

Bei den Versuchen der Explosionsempfindlichkeit mit dem Fallhammer genügte meistens eine Fallhöhe von einem Zentimeter bei einem Gewichte des Hammers von 500 g, um den Körper zum Explodieren zu bringen.

10 g in einem Trauzlschen Bleiblock mit einer Knallquecksilberkapsel Nr. 8 zur Explosion gebracht, ergaben eine Ausbuchtung von 242 ccm netto. Die Ausbuchtung wäre voraussichtlich bedeutend größer gewesen, wenn nicht infolge des geringen Volumens der Substanz die Aushöhlung des Bleiblocks fast vollständig ausgefüllt gewesen wäre, somit die deckende Sandschicht nur eine sehr geringe war.

Am interessantesten waren die Versuche, die angestellt wurden, um die Substanz auf ihre Initialwirkung hin zu untersuchen. In einer Kupferhülse Nr. 8 wurden 0.5 g Substanz, unter geeigneten Vorsichtsmaßregeln natürlich, einem langsam ansteigenden Druck ausgesetzt, um einen Initialzündherzustellen. Bei einem Drucke von ca. 250 Atmosphären explodierte der Körper, und die Hülse durchschlug glatt eine bronzene Unterlage von 3.5 mm Stärke, ein darunter liegendes Tuch in mehreren Schichten und den etwa 1 cm starken Holzboden des Apparates.

Aus diesen Versuchen geht somit hervor, daß es sich um einen höchst gefährlichen Körper handelt, der z. B. bedeutend gefährlichere und stärkere Explosionseigenschaften als Knallquecksilber (Ausbuchtung im Bleiklotz 77 ccm) besitzt.

Beim Experimentieren mit diesen Körpern ist daher äußerste Vorsicht geboten.

333. A. Sieverts und E. Bergner:

Versuche über die Löslichkeit von Argon und Helium in festen und flüssigen Metallen.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 12. August 1912.)

»Versuche zu beschreiben, die zu keinem Ergebnis geführt haben, ist notwendig, wenn auch nicht immer angenehm.« Mit diesem Satze leiteten Ramsay und Travers den Bericht über eine Arbeit¹⁾ ein, in der sie das Diffusionsvermögen von Helium und Argon durch Metalle geprüft hatten. Keines der beiden Gase diffundierte durch Eisen, Palladium und Platin, auch nicht, wenn die Metalle auf 900—950° erhitzt wurden.

Wir könnten denselben Satz an die Spitze unserer Mitteilung stellen, denn keiner der zahlreichen Versuche, Argon oder Helium in einem festen oder flüssigen Metall zu lösen, hat eine sicher meß-

¹⁾ Proc. Roy. Soc. London **61**, 267. Ref. Ph. Ch. **24**, 180 [1897].

bare Löslichkeit der Gase ergeben. Für festes Eisen, Palladium und Platin war dieses Ergebnis nach der eben angeführten Abhandlung von Ramsay und Travers vorauszusehen; denn Diffusion und Löslichkeit sind notwendig miteinander verknüpft. Am ersten war ein Lösungsvermögen bei den Metallen zu erwarten, die andere Gase absorbieren oder große chemische Reaktionsfähigkeit besitzen. Deshalb wurden die folgenden ausgewählt: festes und flüssiges Kupfer, Nickel, Palladium und Eisen; flüssiges Silber, festes Tantal; flüssiges Aluminium und Magnesium. Außerdem wurde flüssiges Gold und festes Uran geprüft, letzteres, weil es selbst Helium erzeugt.

Die Herstellung der Gase.

1. Das Argon wurde nach der von Franz Fischer¹⁾ angegebenen Methode aus Luft mit Calciumcarbid (Polzenius-Gemisch) hergestellt. Der von Hempel und Vater²⁾ vorgeschlagene Ersatz des teuren Absorptionsgefäßes durch eine leere eiserne Quecksilberflasche hat sich als sehr zweckmäßig erwiesen. Da wir keiner sehr großen Argonmenge bedurften, haben wir das in die Zirkulation des Apparates eingeschaltete Gasometer fortgelassen und das Rohargon mittels einer Töplerpumpe in ein Flaschengasometer³⁾ gepumpt. Zur Reinigung wurde das Rohargon in ein kleines Quecksilbergasometer⁴⁾ gebracht und durch die Reinigungsapparate in ein zweites gleiches Quecksilbergasometer übergeführt. Zur Reinigung diente festes Ätzkali, ein hoch erhitztes Gemisch von Calciumoxyd, Magnesium und Natrium und glühendes Kupferoxyd. Das Rohargon wurde von einem Gasometer zum anderen so lange hin und hergeleitet, bis es keine Volumenabnahme mehr zeigte. Das Gas gab ein reines Argonspektrum. Gelegentlich wurde das von Hempel angegebene Absorptionsgemisch⁵⁾ durch die Maquennesche Mischung⁶⁾ von gebranntem Kalk und Magnesium ersetzt. Dabei konnten wir bestätigen, daß der von Hempel vorgeschlagene Zusatz von Natrium die Absorption sehr befördert, denn das nach Maquenne dargestellte Argon enthielt bei gleicher Arbeitsdauer noch Stickstoff, der in einer Versuchsreihe mit metallischem Uran zunächst eine Absorption des Argons vortäuschte.

2. Das Helium wurde aus Cleveit (von Kahlbaum bezogen) durch Erhitzen im elektrischen Ofen hergestellt. Das gepulverte Mineral befand sich an dem geschlossenen Ende eines Porzellanrohres. Das entwickelte Gas ließen wir in dem Porzellanrohr über eine Schicht von glühendem Kupferoxyd und über ein Schiffchen mit festem Ätzkali streichen, um H₂, H₂O und CO₂ zu

¹⁾ B. 41, 2017 [1908].

²⁾ Georg Vater, Dissertation, Dresden 1910.

³⁾ Reckleben und Lockemann, Z. f. chem. Apparatenkunde 1, 238 [1906].

⁴⁾ Travers, Experim. Untersuchung von Gasen 27, 28, [1905].

⁵⁾ 1 Gew.-Tl. Mg, 5 Tle. CaO, 0.25 Tle. Na; Hempel, Gasanalyt. Methoden, 3. Aufl. S. 150 [1900].

⁶⁾ Bei Travers, l. c. S. 103.

entfernen. Ein Quecksilbermanometer zeigte den jeweiligen Druck an, den das Helium in dem vorher evakuierten Apparate erreichte. — Zur Reinigung des Heliums wurde dieselbe Anordnung benutzt wie beim Argon, doch war in den Apparat noch ein Rohr mit Tierkohle eingeschaltet, die vorher durch Erhitzen im Vakuum gasfrei gemacht worden war. Während der Reinigung des Heliums wurde das Kohlerohr in flüssige Luft getaucht¹⁾. Das Spektrum des gereinigten Gases zeigte nur Heliumlinien.

Da über die für die Helium-Abgabe günstigen Temperaturen nichts Sicheres bekannt war, haben wir in einem besonderen Versuch 5.0 g Cleveit stufenweise erhitzt und die einzelnen Heiztemperaturen so lange innegehalten, bis die Gasabgabe praktisch zum Stillstand gekommen war. Dann wurde das Gas jedesmal abgepumpt und gemessen. Zwischen 300° und 350° wurde eine geringe Menge Gas abgegeben, die noch nicht das Heliumspektrum zeigte. Alle späteren Anteile ergaben sehr deutlich die Heliumlinien, doch waren daneben noch andere Linien erkennbar, die wahrscheinlich dem Argon oder Stickstoff angehörten.

Tabelle.

