickstoffgehalt.

Der Siedepunkt des Argons liegt bei 760 mm bei —186.9°, sein Gefrierpunkt bei —189.6°. Beide liegen also zwischen dem Siedepunkt von flüssigem Sauerstoff bezw. Stickstoff, oder was für praktische Zwecke sehr wichtig ist, zwischen dem Siedepunkt von alter bezw. frischer flüssiger Luft, man kann also Einfrieren und Auftauen von Argon durch Anwendung flüssiger Luft verschiedener Zusammensetzung leicht bewirken.

Geht man z. B. von flüssiger Luft mit dem Sdp. —191.5° aus, so kondensiert sich Argon in gefrorenem Zustande, und man kann dann leicht durch Einleiten von gasförmigem Sauerstoff in die flüssige Luft die Temperatur so erhöhen, daß das Argon schmilzt. Umgekehrt läßt sich ebenso leicht durch eine später zu beschreibende Kühlvorrichtung sauerstoffreiche flüssige Luft wieder bis unter —189.6° abkühlen, sodaß das Argon wieder gefriert. Aus diesen Daten geht hervor,

¹⁾ Franz Fischer und O. Ringe: B. 41, 2017 [1908].

²⁾ Franz Fischer und O. Hähnel: B. 43, 1435 [1910].

³⁾ Dissertation von Victor Froboese, Berlin 1911.

daß sich die fraktionierte Krystallisation des Argons mit Hilfe flüssiger Luft muß durchführen lassen.

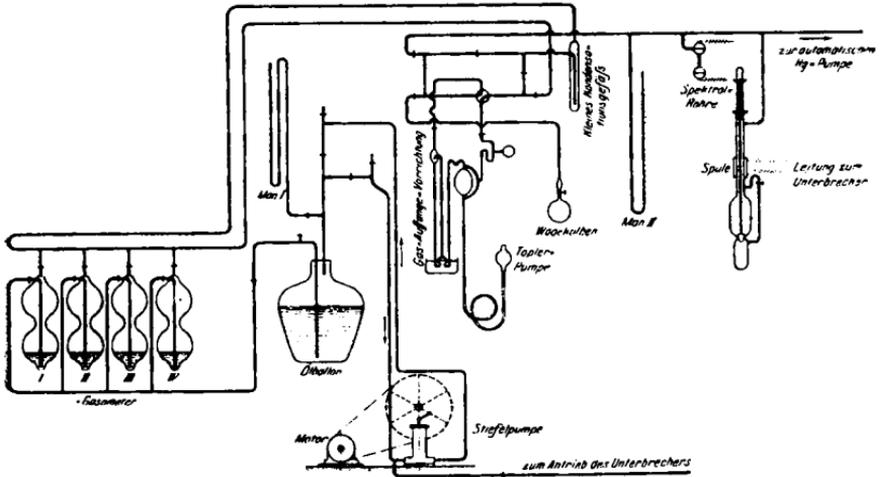


Fig. 1.

Schaltenschema für die fraktionierte Krystallisation des Argons mit Vorrichtungen zur völligen Rückgewinnung der Gase. Alle Glasrohrleitungen — sind miteinander verschmolzen.

Die Apparatur besteht aus einem schon erwähnten Behälter für Vakuumöl und aus vier aus Glas geblasenen je 10l fassenden Gasometern, einem kleinen Kondensationsgefäß und dem eigentlichen Fraktionierapparat mit Rührvorrichtung und Kühlschlange. Die ganze Apparatur war zusammenschmolzen, um den Zutritt atmosphärischer Luft unmöglich zu machen, ferner war sie so eingerichtet, daß kein Argon verloren gegeben werden brauchte. Bevor wir das Argon aus den Gasometern in das Fraktioniergefäß sich kondensieren ließen, wurde letzteres mit einer automatischen Quecksilberluftpumpe evakuiert.

a) Die Kondensation des Argons. Das kleine Kondensationsgefäß wurde jeweils durch feste Kohlensäure und Alkohol mittels eines Dewarschen Gefäßes gekühlt und sollte Spuren von Wasserdampf oder Öldampf aus dem Argon entfernen, ehe sich das Gas im Fraktioniergefäß kondensierte.

Das Fraktioniergefäß sei hier etwas näher beschrieben. Es besteht ganz aus Glas und zwar in der Hauptsache aus einem zylindrischen Teil, der durch eine Einschnürung in zwei Teile geteilt ist (Fig. 2). Innen ist in das durch die Einschnürung entstandene Verbindungsstück ein kegelförmiger Glasstopfen

eingeschliffen, der an einem längeren Glasstab sich befand und mit Hilfe einer besonderen, luftdichten Schraubvorrichtung in den Schliff hineingeschraubt oder zwecks Verbindung der beiden Räume aus ihm hoch geschraubt

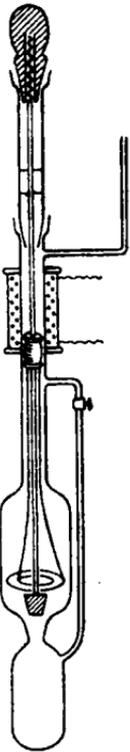


Fig. 2.

werden konnte. Wie sich weiter aus Fig. 2 ergibt, waren die beiden Räume, die durch den eingeschliffenen Stöpsel getrennt oder verbunden werden konnten, unter einander noch in Verbindung mit einem seitlich angesetzten Glasrohr, das durch einen Hahn verschlossen werden konnte. Vor der Kondensation war das ganze Fraktioniergefäß luftleer; die beiden Räume waren von einander getrennt, denn der Glasstopfen war in den Schliff hineingeschraubt und der Glasrohrhahn in der die beiden Räume außerdem verbindenden Glasrohrleitung geschlossen. Wurde nun frische, flüssige Luft von unten über das Fraktioniergefäß geschoben, so kondensierte sich das Argon in fester Form im oberen Raum, wie man aus der Zeichnung leicht ersieht. Als sich infolge der Druckverminderung die Kondensation verlangsamte, wurde durch Einpressen von Öl in die Gasometer das Argon aus diesen verdrängt, Feuchtigkeitsspuren und Öldampf konnten sich im kleinen Kondensationsgefäß vor dem Eintritt des Argons in das Fraktioniergefäß abscheiden. Es waren immer nur geringe Spuren.

In oberen Raum des Kondensationsgefäßes froh nun das Argon an der Wand wie ein klar durchsichtiger Zylinder aus Eis an. Es war so klar, daß es kaum bemerkt wurde, nur wenn man von oben in das Gefäß sah, erkannte man die Verdickung der Glaswand nach innen.

Wenn 20 l Argon kondensiert waren, z. B. je 10 aus Gasometer 1 und 2, so wurden die Hähne der Gasometer geschlossen.

b) Das Auftauen des Argons. Um das Argon in dem oberen Raum nun wieder zu verflüssigen, haben wir aus einer Sauerstoffbombe gasförmigen Sauerstoff in die flüssige Luft eingeleitet. Dadurch stieg die Temperatur derselben langsam an und erreichte bald den Schmelzpunkt des Argons. Der gefrorene Argonzylinder verschwand allmählich, und dafür erfüllte vollkommen klares, flüssiges Argon ungefähr die Hälfte des oberen Raumes im Fraktioniergefäß.

c) Das Ausrystallisieren des Argons. Bevor wir beschreiben, in welcher Weise das Ausrystallisieren des Argons vor sich ging, wollen wir zwei Hilfsvorrichtungen erläutern, deren wir uns bedient haben, um ein ganz langsames und dadurch fraktioniertes Ausrystallisieren zu erreichen.

Zunächst wollen wir die Einrichtung beschreiben, mit der wir ein ganz langsames Abkühlen der flüssigen Luft herbeigeführt haben. Es

ist dieselbe, die bereits früher von Fritz Schröter¹⁾ und dem einen von uns benutzt worden ist.

Sie besteht aus einer Spirale von 3 m langem Messingrohr mit 1 mm lichter Weite. Diese Spirale steckt in der flüssigen Luft und umgibt hierin das Fraktioniergefäß. Das obere Ende der Spirale wird mit einer Vakuumsleitung verbunden, an dem unteren Ende befindet sich ein von oben regulierbares Ventil, durch welches flüssige Luft, in feinem Strahl der Saugwirkung von oben folgend, in das Spiralrohr eintreten kann. In diesem verdampft sie rasch und entzieht dadurch der das Spiralrohr umgebenden flüssigen Luft Wärme. Auf diese Weise wird die flüssige Luft unter ihrem Siedepunkt abgekühlt und zwar hängt die Geschwindigkeit, mit der die Abkühlung bewirkt wird, von dem Vakuum am oberen Ende der Spirale ab.

Die zweite Einrichtung, die das langsame und fraktionierte Auskrystallisieren des Argons bewirkte, bestand in einem kleinen, elektrisch betätigten Rührer, wie aus der Figur 2 ersichtlich. In dem weiten Glasrohr, in das sich der obere Raum des Fraktioniergefäßes nach oben fortsetzt, befindet sich ein zylindrisches Stückchen Elektrolyteisenblech, von welchem nach unten zwei Aluminiumdrähte zu einer horizontalen Aluminiumspirale führen. Letztere sollte als Rührer in dem oberen Raume des Fraktioniergefäßes dienen. Sie umgab den Glasstab, der zum Schliff führte und war ohne jede Reibung beweglich. Über das eben erwähnte Glasrohr war eine starke Magnetisierungsspule geschoben, sie diente dazu, das zylindrische Eisenblech und damit auch die im flüssigen Argon befindliche Aluminiumspirale zu heben und nach Stromunterbrechung wieder fallen zu lassen. Auf diese Weise konnte also von außen, bezw. von ganz oben her die im flüssigen Argon befindliche Spirale als Rührer während des Krystallisationsprozesses betätigt werden. Zum Unterbrechen des Stromes in der Magnetisierungsspule diente ein Quecksilberunterbrecher mit Vakuumantrieb. (Vergl. Dissertation Froboese.)

Erste Fraktionierung.

Nun kommen wir zur Krystallisation selbst. Zunächst kam eine kleine Enttäuschung. Wir hatten gehofft, daß bei dem langsamen Abkühlen und der guten Rührung sich allmählich das Argon trüben, und daß sich aus ihm in allen Teilen der Flüssigkeit Kryställchen ausscheiden würden. Dieses trat aber nicht ein, und alle unsere Versuche nach dieser Richtung waren vergebens. Das Argon krystallisierte vielmehr als dünner Zylinder an der Glaswand aus. Als ungefähr die Hälfte der Flüssigkeit auf diese Weise sich ausgeschieden hatte, wurde zur Trennung des festen und flüssigen Anteils geschritten.

Durch die Schraubvorrichtung wurde der konische Glasstopfen aus dem Schliff langsam herausgezogen, nachdem vorher eine Ver-

¹⁾ Franz Fischer und Fritz Schröter, B. 43, 1448 [1910].

bindung der beiden Räume unter einander durch Öffnen des Glashahnes hergestellt worden war, um Druckausgleich erzielen zu lassen. Der flüssig gebliebene Anteil lief nunmehr in den unteren Raum.

Dann wurde der Glashahn wieder geschlossen und der Glasstopfen wieder in den Schliff hineingedreht, die beiden Räume also vollständig wieder von einander getrennt. Ferner wurde frische, flüssige Luft in das Dewarsche Gefäß gegeben, jetzt fror das Argon im unteren Gefäß ebenfalls ein.

Der Inhalt des oberen Raumes wurde dadurch zum Absieden nach Gasometer I gebracht, daß das Dewarsche Gefäß so weit gesenkt wurde, daß der obere Raum nicht mehr in der flüssigen Luft sich befand. Um das Absieden zu erleichtern, haben wir gleichzeitig das Vakuumöl aus Gasometer I nach dem großen Ölbehälter zurückgesaugt. Nachdem das Absieden beendet war, wurde nach Lüften des Glasstopfens in analoger Weise der Inhalt des unteren Raumes zum Absieden gebracht und nach Gasometer II abgesaugt.

Durch Dichtebestimmung mußte man sich nun überzeugen, ob eine Trennung des Gases in zwei Anteile von verschiedener Dichte erfolgt war.

Genau so wurde nun mit dem Inhalt von Gasometer III und IV verfahren. Sie wurden zusammen im Fraktioniergefäß kondensiert und durch langsames Gefrierenlassen in zwei Teile geteilt. Dann ließ man wieder den ausgefrorenen Anteil in das Gasometer III, den flüssig gebliebenen in das Gasometer IV zurücksieden, und abermals wurden Dichtebestimmungen vorgenommen.

