

Stickstoff und Argon.

Von

Dr. A. Bauer,

Hofrath und Professor.

Vortrag, gehalten den 27. November 1895.

(Mit Demonstrationen.)

Mit 1 Tafel.

I.

In voller Pracht ergoss die Sonne ihr Licht auf die umliegenden, mit frischem Schnee bedeckten Berge, als ich an einem Frühjahrmorgen, dem Pfade der neuen Semmeringer Wasserleitung folgend, zur Höhe der nahen Kampalpe zuschritt, um nach überstandener längerer Krankheit in reiner Höhenluft Erholung zu suchen. Mein Begleiter, ein armer Bursche, der früher Bergmann gewesen und durch die Explosion einer Dynamitpatrone beide Hände verloren hatte, war gleich mir entzückt von dem herrlichen Schauspiel, welches die ausgedehnte Rundsicht gerade heute bot, während noch am Abend vorher schwere Wolken auf allen Höhen lagen, die nunmehr wie weggefegt erschienen.

Der wohlthätige Einfluss der Reinheit der Luft, die erquickende Wirkung des frischen Quellwassers auf den Menschen gaben Stoff und Gelegenheit zu einem Gespräche, welches mein Begleiter mit seltenem Interesse verfolgte. „Wohin kommen doch“, so fragte er mich im Laufe unserer Unterhaltung, „all die Nebel und Wolken, die noch vor wenigen Stunden an allen Gebirgen hiengen und jetzt wie durch einen Zauber verschwunden sind? Es gibt wohl viele Thäler, auch

zahlreiche Schluchten und Höhlen, ich kann mir aber doch nicht vorstellen, wie sich dieses massenhafte Gewölk so rasch und vollkommen ‚verkriechen‘ mag; oder verwandeln sich die Wolken vielleicht durch Licht und Wärme in Luft?“ Im ersten Augenblicke überraschte mich die Naivetät dieser Fragen; allein ich musste mir alsbald gestehen, dass der Gedankengang des Fragestellers von nicht zu leugnendem Interesse war, denn derselbe entsprach thatsächlich der Auffassung längst vergangener Zeiten und bewegte sich zum Theil innerhalb der Grenzen von Erklärungen, die für die beobachtete Erscheinung einmal in der Wissenschaft volle Geltung gehabt hatten.

Einerseits existierte für ihn allerdings noch ein „Zeus als Wolkenschieber“, von dem die Odyssee mehrfach spricht, anderseits aber huldigte er der Meinung, dass das Wasser in Luft verwandelt werden könne, eine Ansicht, die im Alterthum als unzweifelhaft richtig angesehen wurde, ja sogar noch gegen Ende des vorigen Jahrhunderts einzelne Anhänger zählte.

Thales von Milet (640—550 v. Chr.), „der Beginner philosophischer Naturforschung“, sagt, dass das Wasser (das Flüssige), und Anaximenes (500 v. Chr.) meint, dass Luft der Urstoff sei, aus dem alles durch Verdickung entstehe. Plinius (23—79 n. Chr.) nimmt an, dass die Wolken durch Condensation der Luft gebildet würden, und auch Paracelsus (1493—1541) lässt es gelten, dass das Wasser durch Feuer in Luft verwandelbar sei, während van Helmont (1577 bis

1644), sowie R. Boyle (1627—1691) dieser Anschauung widersprachen und der Erstgenannte seine gegen-theilige Ansicht auf einen Versuch stützte, bei welchem durch starkes Zusammendrücken der Luft in einer eisernen Pumpe diese zersprengt wurde, „was nicht geschehen sein könnte, wenn sich“, wie er sagt, „die Luft zu Wasser verdichtet hätte“. Newton hielt Luft und Wasser mindestens für nahe verwandt, und De Luc spricht noch im Jahre 1786 in seinen „*Idées sur la météorologie*“ die Meinung aus, dass plötzliche Wolkenbildung nur durch Umwandlung von Luft in Wasserdampf und umgekehrt zu erklären sei, eine Anschauung, die in Deutschland durch Eller (1745) und in Frankreich durch Demarty (1747) lebhaft verfochten wurde.

Als ich mich daher anschickte, die Fragen meines Begleiters zu beantworten, und versuchte, ihm den Process der Wolkenbildung zu erklären, musste ich zunächst darauf Bedacht nehmen, den Unterschied zwischen Wasser, Wasserdampf und Luft klarzustellen. Hiebei konnte ich aber keinen Augenblick übersehen, dass diese Erörterung nicht ohne Heranziehung von Kenntnissen möglich sei, die mit zu den wichtigsten Errungenschaften moderner Wissenschaft gehören, aber dermaßen zum Gemeingut aller Gebildeten geworden sind, dass man sich längst entwöhnt hat, daran zu denken, dass dieses Wissen nur durch langjährig fortgesetzte mühsame Forscherarbeit erworben werden konnte.

Die griechisch-römische Cultur, heute noch eine der vornehmsten Quellen unserer Bildung, erhob sich in der Beurtheilung von Fragen, die sich auf die Vorgänge in der Natur beziehen, nur wenig über das Niveau der Auffassung meines obenerwähnten Begleiters, und wenn wir die seither errungenen Fortschritte überschauen und zu untersuchen trachten, welches die wesentlichsten Momente sind, denen wir heute einen klareren Einblick in das Walten der Naturkräfte verdanken, so drängt sich uns zunächst die Überzeugung auf, dass eine richtige Beurtheilung auch der allereinfachsten, sich tagtäglich unseren Sinnen darbietenden Naturerscheinungen, zumal solcher, die mit der Rolle, welche die Luft oder das Wasser im Haushalte der Natur spielt, zusammenhängen, insolange unmöglich war, als man in der atmosphärischen Luft die einzige bestehende gasförmige Materie erkennen zu dürfen glaubte, ein Irrthum, der durch Jahrtausende ein Hemmschuh für richtige Beobachtung war.

Allerdings konnte es auch der primitivsten Beobachtung nicht entgehen, dass sowohl feste wie auch flüssige Körper aus verschiedener Art von Materie bestehen können, wengleich Analogie in den Eigenschaften die Unterscheidung verschiedenartiger Substanzen auch hier schwieriger gestaltet hatte, als man allgemein anzunehmen geneigt ist. Allein, dass auch für gasförmige Körper ähnliche stoffliche Unterschiede gelten wie für die feste oder flüssige Materie, war selbstverständlich viel schwerer zu erkennen, denn während in letzteren

Fällen eine greifbare Masse vorliegt, die auch ohne besondere Hilfsmittel der Beobachtung durch die menschlichen Sinnesorgane zugänglich ist, gilt dies nicht von den zumeist farb- und geruchlosen Gasen, die keinen selbständig begrenzten Raum einnehmen, sondern sich, sobald sie frei in die atmosphärische Luft austreten, alsbald mehr oder weniger rasch durch Diffusion mit dieser vermengen, so dass man nur durch Anwendung von ganz besonderen Vorsichten, Apparaten und Methoden im Stande ist, ihrer gewissermaßen habhaft zu werden.

Sechzehn Jahrhunderte vor Torricelli (1643) erkannte Vitruvius, dass die Luft etwas Substantielles sei, aber die Existenz verschiedener gasförmiger Materien blieb doch noch mehr als 100 Jahre unbekannt!

II.

Johann Baptist v. Helmont, aus dem Geschlechte der Grafen von Merode, geboren zu Brüssel 1577, war wohl der erste, welcher mehrere gasförmige Stoffe, wie Wasserstoff, Kohlensäure und schweflige Säure, als ihrer Eigenschaft nach unter sich ungleichartig erkannte, zugleich aber an der Meinung festhielt, dass diese Stoffe nicht wesentlich von der atmosphärischen Luft verschieden seien. Allein nicht nur er selbst war mit Fragen anderer Art zu sehr beschäftigt, um den angeregten Gegenstand weiter zu verfolgen, sondern die ganze Richtung, welche die chemische For-

schung damals und in den darauf folgenden Zeiten verfolgte, war eine solche, dass es wohl begreiflich ist, dass v. Helmonts Beobachtung über die Gase den alchemistischen Bestrebungen, sowie den praktischen Aufgaben der Heilkunde und Technik gegenüber in den Hintergrund trat und endlich so ziemlich vergessen wurde.

Erst etwa 100 Jahre später kam die Wissenschaft wieder, und zwar diesmal mit durchschlagendem Erfolge auf die Erkenntnis gasförmiger Stoffe zurück, indem der Schotte J. Black gelegentlich einer Untersuchung über die sogenannten ätzenden und milden Alkalien mit voller Bestimmtheit die Existenz eines eigenthümlichen Gases, und zwar des kohlen-sauren Gases, erkannte und diesen Körper ganz richtig als eine, von atmosphärischer Luft völlig verschiedene Materie bezeichnete.

Der Entdeckung der Kohlensäure folgte die des Wasserstoffes durch Cavendish, im Jahre 1760, des Stickstoffes, durch Rutherford 1772 und des Sauerstoffes, durch Priestley 1774. Diese Erfolge führten zur Erkenntnis der wahren Natur, sohin der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft und des Wassers, sowie in weiterer Folge zur richtigen Erklärung der Verbrennungserscheinung, durch Lavoisier; dieselbe hatte somit eine so wesentliche Erweiterung unserer Kenntnisse zur unmittelbaren Folge, dass man wohl behaupten kann, dass nur wenige Errungenschaften der Wissenschaft an Wert und Bedeutung für das gesammte

Wissen der Menschheit sich ihr zur Seite stellen können.

Die Verbrennung, die man zunächst an organischen Stoffen zu beobachten Gelegenheit hatte, wurde bis zum Ende des vorigen Jahrhunderts zunächst als eine Art Zerstörung des verbrennenden Körpers angesehen, bei welchem Vorgange etwas entweiche, welches „Etwas“ man als Phlogiston bezeichnete, während Lavoisier bewies, dass es ein Phlogiston nicht gebe, und dass im Gegentheil bei der Verbrennung „etwas“, nämlich der Sauerstoff zum verbrennenden Körper hinzutrete und die scheinbare „Zerstörung“ bei mancher Verbrennung nur in einer Umwandlung in gasförmige Substanzen bestehe.

Diese neuere Auffassung widersprach der ererbten Ansicht über den seit Jahrtausenden beobachteten Vorgang und rüttelte zugleich an den Grundpfeilern von Theorien, welche, auf die Annahme des hypothetischen Phlogiston gestützt, in allerdings geistreicher und anscheinend befriedigender Weise die chemischen Erscheinungen bis dahin erklärt hatten. Man wird es daher auch begreiflich finden, dass sich jene Zeit nur zögernd von den Grundsätzen dieser sogenannten Phlogistontheorie trennte und sich bemühte, die neu entdeckte Thatsache mit den herrschenden Ansichten in Einklang zu bringen. So meinte man im Wasserstoff, der beim Verbrennen nichts Greifbares und Sichtbares hinterlässt, das reine Phlogiston, im Sauerstoff dagegen eine von Phlogiston vollkommen freie und im Stickstoff eine mit

Phlogiston bis zur Sättigung beladene Luft ansehen zu müssen.¹⁾

Diese Anschauungen wurden zwar durch geistreich ersonnene Versuche widerlegt, aber nurlangsam bahnten sich die neuen Ansichten, die auch die Grundlage unserer heutigen Wissenschaft geworden sind, den Weg zur allgemeinen Anerkennung, und noch durch viele Jahre blieben die Beziehungen der Gase zu den Flüssigkeiten und Dämpfen so unklar, dass man selbst in unserem Jahrhundert es noch zuweilen für nöthig erachtete,²⁾ der Meinung Beachtung zu schenken, dass der Stickstoff nur ein in den Zustand eines permanenten Gases übergegangenes Wasser sei. Diese Behauptung wurde allerdings seinerzeit von namhaften Gelehrten wie Westrumb, Wiegleb und Göttling³⁾ vertreten und stützte sich auf Versuche, die von Priestley, Tromms-

¹⁾ Nach Kirwan, „Essay on Phlogiston (1787)“ unterschied man: gemeine Luft, ferner: dephlogistonisirte Luft: O, phlogistisirte Luft: N, Salpeterluft: NO, vitriolsaure Luft: SO₂, fixe Luft: CO₂, hepatische Luft: SH₂, alkalische Luft: NH₃, brennbare Luft (Phlogiston): H.

²⁾ Siehe Handbuch der allgem. Chemie von J. F. John. Leipzig und Altenburg, F. A. Brockhaus, 1819.

³⁾ Johann Friedrich Westrumb, geb. 1750, war Apotheker und Technologe, starb zu Hameln 1819.

Johann Christian Wiegleb, geb. 1732 zu Langensalza, starb daselbst als Oberkämmerer und Apotheker 1800.

Johann Friedrich August Göttling war 1755 zu Derenburg bei Halberstadt geboren, starb als Professor der Chemie zu Jena 1809.

dorff u. a. gemacht wurden und bei denen man Wasserdampf durch glühende Röhren leitete, die jedoch porös waren und daher durch Diffusion Stickstoff der Luft eintreten ließen.

Auch noch in etwas späterer Zeit ließen es die von Lavoisier und seinen Anhängern in die Wissenschaft eingeführten theoretischen Ansichten über die Rolle des Sauerstoffes, bedeutenden Gelehrten wie Berzelius (1810) und Davy (1808) als ungereimt erscheinen, die basischen Eigenschaften des aus Stickstoff und Wasserstoff bestehenden Ammoniaks anders als dadurch erklärlich zu finden, dass man Stickstoff nicht als einen Grundstoff, sondern als einen sauerstoffhaltigen Körper betrachtete. Man hielt es eben für ein Axiom, dass alle mit basischen oder sauren Eigenschaften ausgestatteten Substanzen sauerstoffhaltig seien. Berzelius schloss sich sogar erst im Jahre 1820 der Ansicht an, dass Stickstoff ein Grundstoff sei, nachdem man inzwischen die Wasserstoffsäuren des Chlor, Jod und Brom kennen gelernt hatte.

In jüngster Zeit hat man, allerdings zur größten Überraschung der Chemiker, auch eine reine Wasserstoffsäure des Stickstoffes entdeckt, nämlich die von Curtius dargestellte Stickstoffwasserstoffsäure (oder das Azoimid), welches die chemische Formel N_3H besitzt.

So wissen wir denn heute, dass 14 Gewichtstheile Stickstoff mit 3 Gewichtstheilen Wasserstoff das stark alkalische Ammoniak und 3 mal 14, also 42 Gewichts-

theile Stickstoff mit einem Gewichtstheil Wasserstoff eine starke Säure bilden, somit die relativen Gewichtsmengen allein in dieser Hinsicht für den Charakter unserer chemischen Verbindung maßgebend erscheinen. Was hätte wohl der gute Schönbein dazu gesagt, der auch nach Entdeckung der reinen Wasserstoffsäuren des Chlor, Jod und Brom an der Meinung festhielt, dass das Chlor eine Sauerstoffverbindung sei! Er soll sie noch am Todtenbette ausgesprochen haben!

Mit der genaueren Erkenntnis der Gase als von der gemeinen Luft verschiedene Körper hatte man sie auch von den Dämpfen unterschieden, indem man die eigentlichen Gase als permanent elastisch flüssige, die Dämpfe als condensierbare elastisch flüssige Körper definierte, obschon bereits Lavoisier darauf (1784) aufmerksam machte, dass diese Verschiedenheit keine absolute sei, da, zum Beispiel, Äther in einer Atmosphäre, in der Quecksilber nur etwa 20 Zoll hoch stehe, als wahres Gas erscheinen müsse!

Dieser Umstand bildete ein wichtiges Moment, welches für lange Jahre Anlass zu Erörterungen bot, denn die Thatsache, dass die neuentdeckten Gase (Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure) nur in Luftform bekannt waren, nicht aber wie die Dämpfe sich unter gewissen Verhältnissen auch in tropfbar flüssigen Zustand überführen ließen, schien diesen Gasen, eine Ausnahmstellung zu sichern. Wenn man nun auch aus theoretischen Gründen die letzt-erwähnte Meinung nicht tolerierte, so fehlte doch

zunächst der experimentelle Beweis für die Condensierbarkeit einer ganzen Reihe von sogenannten permanenten Gasen, und es erregte sodin später stets berechtigtes Aufsehen, wenn es gelang, den einen oder anderen der gasförmigen Stoffe auch in flüssige Form überzuführen.

Den ersten Erfolg erzielte in dieser Hinsicht Northmore schon im Jahre 1805, als es ihm glückte, das Chlorgas zu verdichten. Dieser Körper war schon im 17. Jahrhundert von V. Helmont, ferner von Glauber und Boyle beobachtet worden, aber erst Scheele erkannte das Chlor im Jahre 1774, in seiner Abhandlung über den Braunstein, als eine eigenthümliche Luftart.

Faraday wiederholte bald den Versuch Northmore's und fand dann, dass auch eine Reihe anderer Gase, wie die Kohlensäure und das schwefligsaure Gas, Cyan und Ammoniak sich durch Druck zu Flüssigkeiten condensieren lassen. Ebenso bewies derselbe Forscher, dass manche Gase auch durch bloße Temperaturerniedrigung in Flüssigkeiten verwandelt werden können, wie zum Beispiel das schwefligsaure Gas.

Große Verdienste um das Studium dieser Angelegenheit hat sich unser Landsmann Med. Dr. Joh. Natterer in Wien erworben, obgleich es ihm nicht beschieden war, die Condensierbarkeit der sogenannten permanenten Gase experimentell zu erreichen, da es ihm nicht gelungen ist, neben hohem Druck zugleich eine entsprechend niedrige Temperatur herzustellen. Allerdings hat er die von ihm auf 3000 und mehr Atmo-

sphären comprimierten Gase zugleich stark abgekühlt, allein er wusste damals noch nicht, dass für jedes der Gase eine bestimmte Temperaturgrenze, der kritische Punkt, überschritten werden muss, will man dasselbe überhaupt verflüssigen, eine Thatsache, die erst später von Andrews richtig erkannt wurde.

