## Über den neuentdeckten Bestandteil der Atmosphäre, das Argon.

Von

Georg W. A. Kahlbaum.1)

Schon in den Berichten, welche über die, in der Mitte August des vorigen Jahres in Oxford abgehaltene Sitzung der "British Association", zu uns gelangten, verlautbarte, dass von den beiden Londoner-Forschern Lord Rayleigh und Prof. William Ramsay ein bisher unbekannter Bestandteil in der Atmosphäre nachgewiesen worden sei, ohne dass darüber jedoch näheres bekannt geworden wäre. Erst am 31. Januar dieses Jahres wurde in der Sitzung der "Royal Society" von Prof. Ramsay eingehend über die, mit Lord Rayleigh und auf Veranlassung desselben unternommene und gemeinsam durchgeführte Arbeit berichtet.

Zunächst, der Bequemlichkeit wegen, der Name des neuentdeckten Bestandteiles der Atmosphäre; derselbe lautet "Argon", hergeleitet aus dem griechischen  $\tilde{\epsilon}\varrho\gamma\sigma\nu$  das Werk und dem Präfix  $\tilde{\alpha}\nu = \text{un}$ , also  $\tilde{\alpha}\nu\tilde{\epsilon}\varrho\gamma\sigma\nu$  zusam-

¹) Die folgende Arbeit wurde in vorliegender Form am 20. Februar 1895 als Vortrag vor der Naturforschenden Gesellschaft gehalten. Als Quellen konnten benutzt werden zwei kleinere Berichte in der "Chemiker Zeitung" und ein längerer Original-Artikel des Hrn. Prof. Ramsay in der "Nature" Vol. 51. Nr. 1319 vom 7. II. 1895. pg. 347 ff. — Etwaige Zusätze und Erläuterungen sind in die Anmerkungen verwiesen.

mengezogen zu åǫγον¹); diese Zusammenziehung hat übrigens schon in der griechischen Sprache selbst stattgefunden; der Name soll ausdrücken die chemische Unwirksamkeit, d. h. die Unfähigkeit des neuen Stoffes, sich mit andern chemisch zu verbinden.

Geführt wurde Lord Rayleigh dazu, einen neuen Bestandteil in der Atmosphäre zu vermuten dadurch, dass er, der seit Jahren schon sich mit der Bestimmung der spezifischen Gewichte der Gase beschäftigte, stets fand, dass die Dichte des aus atmosphärischer Luft hergestellten Stickstoffes = N, sich grösser erwies als die des chemisch hergestellten, d. h. aus seinen chemischen Verbindungen gewonnenen.

Wir wollen denn auch mit Lord Rayleigh zwischen atmosphärischem N und chemischem N unterscheiden.

Gefunden wurde:

das spezif. Gewicht des chemischen N = 1,2505, das des atmosphär. N = 1,2572

d. h. der atmosphär. N hat eine Dichte, welche diejenige des chem. N um ± 0,5 % übertrifft. Wenn diese Differenz auch sehr gering ist, so übersteigt sie doch bei weitem die Versuchsfehler. Drei, in den Jahren 1892, 93 und 94 ausgeführte Wägungen des gleichen, für die Dichtebestimmung verwendeten Ballons, gefüllt mit atmosphär. N, der aus Luft gewonnen war, ergaben:

Luft über glühendes Cu geleitet 2,3103 """Fe "2,3100 "Eisenoxydulhydrat "2,3102

Zunächst lag natürlich der Gedanke nahe, der chem. N möchte bei der Darstellung in irgend welcher Weise durch ein leichteres Gas verunreinigt sein, es wurde zu dem Zweck N, der auf die verschiedenste Weise ge-

<sup>1)</sup> Vrgl, Chem. Ztg. Jahrgang 19. Nr. 13. pg. 959.

wonnen war gewogen, das Gewicht des gleichen Ballons ergab für:

N	aus	Stickoxydul		2,3001
77	27	Stickoxyd		2,2990
27	77	Ammoniumnitrit	(Rotglut)	2,2987
"	77	Harnstoff		2,2985
71	77	Ammoniumnitrit	(kalt)	2,2987
			Mittel	2,2990

Zur Kontrolle wurde atmosphär. N über Magnesiumnitrit und Ammoniak in chem. N verwandelt; dieser chem. N aus atmosphär, N wog 2.29918.

Bei einer weiteren Darstellung wurde gefunden, dass die Dichte dieses zweiten, aus der Atmosphäre stammenden chem. N, sich zu 1,2512 ergab,

während früher 1,2505 gefunden wurde.