Die Dichten, die wir für die einzelnen Gasometer erhalten haben, sind in den Tabellen 1—4 niedergelegt.

Tabelle 1. Gasometer I, feste Fraktion.

Druck	Temperatur	Gasgewicht	Dichte
764.7	17.3	0.4153	19.90
752.3	19.7	0.4055	19.913
749.9	19.8	0.4038	19.90

Mittelwert 19.90(4).

Tabelle 2. Gasometer II, flüssige Fraktion.

758.1	18.4	0.4114	19.946
757.2	19.8	0.4084	19.939
755.4	18.74	0.4092	19.945

Mittelwert 19.94(3).

Tabelle 3. Gasometer III, feste Fraktion.

Druck	Temperatur	Gasgewicht	Dichte
756.9	17.4	0.4110	19.908
747.4	17.1	0.4064	19.900
756.9	17.9	0.4105	19.91
754.9	18.92	0.4081	19.913
755.9	17.6	0.4106	19.92

Mittelwert 19.91(2).

Tabelle 4. Gasometer IV, flüssige Fraktion.

744.3	18.0	0.4044	19.949
757.6	17.81	0.4116	19.940

Mittelwert 19.94(4).

Vergleicht man die Dichten vor und nach der Fraktionierung, so ergibt sich folgendes Resultat.

Vor der Fraktionierung sind die Mittelwerte:

Gasometer:			
I.	II.	III.	IV.
19.94	19.94	19.94	19.94

Nach der Fraktionierung:

19.90	19.94	19.91	19.94
-------	-------	-------	-------

Dieses Resultat ist eigentlich direkt unmöglich, denn wenn wirklich eine Fraktionierung des Argons stattgefunden hat, dann müßte in den Gasometern II und IV, da es sich um gleiche Volumina handelt, die Dichte um ebensoviel gestiegen sein, als sie in I und III gefallen ist. Da nun in den Gasometern II und IV die flüssigen Fraktionen, gewissermaßen die Mutterlaugen, aufgefangen sind, in denen wir eventuell eingedrungene Luft vermuten konnten, so unterwarfen wir den Inhalt dieser Gasometer einer gründlichen Reinigung durch Zirkulation über glühendes Kupferoxyd und Calcium, wobei in den Zirkulationskreis die bereits mehrfach beschriebenen Absorptionsmittel eingeschaltet waren. Das Ergebnis war folgendes:

Für Gasometer II: Dichte 19.947 und 19.940. Mittelwert 19.94(4).

» » IV: » 19.940 » 19.948. » 19.94(4).

Die Gasometer II und IV waren demnach nicht durch Luft verunreinigt, denn die Dichten sind absolut identisch mit denen vor der Zirkulation. Luft mußte aber in den Apparat eingedrungen sein, denn als wir durch das Ergebnis der Fraktionierung stutzig gemacht, den ganzen Fraktionierapparat eingehend untersuchten, entdeckten wir, daß die zur Kontrolle des Vakuums am Apparat angeschmolzene Spektralröhre mit Außenbelegung durchgeschlagen war.

Die Luft konnte nur eingedrungen sein, während wir den Inhalt von Gasometer I und II, bzw. III und IV kondensierten. Denn dabei herrschte Unterdruck im Apparat.

Aus dem Fraktionierungsversuch kann aber trotz unseres Unglückfalles geschlossen werden, daß eine Fraktionierung des Argons selbst nicht stattgefunden hat, denn sonst hätte die Dichte in den Gasometern II und IV höher ausfallen müssen, als 19.94, dem normalen Werte für Argon, der auch durch die Zirkulation nicht verändert wurde.

Die eingedrungene Luft war deshalb in den auskrystallisierten Fraktionen zu suchen, also in den Gasometern I und III mit ihren niedrigen Dichten 19.90 und 19.91.

Wir hätten nun daran denken können, den Inhalt dieser Gasometer der Reinigung durch Zirkulation zu unterwerfen. Aber wir lernten aus der ersten Fraktionierung, daß wir in der Fraktionierung selbst ein sehr bequemes Mittel zur Reinigung des Argons haben, und wir beschloßen deshalb, die Fraktionen mit niedriger Dichte zusammenzugeben und abermals der Fraktionierung zu unterwerfen. Dann sollte in der neuen festen Fraktion die Luft sich finden, während die neue flüssige Fraktion den normalen Wert für Argon ergeben mußte.

Ferner wollten wir nunmehr die beiden Fraktionen mit der normalen Dichte 19.94 vereinigen und der Fraktionierung unterwerfen. Dieser Versuch mußte dann zeigen, ob das Gas mit der Dichte 19.94 einheitlich ist, denn die anderen Versuche zeigten uns ja, daß die Abtrennung von Verunreinigungen schon durch einmalige Fraktionierung sehr glatt erfolgt.

Bevor wir diese Versuche begannen, ersetzten wir die durchgeschlagene Spektralröhre durch eine neue und prüften den Apparat auf Dichtigkeit. Der Apparat hielt 24 Stunden das höchste Vakuum (Kathodenstrahlen) und konnte nun unbedenklich benutzt werden.

Zweite Fraktionierung:

1. Inhalt von Gasometer I und III.

Der Inhalt der Gasometer I und III (Dichte 19.90 bzw. 19.91) wurde im Fraktioniergefäß kondensiert, aufgetaut und langsam ausgefroren.

Die feste Fraktion ließen wir in Gasometer III zurück verdampfen, die flüssige wurde in Gasometer I aufgefangen. Die Dichten nach dem Fraktionieren waren folgende:

Tabelle 5. Gasometer III, feste Fraktion.

Druck	Temperatur	Gasgewicht	Dichte
755.7	22.96	0.4014	19.860
754.0	22.75	0.4008	19.863

Mittelwert 19.86(2).

Tabelle 6. Gasometer I, flüssige Fraktion.

760.3	23.2	0.4054	19.950
760.5	22.0	0.4074	19.942
750.1	20.14	0.4047	19.960
751.4	19.28	0.4067	19.965

Mittelwert 19.95(4).

Stellt man die Mittelwerte vor und nach der Fraktionierung zusammen, so ergibt sich folgendes Bild:

	Gasometer III	Gasometer I
Vor der Fraktionierung . . .	19.91	19.90
Nach der Fraktionierung . . .	19.86	19.95

Addiert man die Werte nach der Fraktionierung und halbiert die Summe, so kommt man genau zu der Dichte, die vor der Fraktionierung geherrscht hatte. Nämlich $19.86 + 19.95 = 38.81$, die Hälfte von 39.81 ist 19.905, also der Wert der dem Durchschnitt der Dichten vor der Fraktionierung entspricht.

Diesmal war also bestimmt nichts in den Apparat eingedrungen, wie wir übrigens auch durch Kontrolle mit Hilfe der Spektralröhre feststellen konnten.

Die Dichte für die flüssige Fraktion ist jetzt im Mittel 19.95 (4), also etwas höher als die Dichte des Argons sonst von uns gefunden wurde. Man kann dies ja schließlich Versuchsfehlern zuschreiben, zumal in der Tabelle 6 auch einmal ein Wert 19.942 vorkommt, aber wir haben doch so sorgfältig gearbeitet, daß auch eine andere Erklärung herangezogen werden darf.

Es ist nämlich möglich, daß das Gas mit der Dichte 19.954 neonfreies Argon ist. Ramsay¹⁾ hat gezeigt, daß, wenn man luftfreies Argon verflüssigt, sich das Neon mitkondensiert, daß aber, wenn man luft- bzw. stickstoffhaltiges Argon verflüssigt, das Neon sich größtenteils nicht kondensiert, sondern daß es über dem flüssigen Argon gasförmig bleibt. Diese Tatsache hat Ramsay direkt benutzt, um das Neon vom Argon zu trennen.

¹⁾ Vergl. Travers, Exper. Untersuchung von Gasen, S. 233.

In unserem Falle ist nun Ähnliches denkbar. Die ganze Luft, die uns bei der ersten Fraktionierung in den Apparat gedrungen war, war diesmal nicht mehr auf vier, sondern auf zwei Gasometer verteilt, bzw. in diesen angereichert. Es mag nun sein, daß die Konzentration des beigemischten Stickstoffes in diesem Falle genügt hat, um bei der Kondensation des Inhalts der Gasometer III und I die Mitverflüssigung des Neons zu verhindern. Dann versteht man, daß man jetzt in der flüssigen Fraktion neonfreies Argon mit der etwas höheren Dichte 19.95 (4) vorfindet.

Reinigung der Fraktion in Gasometer III.

Wenn unsere bisherigen Überlegungen richtig waren, dann mußte man durch Zirkulation über glühendes Calcium das Gas mit der Dichte 19.86 reinigen können. In der Tat fanden wir nach 36-stündiger Zirkulation über glühendes Calcium folgende Dichten: 19.912, bzw. 19.920 bzw. 19.921. Im Mittel **19.92**. Daß wir trotz 36-stündiger Zirkulation mit der Dichte nicht höher gekommen sind, steht unseres Erachtens im Einklang mit der Begründung, die wir oben für die hohe Dichte 19.95(4) gegeben haben. Denn wenn das Gas in Gasometer I frei ist von Neon, dann muß das Neon mit der geringen Dichte (= 10) irgend wo anders gefunden werden. Wir nahmen an, es sei bei der Kondensation im oberen Teil des Kondensationsgefäßes bzw. in den Rohrleitungen stehen geblieben. Es muß deshalb nachher in dem Gasometer zu finden sein, in dem wir die feste Fraktion, die wir zuerst haben abdampfen lassen, aufgefangen haben; es muß sich also in Gasometer III bemerkbar machen, und zwar derart, daß nach Beseitigung der Luft die Dichte niedriger bleibt, als sie für Argon mit dem üblichen kleinen Neon-Gehalt sonst gefunden wird.

Durch die Zirkulation des Inhalts von Gasometer III sind wir statt bis zur Dichte 19.94 nur bis zur Dichte 19.92 gekommen. Addiert man die hohe Dichte in Gasometer I = 19.95(4) zu der niedrigen in Gasometer III = 19.918, so ergibt sich nach Division durch 2 die Dichte 19.936, also rund 19.94. Wenn man die Schwierigkeit der ganzen Arbeitsweise einerseits und die Fehlergrenzen andererseits beachtet, darf man die Erklärung für die zu hohe bzw. zu niedrige Dichte durch Abtrennung des Neons infolge der Gegenwart von Luft als berechtigt betrachten. Daß andererseits bei Abwesenheit von Luft das Neon auch bei der fraktionierten Krystallisation nicht abgetrennt wird, geht mit Sicherheit aus der Fraktionierung des Inhalts von Gasometer II und IV hervor.

Zweite Fraktionierung.

2. Inhalt von Gasometer II und IV.

In Gasometer II bezw. IV waren nach der ersten Fraktionierung die flüssigen Fraktionen aufgefangen worden, sie zeigten im Mittel die Dichten 19.94 bezw. 19.94. Diese Dichten änderten sich auch nicht, nachdem die Gase zur Entfernung etwa beigemischter Luft 24 Stunden über Kupferoxyd und Calcium zirkuliert hatten.

Der Inhalt der beiden Gasometer wurde nun kondensiert und in einen ausgefrorenen und einen flüssig gebliebenen Anteil getrennt. Der zuerst absiedende feste Anteil wurde in Gasometer IV aufgefangen, die flüssige Fraktion in Gasometer II.

Die Dichtebestimmungen ergaben folgende Werte:

Tabelle 7. Gasometer IV, feste Fraktion.

Druck	Temperatur	Gasgewicht	Dichte
764.1	21.6	0.4096	19.933
757.3	20.42	0.4077	19.941
764.0	19.75	0.4122	19.933
755.1	20.39	0.4067	19.946

Mittelwert (19.933) 19.94.

Tabelle 8. Gasometer II, flüssige Fraktion.

752.2	19.95	0.4057	19.946
762.6	22.4	0.4076	19.928
761.2	22.7	0.4064	19.933
752.9	20.0	0.4063	19.953

Mittelwert 19.94(0).

Durch die Fraktionierung der Inhalte von Gasometer II und IV sind wir also wieder zu Gasen gelangt, deren Dichte 19.94 beträgt. Es ist also hierbei keine Trennung des Argons in einen leichteren und einen schwereren Bestandteil erfolgt. Man darf aus diesem, in jeder Beziehung einwandfrei verlaufenen Versuch den Schluß ziehen, daß das Argon im wesentlichen ein einheitliches Gas ist, dem die Dichte 19.94 bezw. 19.95 und damit das Atomgewicht 39.9 zukommt.

Die Unstimmigkeit an der Stelle Argon-Kalium bleibt demnach vorerst bestehen, genau so, wie es für die Stelle Tellur-Jod die neuesten und exaktesten Untersuchungen ergeben haben.

Zusammenfassung:

1. Es wurde ein Apparat konstruiert, der zur fraktionierten Krystallisation von Gasen geeignet ist. Sein wichtigster Teil ist ein Fraktioniergefäß, das die Trennung der festen von der flüssigen Fraktion bei völligem Ausschluß von Luft und bei jedem Druck gestattet. Das Kondensieren des Ar-

gons geschieht mit frischer flüssiger Luft, die Verflüssigung durch Einleiten von Bomben-Sauerstoff in die flüssige Luft, die Abkühlung des flüssigen Argons zwecks Ausfrierens geschieht mit Hilfe einer Kühlspirale, die gestattet, die Temperatur der flüssigen Luft langsam unter ihren Siedepunkt herabzusetzen. Während der Krystallisation bewegt sich im flüssigen Argon ein Rührer, der von außen elektromagnetisch angetrieben wird. Als Stromunterbrecher für die Magnetisierungsspule dient ein Quecksilberunterbrecher mit Vakuumantrieb.

2. Das zu den Versuchen benutzte Argon (40 l) hatte die Dichte 19.94. (Die Dichte des Sauerstoffs = 16 gesetzt.)

3. Es wird gezeigt, daß durch die fraktionierte Krystallisation wiederum nur Gas von der Dichte 19.94 erhalten wird. Die Dichte der festen und der flüssigen Fraktion ist gleich.

4. Wird dem Argon Luft beigemischt, vor oder während der Kondensation z. B. soviel, daß seine Dichte auf 19.90 sinkt, dann wird das Neon, das in der Menge von etwa 1 pro Mille dem Argon beigemischt ist, nicht verflüssigt; es findet sich dann nachher bei der zuerst absiedenden, in unserem Falle der festen Fraktion.

5. Die dem Argon beigemischte Luft friert schon bei einer Fraktionierung praktisch quantitativ mit dem Argon aus. Die flüssig bleibende Hälfte des Argons ist frei von Luft und hat die normale Dichte 19.94. Ist aber die dem Argon beigemischte Luftmenge genügend groß, so verhindert sie bei der Kondensation des Argons das Mitkondensieren des Neons. Die bei dieser Fraktionierung flüssig bleibende Hälfte des Argons enthält dann kein Neon und hat dementsprechend die etwas höhere Dichte 19.95(4). Entfernt man aus der festen Fraktion, die zuerst absiedet und dadurch das nicht kondensierte Neon mit sich fortführt, durch chemische Mittel die Luft, so steigt die Dichte dieses Argons z. B. von 19.86 auf 19.92. Das letztere Gas ist ein Argon mit verdoppeltem Neongehalt.

6. In ihrer Gesamtheit beweisen die Versuche, daß die Methode der fraktionierten Krystallisation ausgezeichnet gearbeitet hat. Sie gestattete bei Anwesenheit geringer Spuren Luft, diese nach der einen Fraktion, der festen zu schieben. Die flüssige Fraktion ist dann frei von Luft, und zwar geschieht die Trennung in einer einzigen Operation.

Ein etwas größerer Luftgehalt verhindert die Kondensation des im Rohargon enthaltenden Neons und gestattet, auf diese Weise in einer Operation eine neonfreie und eine neonreichere Fraktion zu gewinnen.

In keinem einzigen Falle aber ließ sich die Dichte des Argons höher treiben, als bis auf 19.95(4), das ist bis zur Dichte des neonfreien Argons. Es läßt sich also durch die fraktionierte Krystallisation vom Argon kein schwereres Gas abtrennen und in der einen Fraktion anreichern. Das Argon von der Dichte 19.95 muß deshalb nach wie vor als einheitlich betrachtet werden, und man muß sich mit seinem Atomgewicht 39.9 abfinden.

Berlin, im November 1910.