Natterers Apparat, der auch heute noch vielfach, namentlich in Lehranstalten zur Verflüssigung der Kohlensäure dient, besteht dem Wesen nach aus einem Windbüchsenkolben aus Schmiedeeisen nebst Pumpe, sowie einer eigenthümlich eingerichteten Blechbüchse zur Überführung der verflüssigten Gase in festen Zustand. Seine Vorrichtung ist viel sicherer als der ältere Apparat Thilloriers, und das erste Exemplar desselben, dessen er sich bei seinen vor 50 Jahren angestellten Studien bediente, befindet sich heute in der Sammlung des „Museums der Geschichte österreichischer Arbeit in Wien“, und als Curiosum mag erwähnt werden, dass die Windbüchse, die Dr. Natterer damals verwendete, früher von seinem Onkel, dem bekannten Reisenden benutzt und mit ihr die meisten Vögel geschossen wurden, die dieser emsige Forscher aus Brasilien mitbrachte.

Endgiltig wurde die Frage der Condensation der Gase durch zwei französische Forscher, Pictet und Cailletet, gelöst, welche unabhängig von einander und auf zwei verschiedene Principien gestützt im Jahre 1877 Apparate construirten, durch welche es gelang, alle bis dahin als permanent geltenden Gase zu ver-

flüssigen, eine Arbeit, welche durch zwei österreichische Gelehrte, die Professoren Wroblewski¹⁾ und Olczewski in Krakau, weiter verfolgt wurde, so dass wir nunmehr die Eigenschaften der meisten gasförmigen Körper auch in ihrem flüssigen und von vielen auch im festen Zustande kennen.

Nach den ausgezeichneten Untersuchungen der Letztgenannten siedet verflüssigter Stickstoff bei -194.3°C . und verflüssigter Sauerstoff bei -181.4°C .

Flüssige Luft besitzt eine prachtvolle himmelblaue Farbe²⁾ und zeigt den Siedepunkt von -190°C . Beim Verdampfen derselben entweicht zuerst reiner Stickstoff, der niedriger siedet als Sauerstoff, und erst dann Sauerstoff, wobei die Farbe in Tiefblau übergeht.

Im flüssigen Sauerstoff gekühlt und durch Evacuieren zum raschen Verdampfen gebracht, erstarrt die Luft zu einem klaren Eise, der Stickstoff allein zu einer weißen Krystallmasse, während Sauerstoff noch nicht fest erhalten wurde.

Mit Hilfe von diesen verflüssigten Gasen lassen sich Temperaturen von -200° erreichen. Bei dieser Temperatur erlischt ein glimmender Holzspan über flüssigem Sauerstoff!

Damit sind auf dem Gebiete der rein experimentellen Forschung unsere Studien über die Gase bis zu einem gewissen Grade zum Abschluss gebracht, Studien,

1) Siegmund v. Wroblewski starb am 16. April 1888.

2) Welter, Die Tiefen-Temperaturen, Crefeld 1895, p. 37.

welche in theoretischer Beziehung schon früher die höchste Bedeutung erlangten, indem sie der modernen Chemie eine sichere theoretische Basis geschaffen haben, ohne welche diese Wissenschaft niemals jene Erfolge erzielt hätte, die heute mit Recht die Bewunderung aller Zeitgenossen erregen.

III.

Cavendish, Lavoisier und J. Watt waren es, welche gegen Ende des vorigen Jahrhunderts die chemische Zusammensetzung des Wassers in qualitativer sowie in quantitativer Beziehung ermittelten, wobei jedoch zu bemerken ist, dass rücksichtlich des genauen Mengenverhältnisses, in welchem der Wasserstoff mit dem Sauerstoff zu Wasser sich vereint, heute noch keine volle Sicherheit herrscht,¹⁾ dass aber immerhin angenommen werden darf, dass dieses Verhältnis zwar sehr nahe, nicht aber genau durch die Ziffern 2 : 16 ausgedrückt wird.

Cavendish war es auch, der mit Bestimmtheit

¹⁾ Um das Verhältnis von H zu O (im Wasser) mit solcher Genauigkeit festzustellen, dass die Einheit der 2. Decimale sichergestellt erscheint, wird vorausgesetzt, dass der mögliche Fehler ein Tausendstel des zu bestimmenden Wertes nicht übersteigt. Die experimentellen Schwierigkeiten sind enorm; man müsste 10—20 g oder 110—220 l H wägen. Schon Stas dachte daran, 1 l aq. elektrolytisch zu zersetzen, um das angestrebte Ziel zu erreichen. Thomsen gibt das genaue Verhältnis mit $H : O = 1 : 15.269 \pm 0.0022$ an.

die atmosphärische Luft als der Hauptsache nach aus Sauerstoff und Stickstoff zusammengesetzt erkannte und sich gleichzeitig mit Priestley und anderen Forschern mit Eifer den auf diesen Gegenstand Bezug nehmenden Studien widmete.

Priestley hatte schon im Jahre 1772, also zwei Jahre vor der eigentlichen Entdeckung des Sauerstoffes, durch Erhitzen des rothen Quecksilberoxydes gefunden, dass das Stickoxyd ein Mittel sei, um jenen Bestandtheil der Luft zu absorbieren, der „allein den Lebensprocess unterhält“, und Scheele war bei seinen Arbeiten zu einem ähnlichen Resultat gekommen, indem er feststellte, dass „die Luft aus elastischen Flüssigkeiten zweierlei Art“ bestehe,¹⁾ wobei er in einer Auflösung, der sogenannten Schwefelleber; ein „geeignetes Mittel“ erkannte, um einen dieser Theile (und zwar den Sauerstoff) zu absorbieren und sohin vom andern zu trennen.

Priestleys Versuche ließen vermuthen, dass die Zusammensetzung der Luft eine variable sei, ein Umstand, der seine Erklärung zum Theil in der Unvollkommenheit seiner Untersuchungsmethode, zum Theil aber auch darin seine Begründung findet, dass Priestley zwar ein sehr fruchtbarer Forscher war, dem wir geradezu eine Fülle wichtiger Erkenntnisse ver-

¹⁾ Bergmann, geboren zu Catharinenberg in Schweden 1735, gestorben 1784, erkannte die Kohlensäure als normalen Luftbestandtheil, nannte diese daher auch Luftsäure und sagte: die Luft bestehe aus dreierlei elastischen Flüssigkeiten.

danken, der aber seine Untersuchungen nicht immer mit der wünschenswerten Sorgfalt durchzuarbeiten pflegte.

Auch darf hierbei nicht übersehen werden, dass im Lichte der damals herrschenden Phlogistontheorie die Annahme vollkommen gerechtfertigt erschien, dass die atmosphärische Luft ausschließlich aus einem völlig phlogistonisierten und einem ebensolchen entphlogistonisierten Bestandtheil zusammengesetzt sei, diese Componenten jedoch in ihrem Mengenverhältnisse je nach den äußeren variablen, die „Phlogistisierung“ bedingenden Verhältnissen sich ändern können.

Die zur selben Zeit vorgenommenen analogen sorgfältigen Untersuchungen Henry Cavendish' über die atmosphärische Luft bezogen sich sowohl auf die Ermittlung der relativen Mengenverhältnisse der einzelnen Luftbestandtheile, als auch auf die eingehende Ermittlung der Natur der einzelnen Componenten.

Cavendish verdient nicht nur wegen der Zahl und des Wertes seiner Arbeiten, sondern auch als das Muster eines exacten Forschers und hervorragenden Gelehrten unsere volle Beachtung.

Er war geboren zu Nizza am 10. October des Jahres 1731, lebte als der Sohn einer der ältesten englischen Familien als Privatmann und widmete sich mit voller Hingebung der ausschließlichen Pflege der Wissenschaft, wozu ihm infolge des im Jahre 1773 erfolgten Todes eines Oheims, von dem er ein Vermögen von 1,200.000 Pfund Sterling geerbt hatte, reiche Mittel zur Verfügung standen. Er starb hoch-

betagt am 24. Februar des Jahres 1810 in London als Mitglied der Royal society und des Institut de France.

Von seinen auf die Analyse der Luft Bezug nehmenden Versuchen sagt er: „Während des letzten Halbjahres habe ich die Luft an 60 verschiedenen Tagen untersucht, um zu finden, ob sie zu einer Zeit mehr phlogistisirt ist als zu einer anderen, konnte aber keinen bestimmten Unterschied finden, obgleich Wind und Wetter an diesen Tagen sehr verschieden waren; einige waren sehr schön und klar, andere sehr nass und neblig.“ Von der Luft jeden Tages machte er 7—8 Analysen, so dass er über 400 derartige Versuche anstellte.

Cavendish hatte sonach richtig erkannt, dass die Zusammensetzung der Luft als constant angesehen werden kann, sohin die gegentheilige Meinung seines Zeitgenossen Priestley eine irrige war. Bezüglich der Natur der beiden Hauptcomponenten widmete Cavendish dem Studium des Stickstoffes die größte Aufmerksamkeit und trachtete namentlich die Beziehungen dieses Grundstoffes zur Salpetersäure zu ergründen.

Im Sinne der damaligen Auffassung bestand diese Aufgabe darin, zu ermitteln, ob dieser „der Luft entnommene Bestandtheil“ wirklich „ganz“ aus der „mit Phlogiston verbundenen Salpetersäure“¹⁾ bestehe.

¹⁾ Betrachtet man die Salpetersäure in letzter Instanz als Verbrennungsproduct des Stickstoffes, so musste bei dieser „Verbrennung“, im Sinne der Phlogistontheorie das Phlogiston entweichen und es musste sohin durch Hinzufügung von Phlogiston zur Salpetersäure Stickstoff entstehen. Die

Cavendish stellte deshalb Versuche an, um, wie er weiter sagt, ¹⁾ „zu bestimmen, ob wirklich nicht manche verschiedene Substanzen von uns unter dem Namen phlogistisierte Luft (Stickstoff) verwechselt werden, so stellte ich (Cavendish) deshalb einen Versuch an, um zu bestimmen, ob eine gegebene Quantität phlogistisierter Luft der Atmosphäre gänzlich zu Salpetersäure reducirt werden könne, oder ob nicht ein Theil des Restes von einer verschiedenen Natur sei und sich nicht verändern lassen sollte.“ ²⁾

Nachdem Cavendish diese phlogistonisierte Luft, also den Stickstoff mit Hilfe von Sauerstoff und des elektrischen Funkens bei Gegenwart von Feuchtigkeit oxydiert und den überschüssigen Sauerstoff durch Schwefelleberlösung wieder entfernt hatte, sagt er, dass „nur ein nicht in Betrachtung zu ziehender Theil von etwa $\frac{1}{120}$ des Umfanges der aus der Röhre gelassenen phlogistonisierten Luft übrig bleibe, so dass

Bildung der Salpetersäure aus Stickstoff wurde daher als ein „Process der Reduction“ angesprochen.

¹⁾ Lorenz Crell, Chemische Annalen, 1. Stück 1786, p. 108.

²⁾ Diese vorsichtige Bemerkung des berühmten englischen Chemikers ist offenbar die Manifestation einer angeborenen Familieneigenschaft. Die Familie Cavendish ist eine jüngere Zweiglinie der Herzoge von Devonshire, welche in ihrem Wappen die Devise führen: „*cavendo tutus*“. Durch die englische Aussprache dieses Mottos ist der Familienname entstanden, und durch Befolgung der darin enthaltenen Lehre hat sich der Gelehrte als echter Cavendish bewährt. (Brunner.)

man also, wenn ja ein Theil in der phlogistonisierten Luft unserer Atmosphäre von der übrigen verschieden und nicht zu Salpetersäure zu reducieren (oxydieren nach heutigem Begriff) sein sollte, man dreist schließen kann, dieser Theil betrage nicht mehr als den 120. Theil des Ganzen.“

Auf Grund dieser Arbeit des berühmten englischen Forschers, die allerdings auch durch anderweitige nachfolgende Beobachtung eine Bestätigung fanden, hielten die Chemiker auch in späterer Zeit und bis auf unsere Tage an der Meinung fest, dass der Theil der Atmosphäre, der mit dem Sauerstoff gemischt die Hauptmenge der Atmosphäre ausmacht, und den man nach dem Siege des antiphlogistischen Systems als Stickstoff oder Azot angesprochen hatte, thatsächlich als eine einheitliche Substanz anzusehen sei, zumal die scheinbar volle Übereinstimmung seiner Eigenschaften mit den Eigenschaften des aus chemischen Verbindungen, wie z. B. aus Ammoniak mit Chlor, abgeschiedenen Stickstoffes diese Meinung zu bestätigen schien. In der That dauerte es mehr als 100 Jahre, bis das Ergebnis der Untersuchung zweier anderer englischer Forscher die Unrichtigkeit dieser Voraussetzung erwiesen.

Allerdings kommen hiebei noch einige andere Momente in Betracht, welche dafür bestimmend waren, von den beiden oft genannten Hauptbestandtheilen der Atmosphäre bei der Analyse nur den Sauerstoff direct, den Stickstoff aber (als den nach Entfernung des Sauerstoffes und der Kohlensäure verbleibenden Rest) aus der

Differenz zu bestimmen, und zwar erscheint hiefür zunächst der schwerwiegende Umstand maßgebend, dass die Methode fehlte, das „indifferente“ Stickgas als solches „aus der atmosphärischen Luft gewissermaßen herauszugreifen“ und der Wage oder dem Messcylinder zuzuführen.

„Während wir,“ heißt es in Graham Otto's Handbuch der Chemie (1881), „kein Mittel haben, aus der atmosphärischen Luft das Stickgas zu entfernen, so dass der Sauerstoff zurückbleibt, fehlt es uns nicht an Mitteln, das Sauerstoffgas aus der Luft wegzunehmen, sodass das Stickgas zurückbleibt.“

Von maßgebendem Einfluss auf die Richtung, welche man bei Ausführung der Luftanalysen einschlug, war ferner die Würdigung der Thatsache, dass es auch aus praktischen Gründen in erster Linie nothwendig erschien, die Menge des Sauerstoffes, als den für das Leben, ja den Gesammthausalt der Natur wichtigen Bestandtheiles der Atmosphäre, genau quantitativ zu ermitteln.

Schon der „große Weltumsegler“ Magelhaens äußerte sich im Jahre 1777 dahin, dass es als ein wesentliches Erfordernis angesehen werden müsse, die Luft an Orten, an denen man Niederlassungen gestatten wolle, früher auf ihren Sauerstoffgehalt zu prüfen. Ja dasselbe, meint er, sei auch vor Erbauung eines Landhauses nothwendig.

Man construierte damals eigenthümliche handliche

Apparate, Luftgütemesser oder Endiometer,¹⁾ um den Sauerstoffgehalt rasch zu ermitteln, und verwendete als Absorptionsflüssigkeit hiezu Schwefelleber oder Stickoxyd, Phosphor oder Eisenvitriol. In wesentlich vervollkommneter Form sehen wir hier in der Buntischen Gasburette einen ähnlichen Zwecken gewidmeten Apparat.²⁾ Übrigens wurden von Orsat demselben Princip entsprechend in neuester Zeit Apparate construirt, welche verwendbar sind, um nicht nur den Sauerstoff in der Luft maßanalytisch zu bestimmen, sondern überhaupt leicht und rasch volummetrische Gasanalysen auszuführen, was für den Praktiker von nicht zu unterschätzender Wichtigkeit ist.

Die Analysen, welche seither von der atmosphärischen Luft gemacht wurden, sind außerordentlich zahlreich, und man hat hiebei die verschiedensten Orte und Zeiten, sowie die verschiedensten Zustände der Atmosphäre berücksichtigt. Nebst einer ansehnlichen Menge von Analysen der Luft in großen Städten, wie Wien, Berlin, Paris, London u. s. w., nahm man die Luft zur Analyse von der Oberfläche der Meere, von den höchsten durch den Luftballon erreichbaren Schichten der Atmosphäre, aus der Tiefe von Bergwerken, sowie den Thälern und den Gipfeln der Berge in den Österrei-

¹⁾ Das erste Endiometer wurde von Fontana, aus Pomarola bei Roveredo, construirt.

²⁾ Der Versuch einer Sauerstoffbestimmung mit diesem Apparate wurde während der Vorlesung durch ein Experiment illustriert.

schen und Schweizer Alpen, den Pyrenäen, den Anden und dem Himalaya. Man gieng hoch nach Norden und weitab in die Südsee, nach dem Cap Horn und zum Ganges, nach Ecuador und nach Algier. Kurz, der beschränkte Raum dieses Aufsatzes verbietet eine eingehende Aufzählung aller Orte, die hier in Betracht kamen. Ja, Davy hatte sogar während einer aus Gesundheitsrücksichten unternommenen Reise nach Neapel, die Gelegenheit wahrgenommen, Luft zu analysieren, die leeren Weinkrügen entnommen war, welche in Pompeji seit der Verschüttung dieser unglücklichen Stadt mit Asche dicht bedeckt waren und in denen noch Luft aus jener geschichtlichen Epoche vermuthet werden konnte.

Auf Veranlassung von Hempel sind während der Periode vom 1. April bis 15. Mai 1886 täglich zu gleicher Zeit Luftproben in Nordamerika (Cleveland), Südamerika (Para), in Bonn, in Dresden und in Tromsö entnommen und der Sauerstoffgehalt bestimmt worden.

Dabei ergab sich der Sauerstoffgehalt im Mittel:

für Tromsö zu 20·92 Percent

„ Dresden „ 20·90 „

„ Para „ 20·98 „

„ Bonn „ 20·922 „

„ Cleveland „ 20·933 „

Das Maximum wurde am 22. April zu Tromsö mit 21·00 Percent, das Minimum am 26. April in Para mit 20·864 Percent ermittelt.

Alle jene, welche sich bis auf die jüngste Zeit mit der Analyse der Luft beschäftigten, haben in Anbetracht der Indifferenz des Stickstoffes und in der vorgefassten Meinung, dass die obenangeführte Angabe des Cavendish über einen etwaigen weiteren Bestandtheil der Luft, beziehungsweise über die etwaige Nicht-homogenität des Stickstoffes, thatsächlich nur ein durch die Unvollkommenheit der dem großen englischen Forscher zu Gebote stehenden Mittel bedingter Beobachtungsfehler sei, daran festgehalten, diesen atmosphärischen Stickstoff als einen einheitlichen Körper, als reines Stickgas zu betrachten. Man hielt diese Meinung mit einer gewissen Sorglosigkeit bis auf die allerjüngste Zeit fest, obzwar die Vervollkommnung unserer Beobachtungsmethoden schon längst die Möglichkeit zu einer entsprechenden Controle der Angaben des Cavendish geboten hätten.

Keineswegs soll aber damit etwa gesagt sein, dass man bei quantitativen Luftanalysen den Stickstoff immer nur aus der Differenz (also durch Abzug der direct ermittelten Mengen einzelner Bestandtheile von der Gesamtquantität der zum Versuch verwendeten Luftmenge) bestimmte.

Auch beschränkte man sich durchaus nicht auf die Constatierung des Volums des Stickstoffes und ebensowenig auf die volummetrische Ermittlung der einzelnen gasförmigen Bestandtheile der Luft. Man hat vielmehr schon vor langer Zeit hier auch den gewichtsanalytischen Methoden die größte Aufmerksamkeit geschenkt.

So haben Dumas und Boussingault im Jahre 1841 die zu untersuchende Luft durch einen größeren und luftleer gemachten Ballon aufsaugen, sie aber hiebei durch ein System von Röhren streichen lassen, welche zur Aufnahme der accessorischen schwebenden Theile, wie Staub etc., sowie zur Absorption von Wasser (Feuchtigkeit) und Kohlensäure bestimmt waren. Unmittelbar vor dem luftleeren Ballon befand sich ein mit blanken Kupferspänen gefülltes glühendes Rohr, welches den Sauerstoff zurückhielt und dessen Gewichtszunahme die Menge des genannten Gases angab, während der Stickstoff in den Ballon trat und dort der Wägung zugänglich wurde.

Selbstverständlich haben die Methoden der Luftanalyse in unseren Tagen wesentliche Vervollkommnung erfahren, und die Namen ausgezeichneter Chemiker und Physiker sind mit dieser Frage verknüpft.

Regnault, Frankland, Brunner, Liebig, Dumas, Bunsen, Jolly, Kreussler und viele andere haben sich um die Lösung dieser Aufgabe in hohem Grade verdient gemacht, aber immer war es in erster Linie die directe Bestimmung der Sauerstoffmenge und das Studium der neben Sauerstoff und Stickstoff in wechselnden Mengen in der Atmosphäre befindlichen Gemengtheile, was man anstrebte. So stellt beispielsweise die Ermittlung des Feuchtigkeitsgehaltes eine für Meteorologie und Gesundheitspflege höchst wichtige Aufgabe dar, für welche die Methoden der Hygrometrie eine constante Beobachtung gestatten. Der Ermittlung

des Ammoniak- und Kohlensäuregehaltes haben hervorragende Forscher Zeit und Arbeit gewidmet. An Brunner's treffliche Versuche dürfte in diesem Falle hier vielleicht darum erinnert werden, weil sie mit zu den ersten eingehenden Untersuchungen dieser Art gehören. Andere und namentlich die Agriculturchemiker haben seither diesem Thema unausgesetzt ihre volle Aufmerksamkeit gewidmet.

Auch die Bestimmung der Menge der Nitrate und Nitrite und des Ozongehaltes, sowie die der schwefelhaltigen accessorischen Bestandtheile und des Staubes u. s. w. haben volle Würdigung gefunden.

Epochemachend waren die Studien des unsterblichen Pasteur über die in der Luft enthaltenen Sporen und Keime, über die „Materien organischen Ursprunges und Miasmen“, wie man früher sagte!

Boussingault hatte schon vor mehr als 50 Jahren die Gegenwart von kohlenstoffhaltiger Substanz in der Luft sumpfiger Gegenden nachgewiesen. Dieser stellte zwei Glasschalen auf, von denen die eine warmes Wasser enthielt, während die andere so weit abgekühlt wurde, dass sich Thau daran bildete. Hierauf wurde in jede dieser Schalen ein Tropfen Schwefelsäure gegeben und zur Trockenheit abgedampft, wobei sich der Inhalt der erkalteten Schale schwärzte, während die andere Schale keine Veränderung zeigte. Dies wurde zugleich als Beweis für das Vorhandensein organischer Substanz in der erkalteten Schale, aber auch als Beweis dafür angesehen, dass nicht etwa der in der Luft ent-

haltene Staub die Ursache für diese Erscheinung sein könne. ¹⁾)

Sie alle wissen, meine geehrten Zuhörer, wie vollkommen diese Angelegenheit durch Pasteur, dessen auf diesen Gegenstand bezugnehmende Arbeiten am Ende der Fünfzigerjahre begonnen wurden, studiert und geklärt wurde. Er war es, der diese auch in staubfreier Atmosphäre schwebenden Partikelchen herausgriff, indem er sie durch Saugen der Luft über Schießbaumwolle auf diesem Filter sammelte, das Filter in Ätheralkohol löste und die organischen Körper direct der Beobachtung zugänglich machte.

Sie kennen auch die großen praktischen Consequenzen dieser Arbeit, ihre Wichtigkeit für die Medicin und wissen, dass sich der große französische Forscher damit ein Monument gesetzt hat, welches ihn thatsächlich als einen wahren Wohlthäter der Menschheit erscheinen lässt.

IV.

Erwägt man, welche Summe von ernsthafter, wissenschaftlicher Arbeit im Laufe von mehr als einem Jahrhundert an die genaue Untersuchung der Bestandtheile der atmosphärischen Luft gewendet wurde, und erwägt man den Umstand, dass trotz dieser unaus-

¹⁾ Siehe Boussingault, Ann. d. Ch. 57, 149, auch Schrötter, Die Chemie nach ihrem gegenwärtigen Zustande. Wien, Carl Gerold, 1847, p. 542.

gesetzten Forschungen, das Endresultat der ursprünglichen Analysen bezüglich der Natur und Menge der Hauptbestandtheile (Sauerstoff und Stickstoff) keine wesentliche Alteration erlitt, so wird man das Aufsehen begreifen, welches die weitesten Kreise erfasste, als im Spätherbst des vorigen Jahres die Kunde durch alle Tagesblätter gieng, dass es den Bemühungen zweier englischer Forscher, den Herren Lord Rayleigh und Professor Ramsay gelungen ist, nachzuweisen, dass die atmosphärische Luft neben der sogenannten Lebensluft oder Sauerstoff und dem das Leben und die Verbrennung nicht unterhaltenden Stickstoff oder Azot als constanten Bestandtheil noch ein drittes, höchst indifferentes Gas enthält, welches seiner letztgenannten Eigenschaft wegen Argon (vom gr. ἀργός = träge) genannt wurde, und welches einen neuen, bis zum Tage seiner Auffindung in der Atmosphäre unbekannt gewesenen Grundstoff darstellt.

Vielleicht veranlasst durch die Preisausschreibung einer großen amerikanischen gelehrten Gesellschaft, welche sich auf die nähere Untersuchung der atmosphärischen Luft bezog, machten es sich die beiden genannten englischen Forscher zur Aufgabe, zunächst die Eigenschaften des Stickstoffes verschiedenster Provenienz mit aller Schärfe zu ermitteln, und kamen hierbei zu dem überraschenden Resultate, dass der Stickstoff der Atmosphäre in seinen physikalischen Constanten, und zwar zunächst der Dichte, erhebliche Abweichungen gegenüber solchem Stickstoff aufweist, den man aus

chemischen Verbindungen abgeschieden hatte, während dieser immer genau dieselbe Dichte zeigt, man mag ihn auf welche Art und aus welcher Verbindung immer darstellen.

Es wiegt nämlich 1 l Stickstoff der Atmosphäre 1.2572 gr, während 1 l von aus chemischen Verbindungen abgeschiedenen Stickstoffes, unter denselben Verhältnissen gewogen, das Gewicht von 1.2505 gr zeigt. Der „atmosphärische Stickstoff“ erscheint sohin erheblich schwerer als der „chemische Stickstoff“, wenn Sie mir diesen Ausdruck hier gestatten wollen, und die Differenz beträgt für den vorliegenden Fall 0.0067 gr.

Nachdem sich mannigfache Vermuthungen über die Ursachen dieser befremdenden Erscheinung als nicht stichhältig erwiesen hatten, schritt man dazu, ein Mittel zu suchen, um den Stickstoff direct in eine chemische Verbindung überzuführen, um ihn so von einer eventuellen Beimengung zu trennen, und man fand dieses Mittel im glühenden Magnesium (auch Lithium wirkt ähnlich und sogar noch energischer,¹⁾ ebenso Baryum, dessen electrolytische Darstellung heute ziemlich billig ist), welches Ergebnis alsbald nutzbar gemacht werden konnte, denn man erkannte alsbald, dass derjenige Stickstoff, der chemischen Verbindungen entstammt,

¹⁾ Lithium soll den Stickstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur, jedoch allerdings nur sehr langsam absorbieren. (Chem. Centralblatt 1896, p. 191.)

leicht und vollkommen von glühendem Magnesiumpulver zu einer festen Verbindung, dem Magnesiumnitrid absorbiert werde, aus welcher er unverändert wieder, allerdings auf einem Umwege, mit seinen ursprünglichen Eigenschaften hergestellt werden konnte, während der aus der Atmosphäre stammende Stickstoff, derselben Operation unterworfen, nur zum Theil absorbiert wurde, während ein Bruchtheil, welcher allerdings nicht viel mehr als ein Percent beträgt, hiebei als Gas übrig blieb.

Dieser Vorgang lässt sich zwar der Hauptsache nach leicht durch ein Experiment demonstrieren,¹⁾ aber die Abscheidung des nicht absorbierten Theiles des Gases in reinem Zustande erfordert doch complicierte Vorrichtungen, die es vorläufig ausschließen, hieraus ein Vorlesungsexperiment zu machen.

Diese letzte Partie des der Luft entstammenden Gases stellt nun einen neuen Bestandtheil unserer Atmosphäre, das oberwähnte Argon, dar, und man wird gewiss nicht übersehen, dass sich diese Erkenntnis mit der eingangs erwähnten Studie Henry Cavendish' über die Natur der phlogistonisierten Luft in einem Maße deckt, welche unsere Bewunderung über die Kunst

¹⁾ Das Experiment der Absorption des Stickstoffes durch glühendes Magnesiumpulver wurde während des Vortrages ausgeführt. Es mag hier zugleich bemerkt werden, dass Mallet kürzlich nachgewiesen hat, dass bei Verbrennung von Magnesium an der Luft immer neben Magnesiumoxyd auch Stickstoffmagnesium gebildet wird.

der Beobachtung des berühmten englischen Forschers erregt, da wir nicht zweifeln können, dass jener „Theil der phlogistisierten Luft unserer Atmosphäre“, welcher wie er sagt, vielleicht „nicht zu Salpetersäure zu reducieren seyn sollte“, und von welcher man „dreist schließen kann“, dass er „nicht mehr als den 120^{ten} Theil des Ganzen“ ausmache, der Hauptsache nach das war, was wir mehr als 100 Jahre später als Argon kennen gelernt haben.

Thatsächlich beträgt die Menge des in der Atmosphäre enthaltenen Argons nach der Angabe der Entdecker ungefähr 1 Percent und nach Untersuchungen, die in jüngster Zeit von Schlösing durchgeführt wurden, 0.935 Volumenprocente, was angesichts der Unvollkommenheit der Methode Cavendish', der überdies nur mit einigen (ca. 10—12) Cubikcentimeter Luft operierte, mit den Resultaten des Letzteren in sehr bemerkenswerter Weise übereinstimmt.

Argon ist ein farb- und geruchloses Gas, nicht athembar und indifferent, leichter in Wasser löslich als Stickstoff, daher die Luft, welche von Quellwasser absorbiert war, sich beim Austritte argonreicher erweist als die gewöhnliche atmosphärische Luft, was auch von der aus Regenwasser und dem Gletscherwasser austretenden Luft gilt. Nach Olczewski ist es condensierbar und hat einen etwas niedrigeren kritischen Punkt als Luft, nämlich -121°C. , wobei es unter dem Drucke von 500 Atmosphären verflüssigt wird. Der Siedepunkt des verflüssigten Argons liegt bei -186.9°C. (Druck

von 740 *mm*). Bei -191° C. erstarrt es zu einem festen Körper.

Bezüglich des Spectrums des Argons bin ich in der höchst erfreulichen Lage, Ihnen hier die Resultate der diesbezüglichen Forschungen vorführen zu können, welche unser berühmte Landsmann, Herr Regierungsrath Dr. J. M. Eder, Director der k. k. Versuchsanstalt für Photographie in Wien, im Vereine mit Professor E. Valenta durchgeführt hat. Das von diesen Herren ermittelte Spectrum des Argons ist auf der am Nebentisch aufgestellten Glasplatte ersichtlich gemacht, und die prachtvolle Lichterscheinung, welche der elektrische Funke in dem in ein Vacuumrohr eingeführten Argongas erzeugt, wird durch den Versuch¹⁾ demonstriert, für dessen Ausführung ich ebenfalls den beiden genannten Herren danke. Eder und Valenta schreiben über diesen Gegenstand in den Berichten der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien Folgendes:

„Durch die Freundlichkeit von Lord Rayleigh erhielten wir Argongas, welches von Herrn Goetze in Leipzig mit größter Sorgfalt in Vacuumröhren gefüllt wurde. Der Druck in diesen Röhren, welche wir zu unseren Versuchen verwendeten, betrug 1—3 *mm*. Zur spectralanalytischen Untersuchung des Argons bedienten wir uns eines sehr lichtstarken Concavgitters von $\frac{3}{4}$ *m* Krümmungsradius und der photographischen Methode. Wir maßen das Spectrum zweiter Ordnung

¹⁾ Der Versuch wurde vorgeführt.

und bezogen die Wellenlängen der Linien auf Rowland's Standards. Wir untersuchten das rothe und blaue Argonspectrum, welche Spectren erhalten werden, wenn man gemäß der Angaben des Herrn Crookes mit schwachen Funken ohne Leydenerflaschen, respective mit Flaschenfunken arbeitet.“

Und weiter: „Sollte das blaue und rothe Argonspectrum zwei Elementen angehören, was keineswegs unwahrscheinlich ist, so wären obige Linien die charakteristischen Hauptlinien von einem derselben.“

Die angeschlossene Tafel, welche ich ebenfalls der Güte des Herrn Regierungsrathes Dr. J. M. Eder verdanke, zeigt das Spectrum des Argons, wie dieses von Crookes im Jahre 1895 ermittelt wurde. Das obere blaue Band gibt ein Bild derjenigen Linien, die unter dem Einflusse starker Funken unter Einschaltung von Leydnerflaschen sichtbar sind, und der untere rothe Streifen stellt die Erscheinung dar, wie sie durch schwächere Ströme (ohne Zuhilfenahme der Leydnerflasche) sichtbar wird.

Die Beobachtung des Spectrums ist mit nicht geringen technischen Schwierigkeiten verbunden, da jede auch noch so geringe Spur von Stickstoff, wenn dieser dem Argongas beigemischt ist, die Erkenntnis der charakteristischen Argonlinien hindert. Eben-dasselbe gilt von dem Vorhandensein von Kohlenwasserstoffen, so dass beispielsweise Canadabalsam beim Verschluss der Röhren streng vermieden werden muss, eine Thatsache, welche es zur Genüge erklärt, weshalb, trotz

der Fortschritte der Spectralanalyse in unserer Zeit, der neue Grundstoff so lange unentdeckt bleiben konnte.

Das specifische Brechungsvermögen des Argons ist nach Rayleigh 0·158, und nimmt man dessen Atomgewicht mit 19·94 an, so ergibt sich als Molecularrefraction 3·15, und man könnte es nach einer von J. H. Gladstone bei der diesjährigen (1895) Versammlung der British Association zu Ipswich gemachten Mittheilung in die Reihe der Elemente zwischen Fluor und Natrium stellen.

Dagegen haben Rayleigh und Ramsay allerdings das Atomgewicht des Argons, trotzdem dessen Dichte im Vergleich zum Wasserstoff etwa 20 beträgt, in ihrer ursprünglichen Abhandlung mit 40 angesetzt, wobei sie von der Voraussetzung geleitet waren, dass dasselbe zu denjenigen Grundstoffen zu zählen sei, bei welchen, wie beim Quecksilber, Molekeln und Atome identisch sind.

Das Argon hat bei den bisherigen Versuchen, es in chemische Verbindungen einzuführen, nur wenig Hoffnung für das Gelingen gegeben und sich thatsächlich als höchst indifferent erwiesen.

Allerdings wird es ähnlich dem Stickstoff auch von Magnesium gebunden, aber nur bei sehr hoher Temperatur, oder unter dem Einflusse sehr starker elektrischer Ströme.¹⁾ Auch scheint es mit dem Kohlen-

¹⁾ Die Angaben über Argon dürften bei Erscheinung dieser Zeilen durch den Druck vielfach überholt sein,

stoff unter ähnlichen Umständen eine Verbindung eingehen zu können, und Berthelot hat nachgewiesen, dass es, wenn man dasselbe, mit etwas Benzol gemischt und mit Quecksilber in ein Endiometerrohr abgesperrt, längere Zeit dem Einflusse der dunklen elektrischen Entladung aussetzt, sich unter Fluorescenzerscheinung von seltener Intensität zu einer Verbindung vereint, in welche wohl auch das Quecksilber selbst eintritt.

Die bekannte Reaction zwischen Schwefelkohlenstoff und Stickstoff¹⁾ veranlasste ferner Berthelot, das Verhalten des Argons gegen Schwefelkohlenstoff zu studieren. 6.5 cm^3 reines Argon wurde mit etwas Schwefelkohlenstoff in eine Röhre gebracht, mit Quecksilber abgesperrt und den dunklen elektrischen Entladungen ausgesetzt. Nach 3 Stunden waren 11 Percent, nach 4 Stunden 17 Percent absorbiert. Das nicht absorbierte Gas wurde dann mit neuem Schwefelkohlenstoff zusammengebracht, von neuem der Elektrizität ausgesetzt und allmählich eine Absorption von 56 Percent Argon erreicht. Das Product der Einwirkung enthält Quecksilber, und aus demselben wurde das Argon durch Erhitzen wieder regeneriert. Es ist also hiedurch thatsächlich festgestellt, dass Argon in eine chemische Verbindung eintreten und aus dieser mit seinen ursprünglichen Eigenschaften regeneriert werden kann.

da dieselben zumeist dem Stande unserer, diesen Gegenstand betreffenden Kenntnisse zu Ende des Jahres 1895 entsprechen.

¹⁾ Aus $2 \text{ CS}_2 + 2 \text{ N} + \text{Hg}$ entsteht hier $[\text{CS}_2 \text{ N}]_2 \text{ Hg}$.

Die Möglichkeit der Bildung, sowie die Existenzfähigkeit chemischer Verbindungen ist neben der Wirkung der Affinität bedingt durch eine Reihe äußerer Verhältnisse und namentlich abhängig von Temperatur und Druck, so dass für manche Grundstoffe die Temperaturgrenze (einen bestimmten Druck vorausgesetzt), bei welcher sie aufhören, „chemisch activ“ zu erscheinen, oder bei welcher ihre Verbindungen existenzfähig sind, verhältnismäßig niedrig ist. Dies gilt beispielsweise für Quecksilber, da wohl keine Verbindung dieses Grundstoffes einer über 800°C . steigenden Erhitzung Widerstand leistet. Die Versuche, Argonverbindungen darzustellen, könnten daher immerhin mit denen verglichen werden, welche man anstellen könnte, um Quecksilber bei Temperatur von 800°C . in Verbindungen mit anderen Elementen überzuführen.

Aus naheliegenden Gründen wurde vielfach die Möglichkeit erörtert, dass das Argon eine allotrope Modification des Stickstoffes sei, und darauf hingewiesen, dass, wenn dies der Fall sei, und sohin angenommen werden muss, dass dasselbe als ein polymerer Stickstoff (N_3 ?) zu betrachten wäre, immerhin eine Analogie mit dem Phosphor, der, der systematischen Eintheilung der Grundstoffe entsprechend, in dieselbe Gruppe gehört wie der Stickstoff, vorläge, dessen polymere rothe Modification, die von Schrötter entdeckt wurde, ebenfalls viel weniger energisch ist als der gewöhnliche Phosphor. Allein diese Frage kann wohl als berechtigt, aber auch

bisher als ganz und gar unentschieden angesprochen werden.

In dieser Beziehung erscheint es nicht uninteressant, dass Le Blanc kürzlich Triazoverbindungen so wie auch die Stickstoffsäure (N_3H) nach verschiedenen Methoden zersetzt hat, um zu untersuchen, ob sich hierbei Argon bildet. Derselbe enthielt aber in allen Fällen nur reinen Stickstoff.

Sollte nun Argon im Laufe der weiteren Untersuchungen thatsächlich als eine Modification des Stickstoffes sich erweisen, so dürfte man wohl annehmen, dass es unter verschiedenen Umständen in wechselnden Mengen in der Atmosphäre vorkommt, worüber wir vorläufig noch kein bestimmtes Urtheil fällen können. Immerhin ist aber in dieser Hinsicht eine Mittheilung interessant, die kürzlich publiciert wurde und laut welcher Luft, die aus Steinsalzkrystallen abgeschieden war, in welchen Krystallen bekanntlich häufig Gase eingeschlossen sind, ebenfalls, nahe 1 Percent Argon enthielt, woraus geschlossen wurde, dass die Atmosphäre zur Zeit der Bildung der Salzlager auch bezüglich ihres Argongehaltes dieselbe Zusammensetzung hatte wie heute.

Ausgeathmete Luft ist argonreicher als die eingeathmete und enthält nach Kellas 1.210 Percent des neu entdeckten Gases.

Schließlich mag noch erwähnt werden, dass man empfohlen hat, dieses höchst indifferente gasförmige Element zur Füllung der Gasthermometer für hohe

Temperaturen anstatt des Stickstoffes in Anwendung zu bringen, dass somit der neue Grundstoff bereits Eingang in die Technik gefunden hat.

V.

Die Tragweite der von Rayleigh und Ramsay gefundenen neuen Thatsachen lässt sich im ersten Augenblicke nur schwer überblicken, denn diese rollen eine ganze Reihe hochwichtiger Fragen auf, an deren Beantwortung seit dem Bekanntwerden der interessanten Entdeckung zahlreiche Hände unablässig thätig sind.

Zunächst darf wohl bemerkt werden, dass der Weg, der zur Auffindung des Argons in unserer Atmosphäre geführt hat und der durch eine sorgfältige, mit allen Hilfsmitteln moderner Wissenschaft ausgestattete Studie der physikalischen Eigenschaften des Stickstoffes charakterisiert ist, die Wichtigkeit derartiger genauer Bestimmungen der Constanten grell beleuchtet, und der ebenso große wie unerwartete Erfolg der beiden englischen Chemiker, den man scherzweise als „den Erfolg der dritten Decimale“ bezeichnet hat, uns daran mahnt, alle unsere Forschungen sorgfältig durchzuarbeiten, mehr dem Vorbilde Cavendish' als dem seines Zeitgenossen Priestley nachzustreben, und vielleicht wird in diesem Sinne die Entdeckung der Nicht-homogenität des atmosphärischen Stickstoffes den Anlass zu einer eingehenden Revision mancher bisherigen Publicationen bilden.

Zunächst gewinnen alle bisher angewandten Methoden der Stickstoffgewinnung erhöhte Bedeutung, wenn man auch annehmen darf, dass überall dort, wo sich dieser Grundstoff aus chemischen Verbindungen abscheidet, wirklich reiner Stickstoff erzeugt wird, so dass man beispielsweise den Stickstoff aus Ammoniumnitrit oder den aus Ammoniak mit Chlor abgeschiedenen Stickstoff für rein ansehen kann, ebenso wie den Stickstoff aus Ammoniumbichromat oder den aus organischen Stickstoffverbindungen, sowie den von Säuren des Stickstoffes stammenden Grundstoff, Stickstoff. Fast möchte man sich hierbei wieder gewisser veralteter Methoden der Gewinnung dieses Grundstoffes erinnern, wie etwa derjenigen, welche noch in dem 1819 bei Brockhaus erschienenen Handwörterbuch der Chemie von J. F. John als die zweckmäßigste bezeichnet wird, und die in der Destillation verdünnter Salpetersäure mit Muskelfleisch (!) bei gelinder Wärme besteht. Das erhaltene Gas musste in diesem Falle durch Schütteln mit Eisenvitriollösung von beigemengten Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes befreit werden.

Alle bisherigen Angaben über den Stickstoffgehalt von Mineralien gewinnen erneuertes Interesse. Dellese fand in einigen Felsarten, und zwar in jüngeren mehr als in älteren, stickstoffhaltige Substanzen, deren Menge er durch Glühen mit Natronkalk als Ammoniak bestimmen konnte, so im grünen Flussspat 0·08, im Rauchquarz aus Granit 0·20, im Opal aus Trachyt 0·30, im Schwerspat 0·1, im isländischen Doppelspat 0·15

Tausendstel Stickstoff. Auch der Carnallit enthält Stickstoff, und zwar 0·002—0·003 Percent in Form von Chlorammonium, ebenso Apophyllit und Polykras vom Ladogasee in Schweden.

Freien Stickstoff fanden zuerst Davy und Hartley als Einschluss von Mineralien und Boussingault im Meteoreisen von Lénarto in Ungarn.¹⁾

Freier Stickstoff wurde ferner schon vor längerer Zeit in einigen Wässern nachgewiesen, so beispielsweise im Mineralwasser von Yalowa in Kleinasien, dann in einem Quellwasser zu Perchtoldsdorf bei Wien.

Bei der Wiederaufnahme solcher Untersuchungen wurden bereits ganz neue und höchst bemerkenswerte Thatsachen zu Tage gefördert.

So fand Ramsay, dass das von Nordenskiöld entdeckte Mineral Cleveit, eine Abart des Uranitit, von welchem angenommen wird, dass es beim Übergießen mit Schwefelsäure Stickstoff entwickelte, bei dieser Procedur nicht Stickstoff, sondern Argon liefert. Als bald erkannte man aber in diesem gasförmigen Producte noch einen anderen neuen Grundstoff, das Helium, welches man schon früher auf Grund spectro-

¹⁾ Die Meteormassen von Lénarto wurden im Jahre 1814 von Bauern auf einem der höchsten Karpathengipfel im Walde von Lénartunka gefunden, von ihnen nach ihrem Wohnorte Lénarto im Saroser Comitate gebracht, wo sie der Gutsbesitzer Herr v. Kappi erwarb. (Baumgartners Zeitschrift 7, 131.)

skopischer Beobachtungen als einen in der Sonnenatmosphäre vorkommenden Stoff angenommen hatte.

Nach neuen Untersuchungen von Runge u. a. scheint allerdings die Identität des aus Cleveit und anderen Mineralien abgeschiedenen, also „irdischen“ Helium mit demjenigen Bestandtheil der Sonnenatmosphäre, welche man auf Grund spectralanalytischer Methoden als eigenthümlichen Stoff ansah und Helium nannte, keineswegs erwiesen.

Hiebei mag bemerkt werden, dass, nachdem Helium bereits in einigen Quellen, so in dem Wasser von Bath in England und Wildbad im Schwarzwald nachgewiesen worden war, dieses Gas wohl auch in der atmosphärischen Luft vorkommen kann. Auch die Gase der meisten Mineralquellen der Pyrenäen sind argon- und heliumhaltig.