Die übereinstimmenden Werte ergeben wohl zur Genüge, dass es sich nicht um eine zufällige Verunreinigung des chem. N handeln konnte, weiter sollten für uns die Zahlen ein Mittel sein, die gradaus staunenerregende Exaktheit der Versuche Lord Rayleigh's kennen zu lernen. Man hat in England gesagt, die Auffindung des Argons sei ein Triumph der dritten Dezimale, dieser Ausspruch erscheint uns in hohem Masse berechtigt, eine so weittragende Untersuchung auf so geringe Gewichtsdifferenzen hin in die Hand zu nehmen und zu glücklichem Ende durchzuführen, beweist ein Vertrauen und eine Berechtigung dieses Vertrauens in die erwogenen Werte, die unsere vollste, uneingeschränkteste Bewunderung verdient.

Es würde nicht am rechten Orte sein, wenn wir hier weiter in gleicher Weise auf Einzelnheiten eingingen, der Zweck die Exaktheit der Versuche zu kennzeichnen wird mit dem Vorstehenden erreicht seinEs wäre noch möglich gewesen, dass etwa bei der Neubildung des chem. N aus seinen Verbindungen, etwelche Mollekeln in Einzelatome dissoziert worden wären, was bei dem längst gebildeten N der Atmosphäre nicht zu vermuten. Solche dissozierten Mollekeln hätten das Gas erleichtern müssen, würden aber nach Analogie von Ozon nicht von langem Bestande gewesen sein. Ein Versuch zeigte, dass nach Verlauf von 8 Monaten eine sogleich nach der Herstellung gewogene Probe chem. N ihr Gewicht absolut unverändert behalten hatte.

Da sich also der chem. N nicht als der schuldige Teil erwiesen hatte, blieb noch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, ob etwa der atmosphär. N bei den verschiedenen Manipulationen, denen er bis zur Reindarstellung ausgesetzt ist, diesen schwerer machenden Bestandteil aufnähme. Es wurde daher chem. N ganz dem gleichen Verfahren ausgesetzt, als wenn nicht N, sondern Luft verarbeitet würde. Der Erfolg war ein negativer; das Gewicht, die Dichte, blieb unverändert.

Nun erst, nachdem so auch der letzte Ausweg abgeschnitten, trat man der Frage nach einem unbekannten Bestandteil der Atmosphäre näher, so schwer nur entschloss man sich zu der Annahme, dass ein Teil derselben der Entdeckung bisher hätte entgangen sein sollen.

Wir übergehen die Methoden, die angewandt wurden, die Atmosphäre auf reinen N. zu verarbeiten, sie sind bekannt und bestehen allein im Trocknen der Luft und Entfernen der andern Gase aus derselben.

War der schwere N. durch ein schwereres Gas verunreinigt, so musste er sich durch Diffusion anreichern lassen. Versuche bestätigten die Voraussetzung; zu einer Reindarstellung genügte die Atmolyse jedoch nicht. Soweit war Lord Rayleigh bis zum Frühjahr 1894 allein gekommen; da veröffentlichte er die Beobachtungen über den schwereren atmosphär, und den leichteren chem. N. und gab damit die Thatsache der öffentlichen Diskussion frei. 1)

Prof. Ramsay erbat und erhielt die Erlaubnis, der Frage näher zu treten und seitdem laufen zwei Untersuchungsmethoden neben einander her, von denen die eine auch von hohem historischem Interesse ist, die andere mit besonders gutem Erfolg zur Darstellungrelativ grösserer Mengen des gesuchten Argons verwendbar; die erstere von Lord Rayleigh, die zweite von Herrn Ramsay herrührend und benutzt.

Schon Cavendish hat 1788 in seiner: "Über die Umwandlung dephlogistisierter Luft in Salpetersäure" betitelten Arbeit das Verfahren angewendet, dessen sich Lord Rayleigh bediente. In ein Gemenge von Luft und Sauerstoff — O bei Gegenwart von Alkalilösung als Absorptionsflüssigkeit für die gebildeten Verbindungen von N und O wird der elektrische Funken schlagen gelassen, in das gleiche Eudiometer immer neues Gas-Gemenge und neue Absorptionsflüssigkeit eingeführt und zum Schluss der überschüssige O ebenfalls absorbiert. In der gleichen Weise ging wie gesagt Cavendish schon vor und hat derselbe in der That damals bereits bemerkt, dass es nicht gelingt, allen N auf diese Weise fortzuschaffen.

Cavendish schreibt darüber in der, von Lord Rayleigh zitierten Arbeit<sup>2</sup>): "Es bleibt immer noch ein Rest zurück, der allerdings sehr gering, höchstens <sup>1</sup>/<sub>120</sub> der aufgestiegenen Gasmenge beträgt, sodass wir da einen

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Rayleigh: On an Anomaly encountered in Determinations of the Density of Nitrogen Gas, Roy. Soc. Proc. vol. 55. 1894 pg. 340.

<sup>2)</sup> Phil. Trans. vol. 78, 1788, p. 271; Nature, a. a. O., p. 349.

Teil dephlogistisierter Luft haben, der nicht zu Salpetersäure hat oxidiert werden können. Wir müssen vernünftigerweise annehmen, dass es mit der Luft sich ebenso verhalten muss, dass die Menge aber <sup>1</sup>/<sub>120</sub> nicht übersteigen darf."

Daraus ist also ersichtlich, dass der neu aufgefundene Bestandteil der Atmosphäre im Jahre 1788 von Cavendish bereits beobachtet worden ist.

Lord Rayleigh hat die Methode von Cavendish in so glücklicher Weise modifiziert, dass es ihm gelang, in der gleichen Zeit 3000 Mal soviel Gas absorbieren zu lassen, wie Cavendish, nämlich 3 Liter per Stunde.<sup>1</sup>)

Die von Ramsay angewandte Methode beruht darauf, dass sich der athmosphär. N mit einer Reihe von Erdalkali- und Erdmetallen, wenn diese sich im Zustande der Rotglut befinden, direkt verbindet.

Als bestes Material derart, haben sich rotglühende Magnesiumspäne bewährt<sup>2</sup>). Nachdem Luft von allen andern Bestandteilen auf das sorgfältigste befreit ist, wird der so erhaltene N aus einem Gasometer über ein, fast bis zum erweichen erhitztes, mit Magnesiumspänen gefülltes Verbrennungsrohr äusserst langsam in einen zweiten Gasometer geleitet. Beim Durchstreifen des Rohres bemerkt man, wie sich das Magnesium = Mg unter glänzendem Aufleuchten mit dem N verbindet, die leuchtende Stelle schreitet langsam fort, bis alles Metall in das Nitrit übergeführt ist; dasselbe bildet alsdann eine schmutzig orangefarbene Substanz.

Ein solches Verbrennungsrohr ist im Stande, etwa 7—8 L. N zu absorbieren. Das Rohr wird dann durch ein neues, vorher luftleer gemachtes ersetzt und der schon mit Argon erheblich angereicherte N, wird nun unter

<sup>1)</sup> Nature, a. a. O. p. 351.

<sup>2)</sup> Nature, a. a. O. p. 350, dort auch die folgenden Einzelheiten.

gleicher Behandlung vom zweiten in den ersten Gasometer zurückgeleitet. Das Spiel wird so oft wiederholt, als noch eine Absorption an der Abnahme des Volumens deutlich bemerkt werden kann. Innerhalb 10 Tagen wurden auf diese Weise 1500 cm3 eines stark angereicherten Gases gesammelt, das wiederum, nun aus zwei Quecksilbergasometern, unter Anwendung aller Sicherheitsmassregeln, noch weiter über glühendes Mg hinund hergeleitet wurde. Dabei schrumpfte das Gas auf 200 cm³ zusammen. Die Dichte war von 14,88 des Ausgangsmateriales auf 16,1 gestiegen. Neue Wiederholungen führten zu weiterer Reduktion des Volumens und zu weiterer Steigerung der Dichte, die auf diese Weise bis auf 19,09 gebracht wurde. Dieses Gas zeigte im Spektrum, obgleich noch N-Banden zu sehen waren, deutlich eine Reihe neuer Linien.

Endlich konnten noch die letzten Spuren von N durch elektr. Entladung, nach Zufügung von O entfernt werden, wobei die Dichte bis auf 20 getrieben werden konnte.

Auf diese beiden Weisen der nach Cavendish und der mit glühendem Mg, wurde das Argon dargestellt und die weitere Untersuchung stets mit Mustern beider Herstellungsarten durchgeführt.

Das so dargestellte Argon ist ein farbloses Gas, als beste Zahl für die Dichte desselben sehen die Entdecker 19,9 an¹); alle Versuche, es chemisch zu binden, schlugen bisher fehl²). Seine Masse beträgt etwa 1 ⁰/₀ des atmosphär. N³). Das Argon ist im Wasser von 12—13⁰ zu rund 4 Volumprozenten löslich, d. h. etwa 2¹/₂ Mal

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Nature a. a. O. p. 351, an gleicher Stelle wird als höchster gefundener Wert 20,33 angegeben.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Nature a. a. O. p. 352.

<sup>3)</sup> