

## Die Gewinnung und Verwendung der Edelgase\*

Von Dr. PH. SIEDLER

I.G. Farbenindustrie A.-G., Werk Griesheim

Eingeg. 3 August 1938

Wissenschaftliche Entdeckungen werden für den technischen Fortschritt am fruchtbarsten und entwickeln sich selbst am raschesten weiter, wenn sie in die richtige Zeit hineingeboren werden, d. h. wenn sie in dem Stande der Technik einen aufnahmefähigen Boden für ihre praktische Anwendung finden und, mit dem durch sie veranlaßten technischen Fortschritt in Wechselwirkung tretend, selbst immer wieder neuen Ansporn für ihre weitere Entfaltung erhalten. Das gilt in ganz besonderem Maße für die Entdeckung, die technische Gewinnung und die Verwendung der Edelgase.

Sir William Ramsay hatte gemeinsam mit Lord John William Rayleigh im Jahre 1895<sup>1)</sup>, angeregt durch dessen Beobachtung<sup>2)</sup>, daß atmosphärischer „Stickstoff“ schwerer ist als auf chemischem Wege gewonnener, das Argon als Begleiter der Luft entdeckt. Im gleichen Jahre gelang es Ramsay weiter, ein schon von William Francis Hillebrand<sup>3)</sup> vom U. S. A. Geological Survey beim Auflösen von Cleveit beobachtetes inertes Gas ebenfalls als ein neues Edelgas, das Helium<sup>4)</sup>, zu identifizieren. Seine unermüdliche Suche nach dem von ihm auf Grund des Periodischen Systems vorausgesagten Edelgase, welches zwischen Helium und Argon stehen, also leichter als dieses sein mußte, wäre aber erfolglos verlaufen und die Reihe der Edelgase ein Torso geblieben, wenn nicht, während Ramsays Arbeiten über die Zusammensetzung der Luft im Gange waren, Carl von Linde im Jahre 1895<sup>5)</sup> ihre Verflüssigung durch Ausnützung des Thomson-Joule-Effektes<sup>6)</sup>, unter Leistung „innerer“ Arbeit, gelungen wäre. Dieses neue Wunder der Technik, die flüssige Luft, die 1896 William Hampson<sup>7)</sup> auch in England mit einem dem Lindeschen nachgebildeten Apparat herzustellen begann, diente Ramsay nun nicht nur als willkommenes Ausgangsmaterial, aus dem er durch fraktionierte Verdampfung das lang gesuchte leichtere Neon und auch die von ihm zunächst gar nicht erwarteten schwereren Edelgase Krypton und Xenon gewann, sondern sie war für ihn auch ein wertvolles Mittel zur Erzeugung der bei solchen Versuchen unerlässlichen tiefen Temperaturen.

### Die technische Gewinnung der Edelgase.

Neon und Helium.

Ramsays glänzende Entdeckung dieser vollkommen neuen Gruppe des Periodischen Systems der Elemente hätte

\* ) Vorgetragen in der Fachgruppe Anorganische Chemie auf der 51. Hauptversammlung des VDCh in Bayreuth am 11. Juni 1938.

Anmerkung der Redaktion: Weitere Vorträge zum Hauptthema „Gasreaktionen in der chem. Technik“ s. Chem. Fabrik.

<sup>1)</sup> J. W. Rayleigh u. W. Ramsay, Brit. Assoc. Report 1894, 614; Chem. News 70, 87 [1894]; Proc. Roy. Soc. London 57, 265 [1895]; Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A. 186, 187 [1895]; Chem. News 71, 51 [1895]; Z. physik. Chem. Abt. A. 16, 344 [1895]; Smithsonian Contributions to Knowledge, 29. Art. IV.

<sup>2)</sup> J. W. Rayleigh, Proc. Roy. Soc., London 53, 134 [1893], 55, 340 [1894]; Chem. News 67, 183, 198, 211 [1893], 69, 231 [1894], 71, 51 [1895].

<sup>3)</sup> W. F. Hillebrand, Bull. U. S. Geol. Survey 78, 43 [1891]; Amer. J. Sci. (Silliman) 40, 384 [1890]; 42, 390 [1892].

<sup>4)</sup> W. Ramsay, J. Chem. Soc. London 67, 1107 [1895]; Nature 51, 512, 543 [1895]; Proc. Roy. Soc. London 58, 65 [1895]; Proc. Chem. Soc. 11, 59 [1895]; C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 120, 660, 661 [1895]; Chem. News 71, 151 [1895].

<sup>5)</sup> D. R. P. 88824 v. 5. 6. 1895.

<sup>6)</sup> Thomson u. Joule, Philos. Trans. Roy. Soc. London Ser. A, London, 579 [1862].

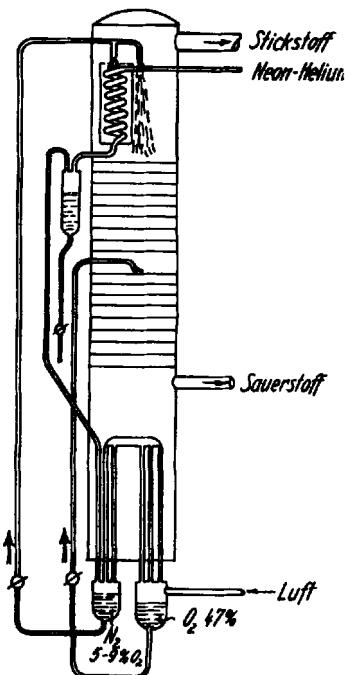
<sup>7)</sup> W. Hampson, Brit. P. 10165, v. 19. 2. 1896 (Compl. Specif.).

aber kaum eine praktische Bedeutung erlangt, wenn um jene Zeit die Technik der tiefen Temperaturen nicht ebenfalls in weiterem Fortschreiten begriffen gewesen wäre. So gelang es Linde<sup>8)</sup> 1902, die beiden Hauptbestandteile der flüssigen Luft — Sauerstoff und Stickstoff — durch Rektifikation voneinander zu trennen, und Georges Claude<sup>9)</sup>, der den Gedanken Ernest Solvays<sup>10)</sup>, die Luft durch Leistung „äußerer“ Arbeit bis zur Verflüssigung abzukühlen, verwirklicht hatte, verbesserte den Rektifikationsvorgang so weit, daß es dabei möglich wurde, die beiden Edelgase Neon und Helium<sup>11)</sup> zu gewinnen. Als Claude diesen Gedanken in Deutschland zum Patent anmeldete<sup>12)</sup>, erschien er dem Prüfer so kühn und so utopisch, daß er seine praktische Durchführbarkeit bezweifelte. Bei einer Vorführung, welche die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron als Lizenznehmerin der Claude-Patente veranstaltete, gelang es mir damals<sup>13)</sup>, die Richtigkeit der Angaben des Erfinders unter Beweis zu stellen und den Prüfer davon zu überzeugen, daß man die beiden Edelgase, von denen zusammen nur 20 cm<sup>3</sup> in 1000 l Luft enthalten sind, nach dem angemeldeten Verfahren in großem Maßstabe isolieren kann. Damit begann eine neue Technik: die Technik der Edelgase.

In dem Claudeschen Apparat, der schematisch in Abb. 1 wiedergegeben ist, passiert der aus der Trennsäule abziehende Stickstoff unter einem Druck von 4 at eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Rohrspirale. Dabei wird der größte Teil des Stickstoffs verflüssigt, während ein Restgas mit 40—50% Stickstoff und 50—60% Neon + Helium, als der am schwersten kondensierbare Anteil der Luft, gasförmig abgezogen werden kann.

Ein Abnahmeversuch<sup>14)</sup>, den ich damals mit 2670 m<sup>3</sup> Luft durchgeführt habe, ergab eine Ausbeute von 55,4 l eines Gemisches von 78% Neon und 22% Helium. In der Atmosphäre sind danach: 0,00161 Vol.-% = 16,1 cm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> Neon und 0,00046 Vol.-% = 4,6 cm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> Helium enthalten, während Ramsay 0,0015 Vol.-% Neon und 0,0005 Vol.-%

Helium gefunden hatte. Es war also auf technischem Wege eine quantitative Gewinnung der beiden Gase gelungen.



Man weiß nicht, was man mehr bewundern soll, die Genauigkeit der Mikrobestimmungen *Ramsays* oder den vorzüglichen Wirkungsgrad des großtechnischen Apparates, mit dem man damals schon etwa 71 des Edelgasgemisches neben 50 m<sup>3</sup> Sauerstoff in der Stunde isolieren konnte!

Dieses „Rohgas“ wurde nach einem auf Adsorptionsvorgängen beruhenden physikalischen Verfahren gereinigt und als spektralreines Neon-Helium in den Handel gebracht.

Während in den ersten Jahren der nun beginnenden praktischen Verwendung das Gemisch der beiden Edelgase so, wie es anfiel, verbraucht wurde, erwies es sich später als technisch und wirtschaftlich wertvoll, die Trennung der beiden Komponenten durchzuführen. Sie gelang in einfacher Weise durch Adsorption des Gemisches an aktiver Kohle bei tiefen Temperaturen und darauffolgende fraktionierte Desorption.

Nach diesem Verfahren kann auch Helium von 99%, das nur noch etwa 1% Neon enthält, leicht gewonnen werden.

Bei dieser Mitteilung wird sich heute jedem Deutschen die Frage aufdrängen: Kann man nicht auf diesem oder einem ähnlichen Wege das für unsere Luftschiffahrt so notwendige Helium selbst erzeugen, nachdem die U.S. A. die schon erteilte Bewilligung zur Ausfuhr von Helium nach menschlich und politisch gleich unverständlichen Überlegungen später wieder zurückgezogen haben? Diese Frage muß leider verneint werden. Zur Füllung eines modernen Zeppelin-Luftschiffes sind etwa 250000 m<sup>3</sup> Helium erforderlich — ganz abgesehen von den Mengen, die zur Deckung der Betriebsverluste laufend aufgebracht werden müssen. Da in 1 m<sup>3</sup> Luft nur 5 cm<sup>3</sup> Helium enthalten sind, so müßten zur Gewinnung von 250000 m<sup>3</sup> Helium, bei quantitativer Ausbeute,  $5 \cdot 10^{10}$  (50 Milliarden m<sup>3</sup>) Luft verarbeitet werden. Selbst wenn man die Fabrikation auf 1 Jahr verteilt, so müßte man stündlich 6,25 Millionen m<sup>3</sup> Luft durchsetzen, während die größten Apparate zur Lufttrennung heute nur etwa 30000 m<sup>3</sup>/h bewältigen. Die Ansaugleitung einer solchen Helium-Anlage müßte, selbst wenn man die Luft mit Sturmgeschwindigkeit (20 m/s) einführt, einen Durchmesser von 10,5 m haben. Schon

diese wenigen Zahlen zeigen, daß die für die Luftfahrt nötigen Mengen von Helium kaum nach diesem Verfahren aus atmosphärischer Luft gewonnen werden können. Auch andere Möglichkeiten sind von mir und meinen Mitarbeitern erwogen worden. Sie scheinen aber vorläufig ebensowenig Aussicht auf praktischen Erfolg zu bieten.

Schon bald nach der Entdeckung der ersten Edelgase fanden *Rayleigh* und *Ramsay*<sup>15)</sup>, daß diese auch in Erd- und Quellengasen in wechselnden Mengen vorkommen. Leider ist aber in Europa der Heliumgehalt solcher Gase ihrer Menge umgekehrt proportional. So haben z. B. die berühmten Quellen von Santenay zwar einen Heliumgehalt von 9—10%, ihre Ergiebigkeit ist aber so gering, daß man daraus allenfalls 20 m<sup>3</sup> Helium im Jahre gewinnen könnte<sup>16)</sup>. Die stärkeren Erdgasquellen haben dagegen meist nur einen Heliumgehalt, der zwischen 0,01% und 0,1% schwankt und bei dem die Heliumgewinnung wirtschaftlich nicht möglich ist.

Ganz anders liegen die Verhältnisse in den U. S. A. Dort brach im Jahre 1903 in Dexter (Kansas) eine starke Erdgasquelle hervor, deren im wesentlichen aus Stickstoff bestehendes Gas 1,84% Helium enthielt. Seitdem hat man dort in 23 Staaten 183 Bezirke durchforscht<sup>17)</sup> und etwa 1500 Gasproben auf ihren Heliumgehalt untersucht<sup>18)</sup>. Von diesen enthielten

20%	.....	0,00% He
29%	.....	<0,01% He
50%	.....	>0,01% He
und nur 1%	.....	>1,00% He.

Eine von *R. R. Bottoms*<sup>19)</sup> stammende Schätzung der verfügbaren Heliummengen auf  $2,83 \cdot 10^8$  m<sup>3</sup> ist aber trotzdem mit Vorsicht aufzunehmen, weil die Ergiebigkeit solcher Quellen kaum mit Sicherheit vorauszuberechnen

<sup>15)</sup> A. a. O. siehe Note 1; *J. W. Rayleigh*, Proc. Roy. Soc. London **59**, 198 [1896]; *Z. physik. Chem. Abt. A* **19**, 364 [1896].

<sup>16)</sup> *Ch. Moureu u. A. Lepape*, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. **155**, 197 [1912].

<sup>17)</sup> *R. Moore*, Ind. Engng. Chem. **18**, 198 [1926].

<sup>18)</sup> *S. C. Lind*, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **11**, 772 [1925].

<sup>19)</sup> *R. R. Bottoms*, Trans. Amer. Soc. Mech. Engr. **51**, 108 [1929].

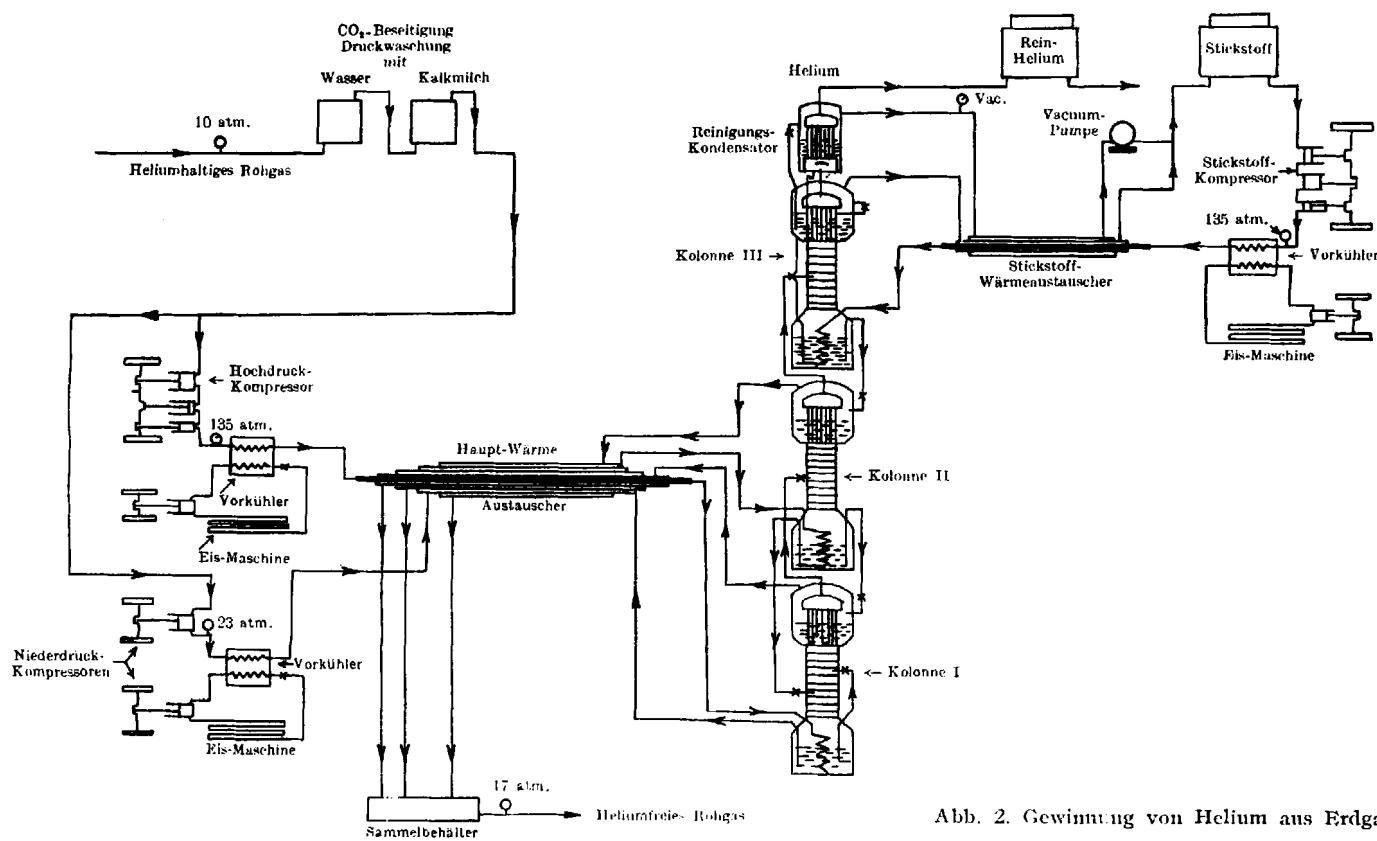


Abb. 2. Gewinnung von Helium aus Erdgas.

ist. Nimmt man aber *Bottoms'* Schätzung als annähernd richtig an, so könnten in U. S. A. 100 Jahre lang jährlich rund 3 Millionen m<sup>3</sup> Helium erzeugt werden, d. i. etwa 30mal soviel, wie mit allen bekannten Heliumquellen der Alten Welt zusammengenommen theoretisch, aber nicht praktisch, möglich wäre.

Die für uns wichtige Frage, ob heliumreiche Erdgasquellen als eine Besonderheit Amerikas zu betrachten sind, darf aber trotzdem kaum bejaht werden, da die Vorräte an Helium, die im Erdinneren enthalten sind, als das Zerfallsprodukt der während der ganzen Erdgeschichte erfolgten Elementumwandlung zu betrachten sind. Sie müssen also wohl auch einigermaßen gleichmäßig über die ganze Erde verteilt sein. Nur ihre Ansammlung ist an besonders günstige geologische Verhältnisse gebunden. Als solche kommen in erster Linie folgende in Betracht.

1. Das Vorhandensein unfangreicher granitischer Massengesteine im Untergrunde, da diese bekanntlich besonders reich an radioaktiven Elementen sind und das beim Zerfall entstehende Helium durch Spalten und Risse in darüberliegende Horizonte leicht diffundieren lassen.

2. Die Überlagerung dieser Massengesteine durch undurchlässige, wenig gestörte Sedimentgesteine, unter deren Antiklinalen sich Helium und Erdgas, meist zusammen mit Petroleum, ansammeln und anreichern kann.

Solche günstigen Vorbedingungen lassen sich unzweifelhaft auch in der Alten Welt finden. Da wir aber keinen Zauberstab besitzen, so wird manche geologisch noch so erfolgversprechende Bohrung vergebens niedergebracht werden müssen, und es wird gewaltiger Mittel und eines großen Einsatzes von Geologen bedürfen, ehe diese für die Existenz unseres Luftschiffbaues entscheidende Frage eine Beantwortung findet.

Die Gewinnung des Heliums aus solchen Erdgasen war ein schwieriges Problem, das nur mit den neuesten Erfahrungen der Kältetechnik gelöst werden konnte. Es würde zu weit führen, die in Abb. 2 dargestellte Apparatur<sup>20)</sup> im einzelnen zu beschreiben. Sie arbeitet in der Weise, daß aus dem Rohgas zunächst durch eine Druckwaschung mit Wasser und Kalkmilch die Kohlensäure herausgenommen wird. Das vorgereinigte Gas wird dann auf 135 at komprimiert, durch Eismaschinen gekühlt, geht durch Kälteaustauscher und expandiert in drei übereinanderliegende Kolonnen, in denen es stufenweise zuerst mittels eines aus ihm abgeschiedenen siedenden Gemisches von Kohlenwasserstoffen, dann mit flüssigem Stickstoff auf -193° und schließlich mit unter Vakuu siedendem Stickstoff bis auf etwa -205° heruntergekühlt wird. Das so gewonnene Helium enthält 97-98% Helium und 2-3% Stickstoff. Die Selbstkosten betragen nach den neuesten Angaben<sup>21)</sup> bei Vollproduktion der Amarilloanlage für das Kubikmeter 14 c = 0,34 RM.

### Argon.

Während Neon und Helium, wie später gezeigt werden wird, bald Verwendung in der Elektrotechnik fanden, war für Argon bis zum Jahre 1913 keine solche vorhanden. In diesem Jahre fand *Irving Langmuir*<sup>22)</sup>, daß man die Lichtausbeute der Metallfaden-Lampe verbessern kann, wenn man den Faden nicht, wie bisher, im Vakuum, sondern in einer Gasatmosphäre glühen läßt. Als besonders geeignetes Füllgas erwies sich das chemisch indifferente Argon. Es entstand infolgedessen ein ungeahnter Bedarf, der zu einem verhältnismäßig niedrigen

Preis gedeckt werden mußte, da für jede Lampe im Durchschnitt etwa 100 cm<sup>3</sup> Gas notwendig waren. Für eine solche Massenproduktion waren die bisher angewandten Verfahren, die auf chemischer Absorption des Sauerstoffs und Stickstoffs der Luft mit Calciumcarbid<sup>23)</sup> und auf der Verbrennung argonhaltigen Sauerstoffs mit Wasserstoff<sup>24)</sup> beruhten, nicht wirtschaftlich genug. Wieder war es ein Rektifikationsverfahren, das hier die Grundlage zu einer neuen großen technischen Entwicklung bildete. Die Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G. baute im Jahre 1914<sup>25)</sup> ihren Lufterzeugungsapparat in der Weise weiter aus (Abb. 3), daß durch Rektifikation gewonnener stickstoff- und argonhaltiger

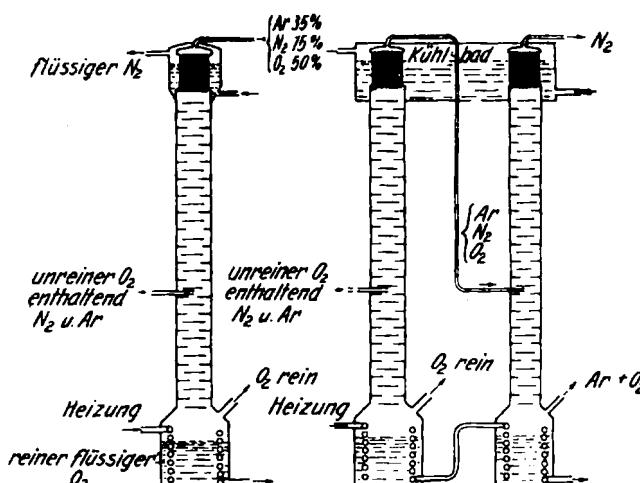


Abb. 3. Gewinnung von Argon nach Linde. (Schema.)

Sauerstoff einer zweiten Rektifikation unterworfen wurde und nun ein Gasgemisch lieferte, das etwa folgender Zusammensetzung entsprach:

$$\begin{aligned} \text{Ar} &= 35-49\% \\ \text{N}_2 &= 15-1\% \\ \text{O}_2 &= 50\% \end{aligned}$$

Um dieses argonreiche Gasgemisch von Stickstoff zu befreien, kann es in die Mitte einer zweiten Rektifikationskolonne eingeführt werden, aus der oben Stickstoff, unten ein aus Argon und Sauerstoff bestehendes Gas entweicht. Zur Beseitigung des Sauerstoffs wird dieses Gas mit leicht oxydablen Stoffen, z. B. Schwefel oder Wasserstoff, behandelt.

Später gelang es der I. G., Werk Griesheim, ein Verfahren zu entwickeln, durch das die Gewinnung des Argons aus dem bei der Lufttrennung anfallenden, bisher kaum verwerteten Stickstoff möglich wurde.

Für die Glühlampenindustrie wird als Füllgas meist ein Gemisch von 80-90% Argon und 10-20% Stickstoff geliefert, das frei von Sauerstoff und Kohlenwasserstoffen sein muß. Daneben kommen technisch reines Argon mit Gehalten bis zu 99% und auch spektralreines Argon in den Handel.

### Krypton und Xenon.

Die Herstellung von Krypton und Xenon beruhte bis vor wenigen Jahren darauf, daß man, nach dem Vorgange *Ramsays*<sup>26)</sup> (1898), flüssige Luft bis auf einen sehr geringen

<sup>20)</sup> R. R. Bottoms, a. a. O. Note 17.

<sup>21)</sup> Minerals Year-Book 1937, 1119.

<sup>22)</sup> I. Langmuir, Trans. Amer. Phil. Soc. 8, 1895 [1913].

<sup>23)</sup> F. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 1110 [1907].

<sup>24)</sup> Chemische Fabrik Griesheim-Elektron (Erf. Ph. Siedler), D. R. P. 295572 v. 7. 6. 1913.

<sup>25)</sup> Ges. f. Linde's Eismaschinen, D. R. P. 301940 v. 30. 1. 1914.

<sup>26)</sup> W. Ramsay u. M. W. Travers, Krypton: Proc. Roy. Soc. London, 68, 405 [1898]; Z. physik. Chem. Abt. A 26, 362 [1898]; C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 126, 1610 [1898]. Xenon: Chem. News 78, 154 [1898]; Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 3111 [1898].

Rest einengte und den Rückstand getrennt in einen Rezipienten verdampfen ließ. Aus diesem Restgas wurden durch Fraktionierung die am schwersten flüchtigen Anteile (Kr: Sp. —153°; X: Sp. —107°) isoliert. Da aber diese zwar bei verhältnismäßig hoher Temperatur siedenden Gase doch schon bei dem Siedepunkt der flüssigen Luft (Sp. —190°) einen erheblichen Dampfdruck haben, so entstanden bei der Verdampfung der Hauptmenge der flüssigen Luft große Verluste. Deshalb waren auch die Werte, die *Ramsay* für den Gehalt der Luft an Krypton,  $5 \cdot 10^{-6}$  Vol.-%, und Xenon,  $6 \cdot 10^{-7}$  Vol.-%, gefunden hatte, viel zu niedrig, wie neuere Messungen gezeigt haben.

So fanden *Moureau* u. *Lepape*<sup>27)</sup> auf spektroskopischem Wege, und neuerdings *Damköhler*<sup>28)</sup> durch systematische Adsorption Weite, die in der Atmosphäre  $1,08 (\pm 0,01) \cdot 10^{-4}$  Vol.-% Krypton und  $0,08 (\pm 0,03) \cdot 10^{-4}$  Vol.-% Xenon als gesichert erscheinen lassen. Es ist also etwa 22mal soviel Krypton und 16mal soviel Xenon darin vorhanden, wie *Ramsay* angenommen hatte. Der Gehalt der Luft an Edelgasen ist (unter Berücksichtigung neuerer Argonbestimmungen) nach unserer heutigen Kenntnis damit folgender:

He	0,00046	Vol.-%
Ne	0,00161	Vol.-%
Ar	0,9325	Vol.-%
Kr	0,000108	Vol.-%
X	0,000008	Vol.-%

Die geringen Ausbeuten, die man nach der *Ramsay*-schen Methode erzielen konnte und die Schwierigkeit und

<sup>27)</sup> *Ch. Moureau u. A. Lepape*, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 183, 171 [1926].

<sup>28)</sup> *G. Damköhler*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40, 74 [1934].

Umständlichkeit der Gewinnung und Reinigung solch kleiner Gasmengen brachte es mit sich, daß noch bis zum März 1933 Krypton und Xenon zu einem Preise von 25000,— RM. bzw. 32000,— RM. je Liter gehandelt wurde. Da aber die physikalischen Eigenschaften der schweren Edelgase neue Verwendungsmöglichkeiten in der Elektrotechnik voraussehen ließen, so verfolgten um diese Zeit die Gesellschaft für Linde's Eismaschinen, die I. G. Farbenindustrie A. G. und L'Air Liquide S. A. pour l'Exploitation des Procédés Georges Claude den Gedanken, Krypton und Xenon im Anschluß an die Sauerstofferzeugung durch vollständige Rektifikation zu gewinnen. Eine solche Anlage, die in technischer Zusammenarbeit der beiden deutschen Firmen auf einem unserer Werke errichtet wurde, ist in Abb. 4 schematisch und in Abb. 5 im Lichtbild dargestellt.

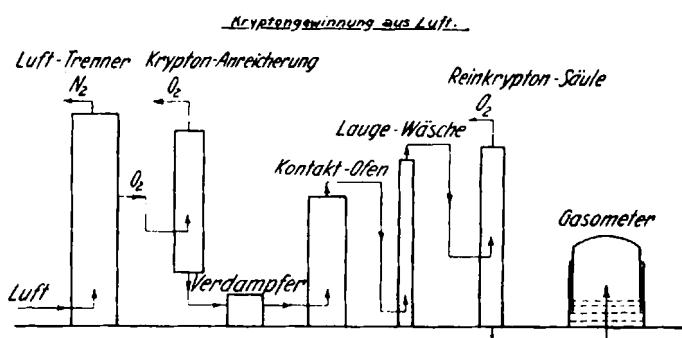


Abb. 4. Gewinnung von Krypton und Xenon als Nebenprodukt.

Der dem Hauptapparat entströmende technisch reine Sauerstoff wird in die Mitte einer Kryptananreicherungs säule eingeführt, die am oberen Ende mit einem Konden-

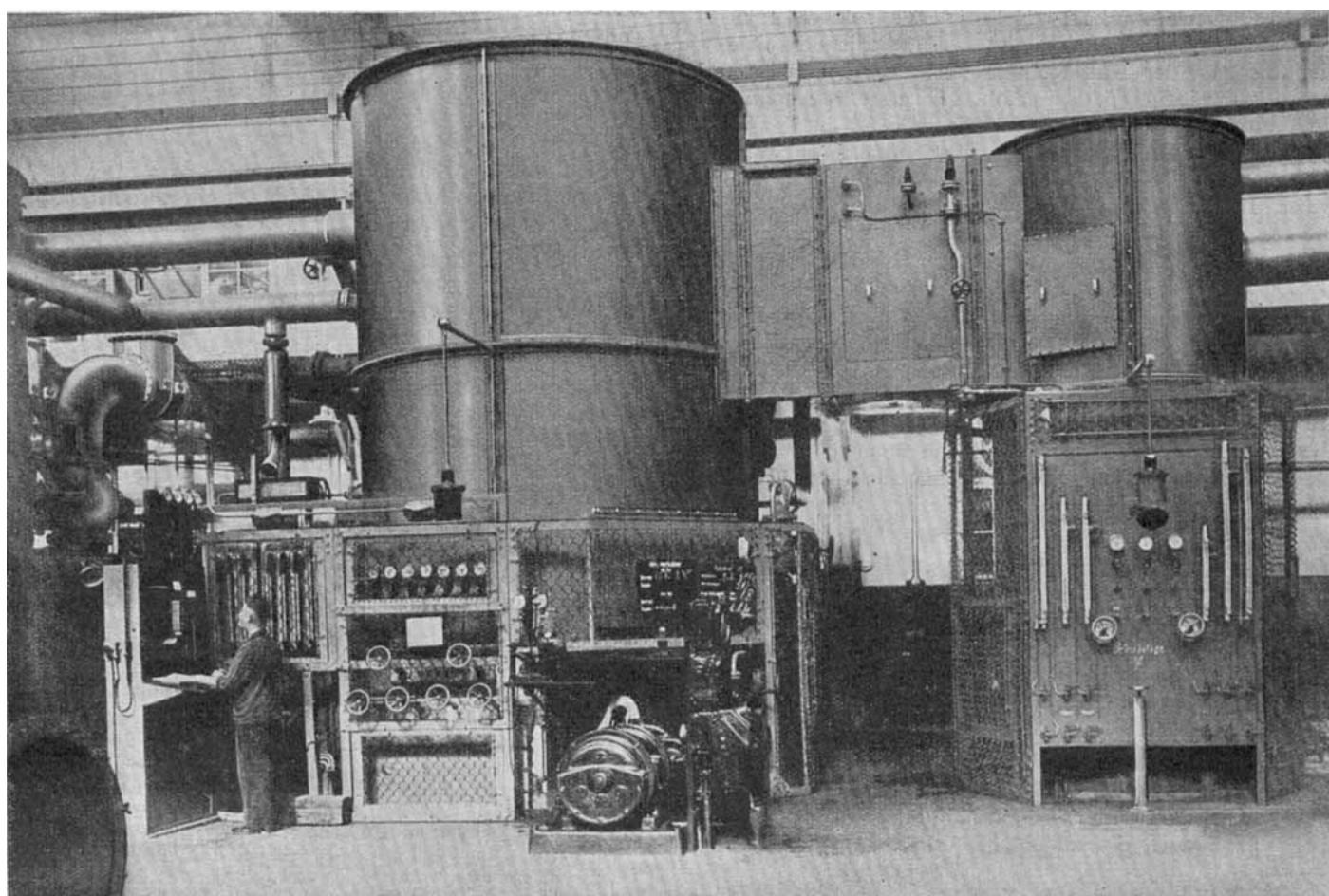


Abb. 5. Krypton-Anlage der I. G. Farbenindustrie A. G. (Teilansicht: Rechts Kr-Anreicherungssäule; links Lufttrenner.)

sator versehen ist. Der an diesem sich verflüssigende Sauerstoff, etwa  $\frac{1}{10}$  der Gesamtmenge, rieselt über die Böden der Kolonne herab und wäscht dabei aus dem kalten gasförmigen Sauerstoff das Krypton und Xenon aus. Die so entstehende Lösung, welche die schweren Edelgase und auch die in der Luft vorhandenen Kohlenwasserstoffe in 1000facher Anreicherung enthält, wird vollständig verdampft. Das Gas wird durch einen Kontaktofen mit Kupferoxydfüllung geleitet, um die Kohlenstoffverbindungen zu  $\text{CO}_2$  zu verbrennen. Nach einer Laugewaschung und Trocknung gelangt es in eine Rektifikationssäule, in der durch Kühlung am oberen und Heizung am unteren Ende ein solches Temperaturgefälle aufrechterhalten wird, daß

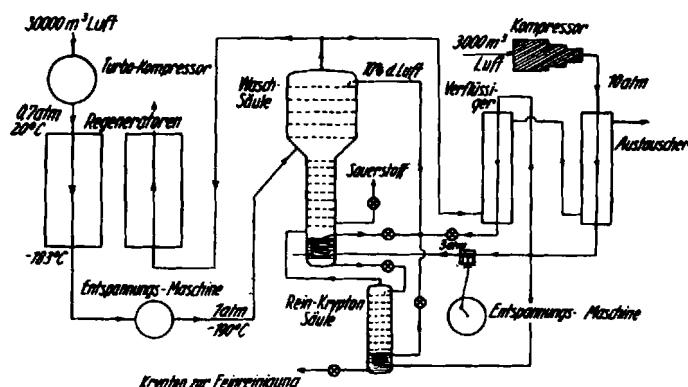


Abb. 6. Gewinnung von Krypton und Xenon als Hauptprodukt.

reiner Sauerstoff gasförmig entweicht, während sich am Boden eine Lösung von 50—60% Krypton und Xenon in Sauerstoff ansammelt. Diese wird vollständig verdampft

und das Gas in einer besonderen Feinreinigungsanlage von Sauerstoff und allen anderen Verunreinigungen unter Anwendung chemischer und physikalischer Reinigungsverfahren befreit. Es enthält danach nur noch etwa folgende Verunreinigungen:

$\text{N}_2$	0,030 %
$\text{O}_2$	0,010 %
$\text{H}_2$	0,001 %
$\text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$	0,002 %

und wird als „lampenfertiges“ Gas an die Glühlampenindustrie geliefert.

Auf diesem Wege werden von der I. G. seit 1935 Krypton und Xenon im technischen Maßstabe gewonnen. Die Erzeugung der Anlage, die zunächst etwa  $240 \text{ m}^3$  im Jahre betrug, ist inzwischen auf  $360 \text{ m}^3$  gebracht worden. Mit dieser Anlage gelingt es, etwa 75—80% des mit der Luft in die Apparatur eingeführten Kryptons und Xenons zu gewinnen. Bei der extrem hohen Verdünnung der schweren Edelgase eine sehr beachtliche Leistung der Rektifikationstechnik!

Die Entwicklung der Glühlampe geht, wie später dargelegt werden wird, dahin, das Argon der Lampenfüllung durch Krypton und Xenon zu ersetzen. Da jetzt jährlich in Europa mehr als  $40000 \text{ m}^3$  Argon in der Glühlampenfabrikation verbraucht werden, reichen, wenn man es durch die schweren Edelgase ersetzen will, die als Nebenprodukt gewinnbaren Mengen längst nicht aus. Zwar kann der Kolben der Kryptonlampe wesentlich verkleinert werden, und man wird auch nicht alle Lampentypen mit Krypton füllen; es wären aber immerhin noch etwa  $10000 \text{ m}^3$  dieses Gases im Jahre erforderlich. Dazu müßte man nach dem beschriebenen Verfahren stündlich etwa  $1400000 \text{ m}^3$  Luft verarbeiten. Diese gewaltige Luftmenge müßte verflüssigt und vollständig rektifiziert werden, ohne daß für die dabei

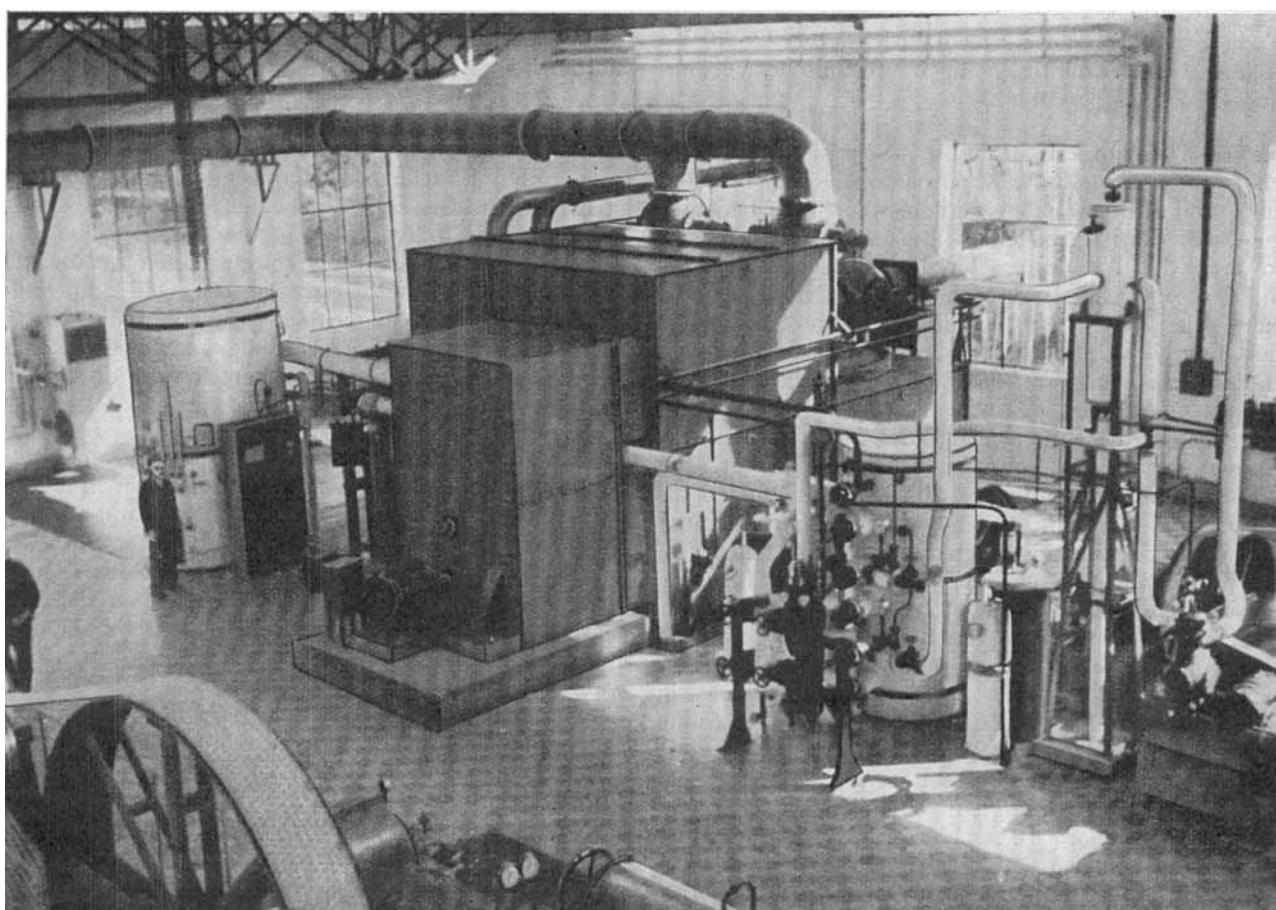


Abb. 7. Kryptowasch- und Reinkryptonsäule in der Anlage Ajka. Mitte Kryptowasch- und Reinkryptonsäule. Links Reinkryptonsäule. Rechts Eismaschine.

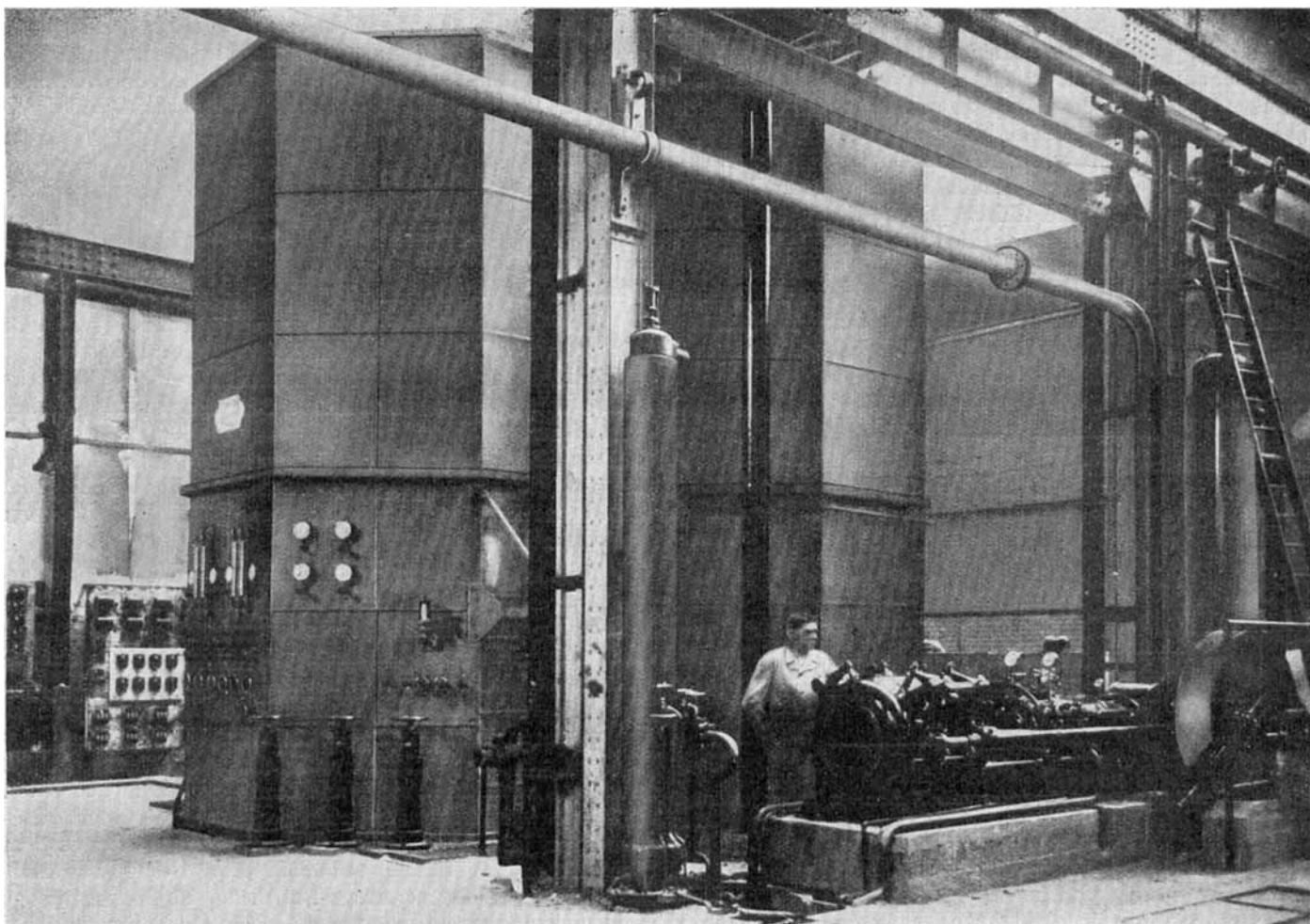


Abb. 8. Krypton-Anlage L'Air Liquide, Boulogne.

anfallende Sauerstoffmenge von jährlich etwa  $2 \cdot 10^9 = 2,1$  Milliarden  $\text{m}^3$  vorläufig genügend technische Verwendungsmöglichkeiten beständen.

Die Kryptonfabrikation mußte also auf eine grundsätzlich neue Basis gestellt, Krypton und Xenon mußten als Hauptprodukte gewonnen werden, wenn man beliebige Mengen dieser Gase erzeugen wollte. Auch hier war es, wie so oft, der Altmeister der Edelgastechnik *Georges Claude*, der zusammen mit seinem Mitarbeiter *Eugène Gomonet*<sup>28)</sup> den Weg zur Lösung des Problems wies: Um den Energieverbrauch und damit die wesentlichsten Kosten der Gewinnung aufs äußerste zu beschränken, wird nach seinem Verfahren, das schematisch in Abb. 6 dargestellt ist, nicht die Gesamtmenge der Luft, sondern nur etwa  $\frac{1}{10}$  davon auf 10 at komprimiert und verflüssigt. Mit dieser Flüssigkeit werden aus der übrigen, nur auf 0,6 bis 0,8 at durch Turbokompressoren verdichteten und durch Expansion unter Leistung äußerer Arbeit bis nahezu an den Taupunkt abgekühlten Luft die schweren Edelgase und ein kleiner Teil des Sauerstoffs ausgewaschen. Der größte Teil der Luft zieht praktisch frei von Krypton und Xenon aus der Säule ab und verläßt nach Abgabe seiner Kälte in Regeneratoren den Zerlegungsapparat. Das in der Luft enthaltene Krypton und Xenon wird als Lösung in der 100—500fachen Menge Sauerstoff am unteren Ende der Waschsäule abgezogen, in derselben Weise wie bei dem zuerst beschriebenen Verfahren in einer besonderen Reinkryptonsäule rektifiziert und schließlich auf die von der Lampenindustrie geforderte Reinheit gebracht. Nach technischen Versuchen dürften auch bei diesem Verfahren Aus-

beuten von 75—80% erreicht, vielleicht sogar überschritten werden.

Welch ungeheuren technischen Fortschritt diese beiden neuen Verfahren darstellen, geht wohl zur Genüge daraus hervor, daß der frühere Krypton- und Xenonpreis — wenigstens für das Gemisch der beiden Gase — in den letzten 5 Jahren für Großverbraucher um etwa 4 Zehnerpotenzen ermäßigt werden konnte. Durch diesen geradezu phantastisch niedrigen Preis wurde der Glühlampenindustrie überhaupt erst die Möglichkeit gegeben, an die Verwendung dieses Edelgasgemisches als Füllgas zu denken, ohne eine nennenswerte Erhöhung der Lampenpreise durchführen zu müssen.

Die ersten Anlagen, welche Krypton-Xenon als Hauptprodukt herstellen werden, sind inzwischen in Betrieb gesetzt worden. Die eine wurde zur Deckung des Bedarfs der Vereinigten Glühlampen- und Electricitäts-A.-G., Ujpest, in Ajka in Ungarn von der Gesellschaft für Linde's Eisemaschinen für die Krypton-G. m. b. H., zu der die I. G. Farbenindustrie A.-G., die Gesellschaft für Linde's Eisemaschinen und L'Air Liquide gehören, gebaut, und eine zweite in Boulogne bei Paris von der zuletzt genannten Gesellschaft allein hauptsächlich für den Bedarf der Compagnie des Lampes Réunies errichtet. Da beide Anlagen erst seit kurzer Zeit im Gange sind, kann über ihre Betriebsergebnisse noch nicht berichtet werden. Es steht aber zu erwarten, daß dieses gewaltige Projekt, Krypton und Xenon als Hauptprodukt herzustellen, eine erfolgreiche Lösung finden wird. Abb. 7 gibt eine Gesamtansicht der ungarischen, Abb. 8 eine solche der französischen Anlage wieder. Auf diesen beiden Bildern sind die Anreicherungssäulen

<sup>28)</sup> G. Claude, D. R. P. 628788 v. 9. 2. 1933.

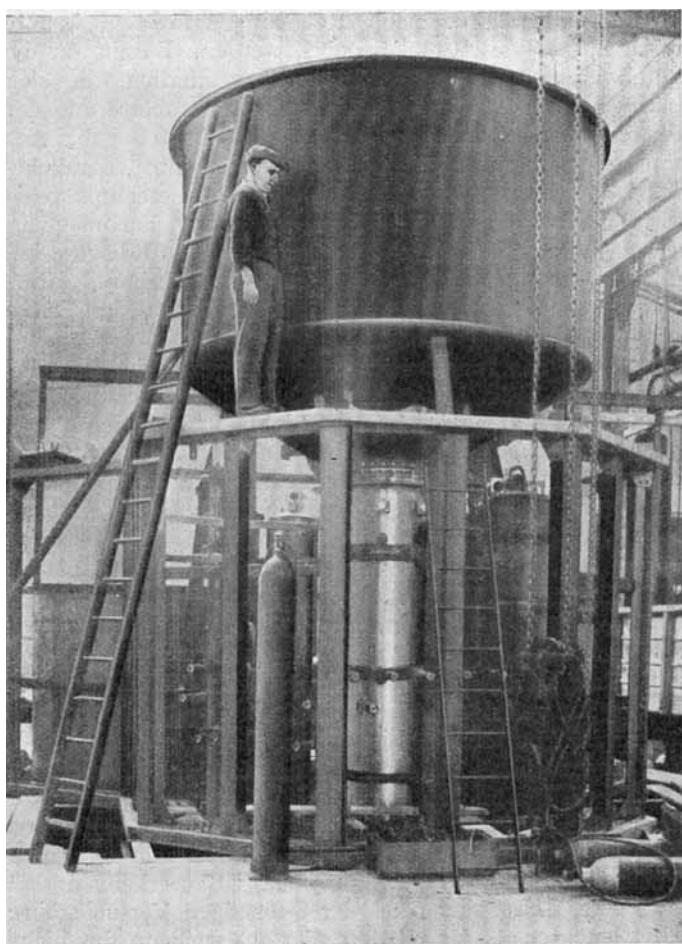


Abb. 9. Krypton-Waschsäule Boulogne, im Bau.

durch den umfangreichen Wärmeschutz vollkommen verdeckt. Man kann aus ihnen aber eine Vorstellung von der Größe der zur jährlichen Gewinnung einiger hundert Kubikmeter Krypton erforderlichen Apparatur gewinnen. Abb. 9 dagegen, welche die französische Anlage während der Montage darstellt, zeigt die Kryptonwaschsäule selbst, die für einen ständlichen Durchsatz von  $30.000 \text{ m}^3$  Luft bestimmt ist.

#### Die Verwendung der Edelgase.

Sämtliche Edelgase können somit heute in beliebigen Mengen aus der Luft bzw. aus Erdgas isoliert werden. Die Verwendung, welche sie dank ihrer besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften in den letzten 25 Jahren in steigendem Maße gefunden haben, ist so vielseitig, daß sie im folgenden nur an den wichtigsten Beispielen aufgezeigt werden kann.

#### Helium.

Helium wird, wie schon gesagt wurde, in der Hauptsache als Traggas für Luftschiffe benutzt. Da sein Auftrieb, d. h. die Gewichtsdifferenz gegen  $1 \text{ m}^3$  Luft  $1,115 \text{ kg}$ , der von Wasserstoff  $1,203 \text{ kg}$  beträgt, so entspricht eine Füllung mit Helium einer solchen mit Wasserstoff von nur 92,7%. Dieser Nachteil ist aber unerheblich gegenüber dem Vorzug, daß Helium unbrennbar ist. Durch seine Verwendung werden deshalb nicht nur die Gefahren der Luftschiffahrt weitgehend ausgeschaltet, sondern es eröffnen sich auch wesentliche neue Vorteile für die Konstruktion des Lenkschiffes. Außerdem wird Wasserstoff infolge seiner hohen Diffusionsgeschwindigkeit rascher durch die Luft verunreinigt und dadurch sein Auftrieb schneller vermindert, als das bei Helium der Fall ist. Andererseits müssen, da dieses Gas wertvoller als jenes

ist, nicht nur besondere Vorkehrungen gegen Gasverluste getroffen werden, sondern auch Anlagen für die Nachreinigung des Gases im Heimathafen vorhanden sein. Neuerdings ist die erste derartige Anlage außerhalb der Vereinigten Staaten von der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A. G. auf dem Flughafen Rhein-Main errichtet worden<sup>30)</sup>. Die in dem verunreinigten Gas enthaltene Luft wird durch Tiefkühlung auf  $-205^\circ$  verflüssigt und so Helium zurückgewonnen, das nur noch 0,5% Luft enthält.

Ein wichtiges Gebiet scheint sich der Verwendung des Heliums dadurch zu erschließen, daß es in Wasser und wäßrigen Lösungen weniger löslich ist als Stickstoff und eine dreimal so große Durchflußgeschwindigkeit durch Capillaren hat<sup>31)</sup>. Die Atmung eines Gemisches von 21% Sauerstoff und 79% Helium bietet deshalb in besonderen Fällen Vorteile gegenüber der Luftatmung: Der Aufstieg der Tiefseetaucher mußte z. B. bisher sehr langsam erfolgen, weil sich beim Atmen unter Druckluft der Stickstoff im Blutserum löst und sich bei schneller Druckentlastung in Form eines aus feinen Gasbläschen bestehenden Schaumes ausscheidet. Dieser Schaum verstopft die feinen Blutgefäße und führt zur Luftembolie, der sog. Taucher- oder Caissonkrankheit, die in schweren Fällen tödlich enden kann. Bei Verwendung künstlicher Atmungsluft aus Helium und Sauerstoff wird diese Erscheinung infolge der geringeren Löslichkeit des Heliums vermieden, zumal das Helium bei der Entlastung des Druckes schon in der Lunge rascher als der Stickstoff entweicht. — Auch therapeutisch wird die „Heliumluft“ bei Asthma, bei mangelhafter Dehnung der Lufträume in der Lunge neugeborener Kinder und bei der Pneumothoraxbehandlung der Tuberkulose angewandt. In diesen Fällen wird die Atmungsarbeit einerseits durch das geringere Volumgewicht dieses Atmungsgases, das nur ein Drittel von dem der Luft beträgt, besonders aber auch dadurch wesentlich erleichtert, daß die Durchflußgeschwindigkeiten von Gasen durch Capillaren den Quadratwurzeln ihrer Dichten proportional sind. Infolgedessen ist der für das Durchströmen der Lungen mit „Heliumluft“ notwendige Druck nur etwa halb so groß wie bei der Atmung atmosphärischer Luft. Diese Ersparnis an Atmungsarbeit bringt Patienten, die an schwerem Asthma oder Verengerung der Luftwege leiden, wesentliche Erleichterung. In den U. S. A. sind von der Regierung für klinische Zwecke im Jahre 1936 schon  $700 \text{ m}^3$  Helium zur Verfügung gestellt worden<sup>32)</sup>.

Es mag noch erwähnt werden, daß Helium, da es in seinem Verhalten den idealen Gasgesetzen am besten entspricht, als Füllgas für Gasthermometer Verwendung findet, und daß es dank seinem bei  $-269^\circ$  liegenden Siedepunkt zur Erzeugung extrem tiefer Temperaturen dient.

Auch in der Beleuchtungstechnik spielt Helium eine gewisse Rolle, da sein elfenbeinweißes Licht, das durch gelbes Filterglas in ein schönes Goldgelb verwandelt werden kann, eine gute Ergänzung der Farbenskala bietet, die sich mit anderen Edelgasen herstellen läßt.

#### Neon.

Das leuchtend rote Licht, das eine mit Neon gefüllte Geißler-Röhre bei elektrischer Anregung ausstrahlt, legte schon bald nach der Entdeckung des Gases den Gedanken nahe, dieses in der Beleuchtungstechnik zu verwenden, zumal es als atomares Gas, nicht, wie die molekularen Gase, zu Reaktionen bei der elektrischen Entladung befähigt ist. Georges Claude<sup>33)</sup> zeigte im Jahre 1910 zum ersten

<sup>30)</sup> H. Hausen, Chem. Fabrik 11, 239 [1938].

<sup>31)</sup> A. L. Barach, J. Amer. med. Ass. 107, 1273 [1936].

<sup>32)</sup> Minerals Year-Book 1937, 1119.

<sup>33)</sup> G. Claude, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 151, 1122 [1910], 152, 1377 [1911].

Male Röhren von 6 m Länge und 45 mm Durchmesser, die mit Neon unter einem Druck von einigen Millimetern gefüllt waren und die beim Betriebe mit Wechselstrom von 1000 V bei 0,94 A nur einen Energieverbrauch von 0,8 W/ HK hatten. — Er wurde so zum Schöpfer der neuzeitlichen Lichtreklame.



Abb. 10. Neon-Lichtschrift 1913.

Auch wir beschäftigten uns bald danach mit der Verwendung dieses Gases für Beleuchtungszwecke. Das Wort „Neon“ (Abb. 10), der erste leuchtende Schriftzug, der in Deutschland gezeigt wurde, ist damals (1913) in unserem Griesheimer Edelgaslaboratorium entstanden.

Es mag hier noch erwähnt werden, daß *Fritz Schröter* im Jahre 1918<sup>34)</sup> die ersten sog. Glimmlichtlampen baute. Sie beruhen darauf, daß sich in einer Neonatmosphäre von 10 mm Druck die Kathode, wenn man ihr die Anode auf 3—5 mm nähert, beim Anlegen von Wechsel- oder Gleichstrom von 110—220 V Spannung mit einer orangefarben leuchtenden Glimmschicht überzieht. Diese Glimmlampe hat, da sie nur 1—5 W verbraucht, in der Notzeit nach dem Kriege, als an elektrischer Energie gespart werden sollte, eine vorübergehende Bedeutung als bescheidene Behelfs- und Reklamebeleuchtung gehabt. Wenn sie inzwischen als solche auch fast vollständig verschwunden ist, so hat ihr Prinzip in der Elektrotechnik doch auch heute noch seine Bedeutung behalten. Besonders in der Signal- und Schalttechnik findet es bei Spannungsprüfern, Polosuchern, Hochspannungsanzeigern, Indicatorlampen, bei Stabilisatoren, Gleichrichtern usw. vielfache Anwendung. Es würde zu weit führen, hier auf diese mehr den Physiker interessierenden Verwendungszwecke einzugehen.

Ich möchte aber noch einen kurzen Überblick über die neueste Entwicklung der Beleuchtungstechnik mit Niederdruck-Edelgasröhren geben. Die Füllung solcher Lampen mit Neon-Helium befriedigte den Reklame-techniker nur kurze Zeit. Bald verlangte er nach reinem Neon, da man gefunden hatte, daß dieses eine um etwa 30% niedrigere Brennspannung der Lampe ergibt. Das rote Neonlicht allein hatte aber bald nicht mehr genügend Werbekraft, weil es an allen Ecken und Enden der Großstadt zu sehen war. Andere Farben mußten Abwechslung bringen. Schon frühzeitig hatte *Claude*<sup>35)</sup> gefunden, daß bei Anwesenheit von Quecksilberspuren das Spektrum des Neons fast vollständig durch das des Quecksilbers verdrängt wird. Dabei verschieben sich die Intensitäten<sup>36)</sup> des Hg-Spektrums so, daß die Röhre nicht das bekannte kaltgrüne Licht der Quecksilberhochdrucklampe, sondern ein warmes kornblumenblaues Licht ausstrahlt. Der Übelstand, daß sich solche Quecksilber-Edelgasröhren bei

tiefen Temperaturen nach Rot hin verfärbten, konnte durch Zusatz von Argon behoben werden. Danit war die kältebeständige „Blaulichtröhre“ geschaffen, die sich rasch den größten Teil der Lichtreklame eroberte und der Verwendung der Edelgase einen neuen Anstoß gab. Aus braunen und grünen Filtergläsern hergestellte „Blaulichtröhren“ lieferten bald danach der Werbetechnik eine dritte Farbe: ein schönes Spanggrün. Die Farbmöglichkeiten, die auf dem sichtbaren Spektrum der Edelgase beruhten, waren damit erschöpft: das unsichtbare, ultraviolette Spektrum wurde nun in den Dienst der Lichttechnik gestellt. Man begann damit, Phosphore (Lumino-phore) auf der Innenwand einer aus gewöhnlichem Glas bestehenden „Blaulichtröhre“ zu befestigen und durch sie deren unsichtbares in sichtbares Licht umzuwandeln. Dadurch wurde die Lichtausbeute solcher Röhren etwa auf das Zehnfache gesteigert. Der nächste Schritt bestand darin, die Transformationszentren in das Glas selbst zu verlegen und sie so der unmittelbaren Einwirkung der Entladung zu entziehen. Als Grundmasse dienten zunächst gut ultraviolet durchlässige Silicatgläser<sup>37)</sup> mit möglichst niedrigem Eisengehalt, in deren Fluß Verbindungen der Schwermetalle (U, Cu, Pb, Mn usw.) oder seltene Erden eingeführt wurden. Mein Mitarbeiter *Waldemar Kaufmann*<sup>38)</sup> hat gefunden, daß unsere für kurzwellige Strahlung außerordentlich durchlässigen Phosphatgläser, soweit sie Zinn als erregbares Metall enthalten, sich hierfür besonders gut eignen. Es ist ihm so gelungen, Lumineszenzgläser zu erschmelzen, welche etwa dreimal soviel Licht emittieren wie die besten bisher in den Handel gebrachten weißen Leuchtgläser. In Abb. 11 (links oben) ist zu erkennen, daß der obere Klarglasschenkel der S-förmigen Versuchsröhre heller leuchtet als der mittlere, der aus weißem, das Licht etwas absorbierendem Milchglas besteht. Beide werden aber von dem untersten, aus Lumineszenzglas hergestellten Schenkel bei weitem überstrahlt. Eine kleine Auswahl von Leuchtröhren mag das Bild vervollständigen. Mit der aus unseren Lumineszenzgläsern bestehenden Tageslichtröhre (Abb. 11, rechts) ist nicht nur der Licht-

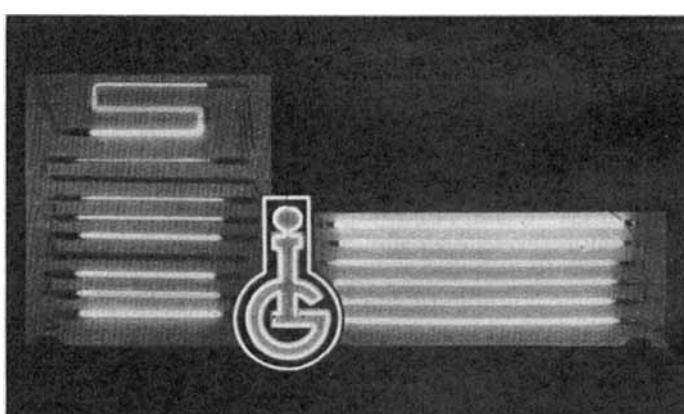


Abb. 11. Leuchtröhren.

(Oben links: S-förmiges Versuchsmodell aus Klarglas, Milchglas, Lumineszenzglas. Mitte: Warenzeichen aus verschiedenfarbigen Lumineszenzgläsern. Rechts: Tageslichtleuchten aus Lumineszenzglas.)

werbung das schon lange gesuchte reine Weiß, sondern auch der allgemeinen Beleuchtungstechnik ein wertvolles Hilfsmittel geliefert worden, das sie dem Ideal, „Sonnenlicht“ mit möglichst hoher Lichtausbeute zu erzeugen, wesentlich näher gebracht hat. Unter Verwendung von aktivierten Elektroden lassen sich aus diesen Gläsern Röhren für Netzspannung herstellen, die eine Lichtausbeute

<sup>34)</sup> *F. Schröter*, Elektrotechn. Z. 40, 186 [1919].

<sup>35)</sup> *G. Claude*, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 180, 890 [1925].

<sup>36)</sup> *W. Gerlach u. K. Siebertz*, Z. Physik 91, 37 [1934].

<sup>37)</sup> D. R. P. 482048 v. 12. 3. 1925; Dtsch. Anm. G. 85571 v. 20. 5. 1933.

<sup>38)</sup> Dtsch. Anm. J. 52075 v. 18. 6. 1935.

von etwa 30 lm/W besitzen. Bei dem glänzend weißen Licht dieser Röhren werden alle Farben vollkommen farbrichtig wiedergegeben. Auch für Reklamezwecke eignen sich diese Gläser vorzüglich, wie das in Abb. 11 (Mitte) ebenfalls dargestellte Warenzeichen zeigt, dessen I aus weiß- und dessen G aus rosa leuchtendem Luminescenzglas besteht.

Neon und z. T. auch Argon dienen ferner als Grundfüllung für die modernen Metallampflampen. Beim Einschalten der kalten Lampe ermöglichen sie die Zündung und den Stromtransport, den das Metall (Hg oder Na) erst übernimmt, wenn es nach genügender Erwärmung der Lampe einen ausreichenden Dampfdruck erreicht hat.

### Argon.

Die Bedeutung des Argons für die Technik der Glühlampe ist eingangs schon erwähnt worden. Sie besteht darin, daß dieses Edelgas gegenüber Stickstoff, den man zuerst als Füllgas verwandte, nicht nur den Vorteil der chemischen Reaktionslosigkeit, sondern auch den der geringeren Wärmeleitfähigkeit und des größeren Atomgewichtes bietet. Hierauf wird später bei den schweren Edelgasen noch zurückzukommen sein.

Die Verwendung des Argons zur Füllung von Gleichrichtern, als indifferente Atmosphäre bei metallurgischen Prozessen und als Schutzgas bei analytischen und chemisch-präparativen Arbeiten tritt gegen seine Hauptverwendung in der Glühlampenindustrie vorläufig noch in den Hintergrund, wenn sich auch hier schon aussichtsreiche Anwendungsbiete zu eröffnen beginnen.

### Krypton und Xenon

stehen der Technik erst seit wenigen Jahren zur Verfügung, und trotzdem ist das Interesse an diesen Gasen neuerdings aus folgenden Gründen brennend geworden:

Die mit Argon gefüllte Wolframdrahtlampe *Langmuirs* schien in technischer und wirtschaftlicher Hinsicht kaum mehr Verbesserungsfähig zu sein: Denn obwohl die Temperatur des Glühfadens nur bei 2430°, der Schmelzpunkt des Wolframs erst bei 3380° liegt, war es (trotz des Spielraums von 950°!) nicht möglich, die Glühlampe bei höheren Temperaturen zu betreiben. Die Verdampfungsgeschwindigkeit des Metalls steigt mit der 39. Potenz der Temperatur<sup>39</sup>), und infolgedessen tritt rasch eine Zerstörung des Fadens ein. Nun haben *K. Ludwig*<sup>40</sup> und später *Ch. Soret*<sup>41</sup>) gefunden, daß in einer wäßrigen Lösung, welche überwiegend aus einer Komponente von geringerem Molekulargewicht und einem geringeren Anteil von höherem Molekulargewicht besteht, die schwerere Komponente, falls ein Temperaturgefälle hergestellt wird, von der wärmeren zur kälteren Stelle diffundiert. Viel später erst konnte *S. Chapman*<sup>42</sup>) diesen „*Ludwig-Soret-Effekt*“ auch bei Gasgemengen bestätigen. Zur Ausbildung dieses unerwünschten Effektes, den man auch als „thermische Diffusion“ bezeichnet, bietet aber die gasgefüllte Glühlampe insofern die geradezu ideale Voraussetzung, als in der Gashülle, die den Glühfaden umgibt, dem sog. „*Langmuir-Film*“, auf eine Entfernung von 1 mm ein Temperaturgefälle von etwa 2100° herrscht. Der Wolframdampf, als die in geringerer Menge vorhandene Komponente von höherem Atomgewicht, diffundiert in-

folgedessen mit großer Geschwindigkeit in den kälteren Gasraum (330°). Die Diffusionsgeschwindigkeit hängt dabei in hohem Maße von dem Atomgewicht des Füllgases ab. Bei Verwendung von Krypton (Atomgewicht 83,7) oder gar von Xenon (Atomgewicht 131,3) an Stelle von Argon (Atomgewicht 39,9) wird die thermische Diffusion des Wolframdampfes (Atomgewicht 184,0) wesentlich gehindert. Um den Glühdraht bildet sich infolgedessen eine Hülle aus konzentriertem Wolframdampf, der die weitere Verdampfung des Metalls verhindert und gleichzeitig eine gute Wärmeisolation für den glühenden Faden bildet. Dadurch wird es entweder möglich, bei der bisher aufgewandten Energie die Temperatur des Fadens um etwa 80° zu steigern und so eine bessere Ausbeute an weißerem und an U.V.-Strahlen reicherem Licht zu erzeugen, ohne die Lebensdauer der Lampen zu verkürzen, oder unter Einhaltung der bisher üblichen Fadentemperatur mit geringerem Energieaufwand auszukommen. Eine weitere günstige Wirkung der Füllung mit den schweren Edelgasen besteht darin, daß infolge ihrer schlechteren Wärmeleitfähigkeit die Erhitzung des Lampenkolbens geringer ist als bei Argonfüllung, so daß man bei gleicher Energieaufnahme wesentlich kleinere Lampenkolben benutzen kann (Abb. 12).

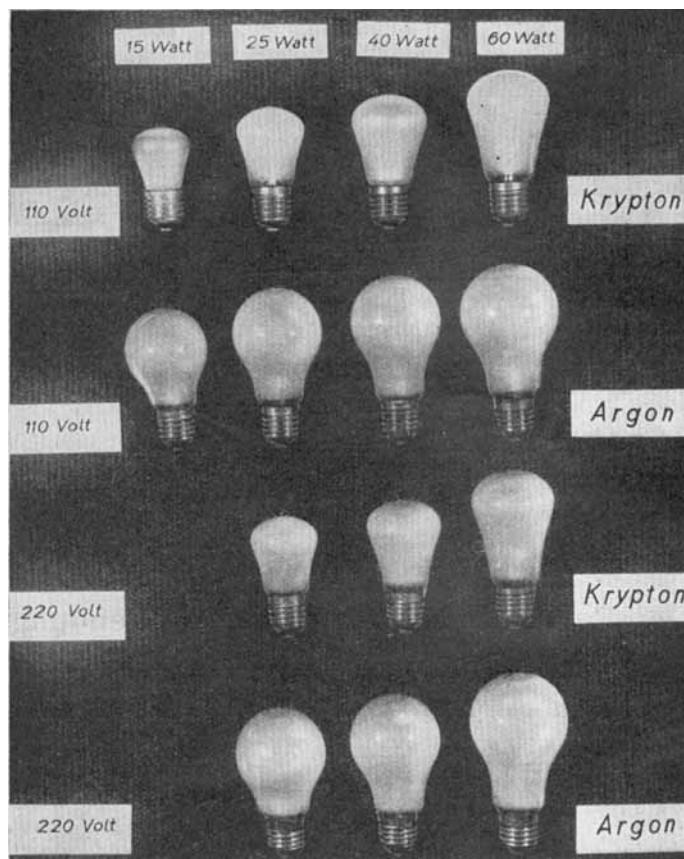


Abb. 12. Krypton- und Argon-Lampen (gebräuchliche Typen).

Solche Glühlampen werden von der Osram-G. m. b. H., Berlin, in der Type 220 V/40 W als die sog. „K-Lampe“, von der Vereinigten Glühlampen- und Electricitäts-A. G. in Ujpest und von der Compagnie des Lampes Réunies, Paris, schon in einer ganzen Reihe von Typen hergestellt. Die Angaben der verschiedenen Firmen über die Steigerung der Lichtausbeute durch Kryptonfüllung schwanken noch, wie die folgende Tabelle zeigt. Von der mit Argon gefüllten Einfachwendel-Lampe zur gleichen Type der Kryptonlampe beträgt sie etwa 20—25 %, von der Argon- zur Kryptondoppelwendel-Lampe etwa 10—15 %.

<sup>39</sup>) *I. Langmuir*, Physik. Z. 14, 1273 [1913]; *R. Becker*, Z. techn. Physik. 6, 309 [1925].

<sup>40</sup>) *C. Ludwig*, Wien. Ber. 20, 539 [1856].

<sup>41</sup>) *Ch. Soret*, Arch. de Genève 2, 48 [1879], Ann. Chim. et Phys. 22, 293 [1881].

<sup>42</sup>) *S. Chapman* u. *F. W. Dootson*, Philos. Mag. J. Sci. [6] 33, 248 [1917], [7] 1, 1 [1929]; Proc. Roy. Soc., London, Ser. A. 119, 34, 55 [1928].

Hersteller	Lampen-type	V	W	Vergleich		Licht-aus-beute-steige-rung %	Mittlere Lebens-dauer h	Füllgas-zusammensetzung	Literaturangaben
				Füllgas-Wendel	Füllgas-Wendel				
Osram G. m. b. H. Berlin	220	40	Krypton-Doppelwendel Argon-Doppelwendel	9,5	1000	80—90% (?) „Krypton“ (94% Krypton, 6% Xenon) u. 20—10% (?) Stickstoff	W. Köhler, Licht u. Lampe 26, 627 [1927]. K. Moers, Licht 1938, 44.		
	220	40	Krypton-Doppelwendel Argon-Einfachwendel	31,0					
A. Claude Compa-gnie des Lampes, Paris	—	—	Krypton-Einfachwendel Argon-Einfachwendel	22,4	1000	100% Krypton 90% Krypton 10% Xenon	A. Claude, Gaz rares et lumière, Paris, Gauthier - Villars 1935. S. 24.		
	115	22		30,8				B. Lacaze, La revue industrielle 1937, 185. Le génie civil 61, 363 [1936].	
Vereinigte Glüh-lampen- und Electri- citäts- A.-G. Ujpest	110	25	Krypton-Einfachwendel Argon-Einfachwendel	30,0	1000	nicht angegeben	J. Brody u. E. Theiß, Zusammenfassung vergleichender Versuche mit „Gammagas“ und Argongas gefüllter Lampen, Ujpest 1934.		
	110	40		28,0					
	110	60	Krypton-Einfachwendel Argon-Einfachwendel	20,3	1000	90% Krypton (93% Krypton, 7% Xenon) u. 10% Stickstoff			
	110	46		18,2					
	115	64	Krypton-Doppelwendel Argon-Doppelwendel	15,4					
	115	91		17,0					
	110	25	Krypton-Einfachwendel Argon-Einfachwendel	18,5					
	110	40		13,0					
	110	60	Krypton-Einfachwendel Argon-Einfachwendel	24,0					
	220	25		24,0					
	220	40	Krypton-Einfachwendel Argon-Einfachwendel	19,0	1000	90% Krypton (93% Krypton, 7% Xenon) u. 10% Stickstoff			
	220	60		16,0					
	220	100	Krypton-Einfachwendel Argon-Einfachwendel	12,0					
	110	40		9,5					
	110	60	Krypton-Doppelwendel Argon-Doppelwendel	18,5					
	220	25		14,5					
	220	40	Krypton-Doppelwendel Argon-Doppelwendel	14,0					
	220	60		14,0					

Diese Werte hängen wesentlich von den Eigenschaften des Glühfadens und auch von der Zusammensetzung des Füllgases ab. Sie werden besonders durch den von den genannten Firmen verschiedenen hoch gewählten Stickstoffzusatz und letzten Endes auch von den Anforderungen, die an die Lebensdauer der Lampe gestellt werden, beeinflußt. Bei einer Gegenüberstellung von Argon- und Kryptonlampen läßt sich ohne weiteres die größere Lichtintensität und das reinere Weiß der Kryptonlampen erkennen.

#### Schlußwort.

Ich hoffe, mit diesem kurorischen Überblick über die Gewinnung und über die Verwendung der Edel-

gase, bei dem ich nur das Wichtigste eben flüchtig streifen konnte, doch den Eindruck vermittelt zu haben, daß diese Gruppe des Periodischen Systems, die für den Chemiker infolge ihrer Inertie zunächst nur theoretisches Interesse zu bieten schien, gerade dank dieser Eigenschaft zu großer praktischer Bedeutung gelangt ist. Die Edelgase haben im Laufe der letzten drei Dezennien wesentlich dazu beigetragen, das Streben des Ikarus nach dem Fluge durch Himmelsweiten und den Drang des Prometheus nach dem Lichte der Sonne — seit Urzeiten dem Menschengeschlecht tief eingewurzelte Sehnsüchte — ihrer Befriedigung näher zu bringen. [A. 88].

### Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XXXVIII\*).

## Der Raman-Effekt und seine Anwendung in der anorganischen Chemie.

### XIV. Mittl. (Zugleich ein Fortschrittsbericht seit 1936).

(Fortsetzung von S. 795)

Von Prof. Dr. A. SIMON, Dresden

Institut für anorganische  
und anorganisch-technische Chemie  
der T. H. Dresden

Eingeg. 25. Juli 1938

Inhalt: Einleitung. — I. Allgemeines. 1. Wesen des Raman-Effektes (quantentheoretisch); 2. Mechanisches Modell und Schwingungsformen; 3. Polarisiierbarkeitstheorie und Auswahlregeln nach Placzek; 4. Fortschritte in der Untersuchungsmethodik und Apparatur. — II. Anwendung auf Probleme der anorganischen Chemie. 1. Einführung in die qualitative und quantitative Auswertung der Raman-Spektren; 2. Elemente; 3. Einfache anorganische Verbindungen; 4. Zwischenmolekulare Kräfte (Assoziation, Polymerisation); 5. Der Glaszustand; 6. Komplexbildung; 7. Analytische Chemie. — Schlußbemerkungen.

Nachdem so an einigen Beispielen die qualitative und quantitative Auswertung der Schwingungsspektren angedeutet wurde, sei noch ein ganz kurzer Fortschrittsbericht gegeben.

#### 2. Elemente.

Aus der Theorie der spezifischen Wärme ist bekannt, daß die Moleküle außer schwingen auch rotieren können. Diese Rotation wird sich deshalb auch in einer Frequenzveränderung des Raman-Streulichtes bemerkbar machen. In den meisten Fällen ist jedoch eine Auflösung des Rotationsspektrums in einzelne Linien nicht möglich, und die rotseitigen (R—R-Zweige) und blauseitigen (P—P-Zweige) des Rotationsspektrums hängen sich als Verbreiterung („Flügel“) an die Primärlinie an. Da die Rotation für die Raman-Spektroskopie der meist in flüssiger, kondensierter Form unter-

suchten vielatomigen Moleküle geringe Bedeutung hat, soll hierauf nicht näher eingegangen werden. Da aber gelegentlich von der Untersuchung der „Flügel“ sowie dem Rotationsspektrum die Rede ist, sei zum Verständnis des Folgenden diese kurze Erklärung vorausgeschickt.

Von C. S. Venkateswaran<sup>124)</sup> liegen neue Polarisationsmessungen über P und S vor. Danach hat das P<sub>4</sub>-Molekül (fest, in Lösung und im Dampfzustand) tetraedrische Struktur und ist wegen des gleichartigen Verhaltens in allen Zuständen als wenig polar anzusehen. Das S<sub>8</sub>-Molekül bildet nach dem Spektrum einen symmetrisch geknickten Ring, bei dem je 4 Atome in 2 Ebenen gelagert sind, wobei die

<sup>124)</sup> C. S. Venkateswaran, Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. 2, 260 [1935]; 4, 345, 414 [1936].