Bouchard fand in dem früher als Stickstoff bezeichneten Gas der Mineralquelle zu Cauteret (Sources du Bois) das Helium, in dem Gas von la Raillère Argon. Beide Körper kommen reichhaltig in den Gasexhalationen von Maizières (Côte d'or) vor. Ramsay fand in den heißen Gasen der Quelle von Reykjävik 1.14 Percent Argon. Auch das Gas der Quelle von Wildbad in Württemberg enthält Argon nebst etwas Helium.

Um Helium aus den Cleveitgasen darzustellen, leitet man diese über glühendes Kupferoxyd, um den Wasserstoff zu entfernen, und dann über glühendes Magnesium, um den Stickstoff zu binden. Clève fand,

dass so dargestelltes Heliumgas die Dichte 0·139 (Luft = 1) besitzt.

Neuere Untersuchungen von N. A. Langlet über Schallgeschwindigkeit, Wärmecapazität und Gasdichte dieses neuen interessanten Grundstoffes ergaben, dass das Molecül desselben wie das des Argons ein Atom enthält und das Atomgewicht gleich 4 zu setzen sei.

Was vom Helium bisher bekannt geworden ist, lässt wohl annehmen, dass dieser Körper in chemischen Verbindungen eine wichtige Rolle einzunehmen vermag und namentlich mit den sogenannten seltenen Erden, die heute in der Beleuchtungsindustrie einen so hervorragenden Platz einnehmen, häufig in der Natur vorkommt. Es darf auf Grund der bisher erzielten Untersuchungsergebnisse geschlossen werden, dass wir vielleicht an der Schwelle der Erkenntnis einer Reihe neuer Grundstoffe stehen, die die bisher unaufgeklärte Lücke in der Reihe der Grundstoffe ausfüllen werden, welche im periodischen System den Platz zwischen Wasserstoff und Lithium betreffen.

VI.

Aus vorstehenden Zeilen erhellt, dass die naiven Anschauungen meines armen Begleiters zwar vollkommen unhaltbar, durchaus aber nicht ganz belanglos waren und gewiss nicht verdient hätten, als unvernünftig verspottet zu werden, wozu man vielleicht im ersten Augenblicke sich verleitet fühlen konnte.

Im Lichte der Geschichte betrachtet, erscheint vielmehr der Umstand als höchst beachtenswert, dass in der Vorstellung eines durch keinerlei wissenschaftliche Vorbildung geschulten Kopfes der Vorgang der Wolkenbildung und die Beziehung des Wassers zur Luft dieselbe Deutung erfahren haben, welche für diese Verhältnisse während des durch Jahrtausende sich abspielenden Werdeprocesses unsere wissenschaftlichen Anschauungen durch lange Zeit volle Geltung hatten, ja, dass diese Meinung noch dem Niveau einer Periode unserer geistigen Cultur entspricht, die nicht allzuferne hinter uns liegt!

Der Versuch, diese Fragen zu beantworten, hat uns zur Besprechung von Thatsachen geführt, die weit abseits liegen von dem Thema der Erklärung der Wolkenbildung, und die vielmehr die Stoffe betreffen, die hiebei eine Rolle spielen. Allein diese Erörterungen müssen immerhin als nothwendig erscheinen, will man einen klaren Einblick in die Vorgänge gewinnen, die die Beziehungen des Wassers zur Luft und des Gaszustandes zur tropfbar flüssigen Form der Materie beherrschen.

Freilich sollten wir nunmehr folgerichtig auch die innere Natur, das Wesen dieser Materie selbst in den Kreis unserer Betrachtungen ziehen, allein dies hieße den Rahmen überschreiten, den wir uns für den heutigen Abend gezogen haben, und würde unzweifelhaft weitgehende Erörterungen nothwendig machen, zumal in jüngster Zeit ganz neue geistvolle Anschauungen sich

geltend machen, die geradezu die philosophische Grundlage zu verändern drohen, die unseren Studien seit Jahrtausenden ebenso getreulich wie erfolgreich gedient haben.

Wenn daher nach Ablauf einer Zeitperiode, die derjenigen gleichkommt, die uns heute von der Entdeckung des Gaszustandes der Materie trennt, abermals ein Naturforscher auf stolzer Bergeshöhe veranlasst wird, sich mit den Fragen zu beschäftigen, denen ich meine Aufmerksamkeit zu widmen Gelegenheit fand, so möge es ihm beschieden sein, mit tieferer Einsicht und besserem Wissen an die Behandlung des Themas unseres Vortrages zu schreiten.

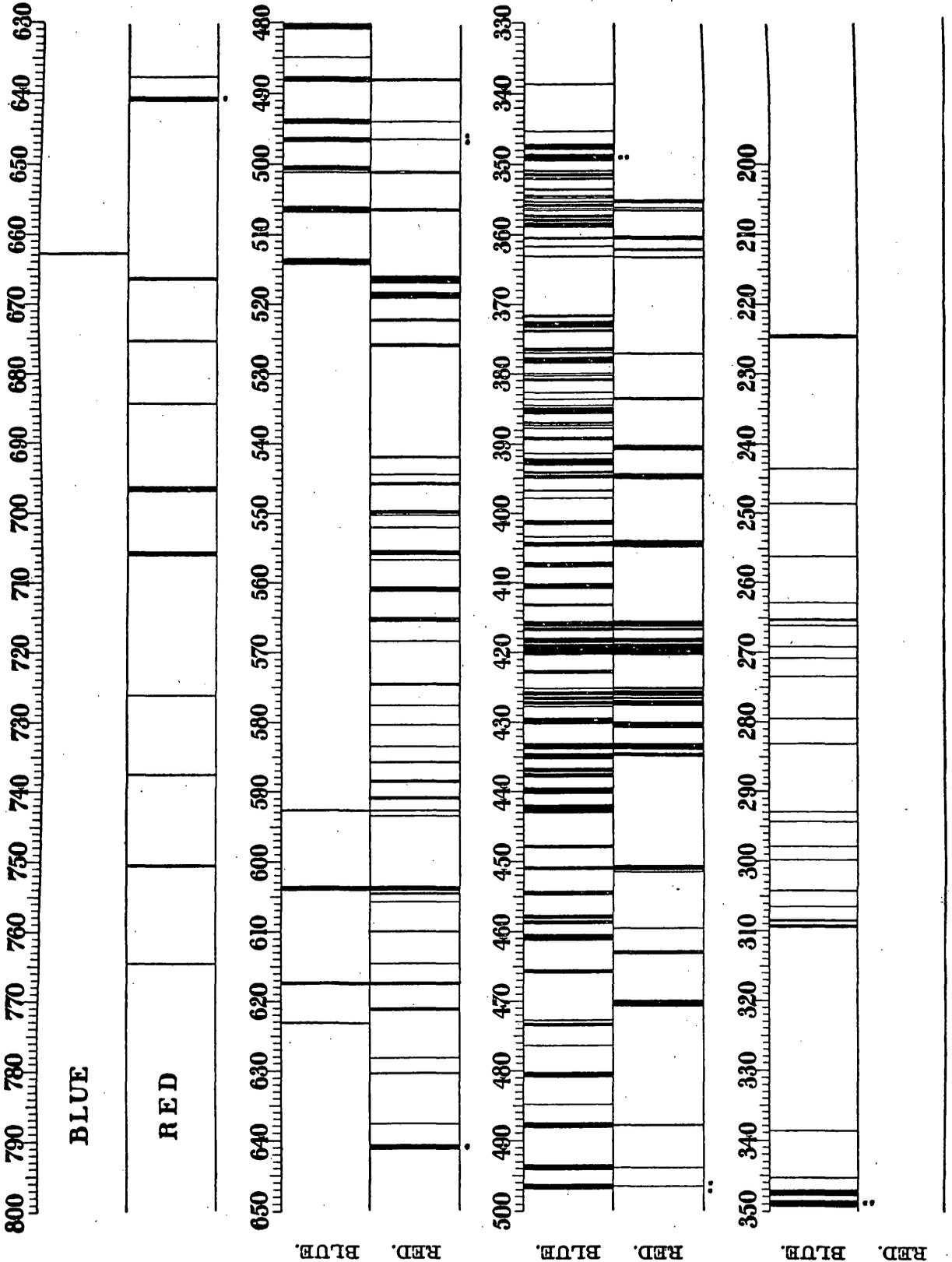
Die Empfindung für „das Schöne“, welche der Anblick der Natur erweckt, darf wohl als unveränderlich betrachtet werden, weil das Schöne selbst ewig und unveränderlich ist; wie viel aber von unseren heutigen Anschauungen dann noch übrig sein wird, lässt sich nicht voraussehen.

Möge er dann über unsere ihm vielleicht naiv erscheinenden Auseinandersetzungen ebenso mild und wohlwollend urtheilen, wie es mir Ihre Geduld gestattet hat, über die Fragen meines armen Führers zu berichten.

Crookes.

Phil. Trans., 1895.

THE SPECTRA OF ARGON.



ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Schriften des Vereins zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse Wien](#)

Jahr/Year: 1896

Band/Volume: [36](#)

Autor(en)/Author(s): Bauer Alexander

Artikel/Article: [Stickstoff und Argon. \(1 Falttafel.\) 177-221](#)