Erhitzungsdauer in Minuten	Temperatur gesteigert bis	Enddruck in mm Hg	Abgepumpt ccm (0°, 760 mm)
25	520°	80	3.8
25	620°	40	2.5
45	770°	257	14.5
40	1020°	294	16.5
30	1220°	86	3.1
165			zusammen 40.4 ccm

Die Gesamtmenge des Gases betrug 40.4 ccm. Aus 1 g Cleveit wurden also 8.1 ccm Rohhelium gewonnen²⁾: Die Tabelle läßt erkennen, daß bis 600° nur wenig Helium abgegeben wird, bis 750° etwa die Hälfte und bis 1000° der größte Teil, weiteres Erhitzen bis 1200° hat nur wenig Erfolg. Für eine gute Ausbeute ist also erforderlich, den Cleveit auf 1000—1200° zu erhitzen. Man sollte deshalb stets Porzellanrohre anwenden. Evakuierte Hartglasrohre lassen sich nicht hoch genug erhitzen; bei Quarzrohren geht Helium durch Diffusion verloren³⁾.

Als dieser Versuch angestellt wurde (Januar 1911), war uns die Arbeit von Wood⁴⁾ über die Entwicklung von Helium durch Erhitzen

¹⁾ Dewar, Proc. Roy. Soc. London **74**, 127 [1904].

²⁾ Hillebrand erhielt aus 1 g norwegischem Cleveit 6.1 ccm He, vergl. Ramsay, A. ch. [7] **13**, 442 [1898].

³⁾ Jacquerod und Perrot, C. r. **139**, 789 [1904].

⁴⁾ Wood, Proc. Roy. Soc. London **84**, 70 [1910].

von Monazit und Thorianit noch nicht bekannt. Ein Vergleich zeigt, daß sich der Cleveit sehr ähnlich verhält wie die beiden genannten Mineralien. Die durch stufenweises Erhitzen bei verschiedenen Temperaturen abgegebenen Bruchteile des Gesamtheliums betragen nach Wood (in %):

Erhitzt bis	Monazit %	Thorianit %	Cleveit %
280—300°	0.7	0.7	—
450°	12.7	—	—
500°	—	8.5	9.5
720°	68.6	—	—
750°	—	62.3	50 ¹⁾
900°	88.3	—	—
1000°	—	100	94
1200°	98.3	—	100

In der letzten Spalte sind die von uns am Cleveit gefundenen Zahlen zusammengestellt. Der Verlauf der Gasabgabe ist derselbe, und die zahlenmäßige Übereinstimmung würde noch besser sein, wenn wir für jede Temperatur eine ähnlich lange Erhitzungsdauer benutzt hätten wie Wood (bis 320 Stunden!). Außerdem gelten die Zahlen von Wood für reines Helium, die unsrigen für Roh-Helium.

Da Wood nachgewiesen hat, daß oberhalb 1000° dieselbe Heliummenge frei wird wie bei chemischem Aufschluß der Mineralien, so ist für die praktische Darstellung des Heliums das bequeme Verfahren der direkten Erhitzung auf 1000—1200° im Porzellanrohr am meisten zu empfehlen ²⁾.

In einem besonderen Versuch wurde geprüft, ob der Cleveit beim Erkalten in Helium das Gas wieder aufnimmt. Doch wurde kein Anzeichen von Absorption gefunden.

Die Absorptionsversuche

wurden ebenso ausgeführt, wie es kürzlich für Platin und Wasserstoff ³⁾ beschrieben ist. Die Substanz befand sich an dem geschlossenen Ende eines Porzellanrohrs, dessen leerer Raum möglichst vollständig durch einen unglasierten Porzellanstab ausgefüllt war. Vor der Messung wurde

¹⁾ Auch nach Travers geben die Mineralien beim Erhitzen bis Rotglut etwa die Hälfte des vorhandenen Heliums ab.

²⁾ In ähnlicher Weise wie das Helium von den Mineralien, wird die Emanation aus Radiumpräparaten beim Erhitzen abgegeben (vergl. Curie, Die Radioaktivität, Deutsche Ausgabe, 2. Bde., Leipzig 1912).

³⁾ B. 45, 221 [1912].

das Rohr evakuiert, und dann aus einer Meßbürette das Gas eingelassen. Die im Absorptionsrohr als »frei + absorbiert« vorhandene Gasmenge wurde durch Abpumpen bestimmt, zuweilen auch als Differenz des vor und nach dem Einlassen des Gases in der Meßbürette vorhandenen Gasvolumens. Für die Bestimmung des freien Volumens konnte in einigen Fällen Stickstoff, beim Aluminium Wasserstoff dienen; in anderen Fällen wurden Argon und Helium nacheinander geprüft, und aus der Gleichheit der aufgenommenen Volumina der Schluß gezogen, daß eine Absorption nicht stattgefunden hatte. Für Temperaturen bis 1300° wurde ein Heräus-Ofen, für höhere Temperaturen ein Silundumofen¹⁾ gebraucht. Das zu den Absorptionsversuchen benutzte Argon und Helium wurde aufgefangen und bei der Reinigung dem Roh-Argon oder -Helium zugesetzt.

Im Folgenden soll ganz kurz über das Verhalten der einzelnen Metalle berichtet werden.

1. 148.3 g Kupferdraht wurden im Quarzglaskolben²⁾ nach einander mit Stickstoff, Helium und Argon zusammengebracht. Der Kolben nahm von allen 3 Gasen bei Temperaturen zwischen 500° und 900° die gleichen Volumina auf. Beim Helium machte sich die Diffusion durch das Quarzglas sehr bemerkbar: während zweistündigen Erhitzens zwischen 700° und 900° gingen 1.5 ccm verloren. — Flüssiges Kupfer (51 und 56 g) wurde in einem glasierten Rohr aus Berliner Hartporzellan bei 1170° mit dem gleichen Ergebnis untersucht. Während Argon und Stickstoff sehr rasch konstante Volumeinstellung gaben, wurde beim Helium ein regelmäßiger Rückgang des Bürettenvolumens von 0.06 ccm in je 5 Minuten beobachtet, der auf Diffusion zurückzuführen ist.

2. Flüssiges Silber (16 g) gab mit Argon und Stickstoff bei 1120° fast die gleichen Werte, ebenso

3. Flüssiges Gold (35 g) bei 1220° mit Helium und Stickstoff.

4. Nickel (47 g) wurde mit Stickstoff und Helium in einem unglasierten Rohr aus Meißener Porzellan (Masse P 57) zusammengebracht. Beide Gase gaben bei 1200°, 1400° (Metall fest) und 1500° (Metall flüssig) sehr gut übereinstimmende Werte.

5. Elektrolyt-Eisen (51 g) wurde bei 1200°, 1400° und oberhalb des Eisenschmelzpunktes bei 1550° gegen Helium und Argon untersucht. Auch hier wurden fast übereinstimmende Werte erhalten.

¹⁾ Sieverts und Krumbhaar, Ph. Ch. 74, 284 [1910]. Die dort beschriebenen Kohlenelektroden sind mittlerweile durch gekühlte Kupferelektroden ersetzt worden.

²⁾ Wir verdanken diesen Versuch Hrn. Jurisch. Über die Versuchsanordnung vergl. Ph. Ch. 77, 591 [1911].

6. Dasselbe gilt von Palladium (12 g), Helium und Stickstoff bei 1400° und 1600°.

Bei den Eisen- und Palladiumversuchen wurden mit Helium auch bei 1500 und 1550° sehr rasch konstante Einstellungen erreicht; während des Nickelversuchs aber bei 1500° ein Rückgang des Volumens von 0.4 ccm in je 5 Min. beobachtet. Solche Unterschiede erklären sich aus der verschiedenen (von der Brenntemperatur abhängigen) Dichtigkeit der Porzellanmasse (unglasiert, Meißen, Masse P 57)¹⁾. Jedenfalls ist ein gut durchgebranntes Porzellan auch bei sehr hohen Temperaturen weniger durchlässig für Helium als das Quarzglas bei 900°.

7. Flüssiges Aluminium (10 g) und Magnesium (6.8 g) wurden bei 920° mit Argon geprüft; für Aluminium diente Wasserstoff als Vergleichsgas, beim Magnesium wurde aus der sofort konstanten Einstellung geschlossen, daß kein Absorptionsvorgang stattfand. Beide Metalle griffen das Porzellanrohr stark an; das Magnesium war z. T. in das kalte Ende des Porzellanrohrs destilliert²⁾.

8. Metallisches Uran war als braunschwarzes Pulver von Schuchardt in Görlitz bezogen worden. 6.9 g davon wurden in einem Magnesiaschiffchen nach einander in Wasserstoff, Helium, nochmals in Wasserstoff und sodann in Argon bei 1120° behandelt. Die von dem Absorptionsrohr aufgenommene Gasmenge war beim Helium 0.4 ccm größer, beim Wasserstoff beide Mal 2.1 ccm größer als beim Argon. Das dem Schiffchen zunächst liegende Ende des Porzellanstabes war tief schwarz gefärbt, dann folgte ein gelber Beschlag, der an der Luft nach Phosphorwasserstoff roch. Um das Uran für weitere Versuche zu reinigen, glühten wir es 2 Stunden bei 1200° im Wasserstoffstrom. Aber auch danach war das Pulver noch nicht frei von flüchtigen Stoffen. Für die zweite Versuchsreihe kamen 10.4 g des in Wasserstoff geglühten Urans zur Verwendung. Die Differenz zwischen Helium und Argon betrug trotz der größeren Metallmenge dieses Mal bei 1120° nur 0.3 ccm, war also kaum größer als die wahrscheinlichen Versuchsfehler. Für Helium konnte somit eine Absorption nicht sicher nachgewiesen werden.

Mit Wasserstoff wurden folgende Zahlen erhalten:

10.4 g Uran, Temp. 1120°, Vergleichsgas: Argon.

Druck mm Hg (p)	abs. ccm H ₂ (m)	$\sqrt{p} : m$
767	1.94	14.3
767	1.78	15.6
340	1.14	16.1

¹⁾ Vergl. hierzu Ph. Ch. 74, 283 f. [1910].

²⁾ Vergl. v. Wartenberg, Z. a. Ch. 56, 331 [1908]

Die Werte sind zwar, auf die gleiche Uranmenge berechnet, erheblich kleiner, als in der ersten Versuchsreihe (mit unreinerem Metall), doch sprechen sie deutlich für das Vorhandensein einer Absorption. Die absorbierte Menge m scheint der Quadratwurzel aus dem Wasserstoffdruck proportional zu sein (vergl. Spalte 3 der Tabelle). Wir haben die Versuche nicht weiter fortgesetzt, weil das Metall nicht rein war. Möglicherweise spielt bei der Ammoniak-Synthese nach Haber außer der Nitridbildung auch die Absorption des Wasserstoffs durch Uran eine Rolle.

9. Bei den Versuchen mit Tantal wurde derselbe Draht benutzt, wie kürzlich bei der Untersuchung des Systems: Tantal-Wasserstoff¹⁾, Für Helium wurden stets etwas höhere Werte gefunden als für Argon, doch waren die für »absorbiert« berechneten Mengen der Metallmenge nicht proportional:

Tantaldraht	Temperatur	Druck	»abs.« ccm He
5.0 g	1120°	765 mm	0.44
5.0 »	1220°	765 »	0.43
22.9 »	1220°	757 »	0.56
22.9 »	1320°	757 »	0.53

Wenn eine Löslichkeit vorhanden ist, so ist sie jedenfalls gering. Da das Tantal Stickstoff absorbiert¹⁾, so täuschen Verunreinigungen des Heliums mit Stickstoff eine Absorption vor. In der Tat wurden bei Benutzung eines Heliums, das schon einmal für Versuche benutzt und deshalb sicher weniger rein war, erheblich höhere Absorptionzahlen erhalten (ca. 1 ccm für 10 g Tantal).

10. Endlich sei noch erwähnt, daß Quarzglas-Pulver (6.7 g)²⁾ auf sein Lösungsvermögen für Helium und Wasserstoff geprüft wurde. Als Vergleichsgas diente Stickstoff. Bei 1100° wurde bei beiden Gasen eine Absorption von 0.1 ccm gefunden. Da Helium und Wasserstoff bei 1100° durch Quarzglas diffundieren, so ist nicht zu bezweifeln, daß sie auch gelöst werden. Wahrscheinlich würde bei Anwendung großer Mengen von Quarzglas die Absorption sicher meßbar werden. Auch bei einigen der hier untersuchten Metalle ist es nicht ausgeschlossen, daß große Mengen meßbare Löslichkeit ergeben würden, daß also hier die Verhältnisse ähnlich liegen wie bei Wasserstoff und Platin³⁾.

Die Unfähigkeit des Argons und des Heliums, sich in den Metallen zu lösen, erinnert an die zahlreichen vergeblichen Versuche,

¹⁾ Sieverts und Bergner, B. 44, 2394 [1911].

²⁾ Von W. C. Heräus, Hanau.

³⁾ Sieverts und Jurisch, B. 45, 221 [1912].

irgendwelche chemischen Verbindungen der beiden Gase darzustellen¹⁾. Vielleicht beruhen Unlöslichkeit und Mangel an chemischer Verwandtschaft auf der gleichen Ursache.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche waren mit der Absicht angestellt worden, die Abhängigkeit der gelösten Menge vom Gasdruck für die Lösung eines einatomigen Gases in einem Metall festzustellen²⁾. Mit besserem Erfolg ist in letzter Zeit für den gleichen Zweck der ebenfalls einatomige Quecksilberdampf verwendet worden. Als lösendes Metall diene flüssiges Zinn. Über die Untersuchung wird demnächst berichtet werden.

Zusammenfassung: Die über die Löslichkeit des Argons und Heliums in festen und flüssigen Metallen ausgeführten Versuche haben in keinem Falle eine sicher meßbare Löslichkeit der beiden Gase ergeben. — Die Abhängigkeit der Helium-Abgabe des Cleveits von der Erhitzungstemperatur wurde festgestellt. Für die praktische Darstellung des Heliums ist das einfachste Verfahren die direkte Erhitzung des gepulverten Minerals auf 1000—1200° im Porzellanrohr. Porzellan ist bei hohen Temperaturen für Helium viel weniger durchlässig als Quarzglas.

Metallisches Uran absorbiert wahrscheinlich Wasserstoff (100 g Metall etwa 1.6 mg H₂ bei 1100° und 760 mm Gasdruck).

Leipzig, den 10. August 1912.

384. O. Harries: Zur Kenntnis der Aldehydo-bernsteinsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 3. August 1912.)

W. H. Perkin jr.³⁾ hat zuerst die Aldehydo-bernsteinsäure durch Spaltung ihres Acetals als braunes Öl erhalten, von Derivaten aber nur das Phenylhydrazid-phenylhydrazon beschrieben.

In Gemeinschaft mit Alefeld⁴⁾ habe ich später dieselbe Säure durch Oxydation der Allyl-essigsäure mit Ozon bereitet und diese Gelegenheit benutzt, sie näher zu charakterisieren. Wir stellten auf spektrochemischem Wege ihre Aldehydnatur fest, bestimmten Siedepunkt und spez. Gewicht und gewannen von Derivaten das Semicarbazon und das Nitrophenyl-hydrazon. Weiter fanden wir, daß die ölige Aldehydosäure, Sdp. 134—136°, 10—12 mm beim Stehen

¹⁾ Vergl. besonders: Franz Fischer und F. Schröter, B. 43, 1464 [1910].

²⁾ Vergl. Sieverts, Z. El. Ch. 16, 712 [1910].

³⁾ Soc. 75, 11—19 [1899]. ⁴⁾ B. 42, 165 [1909].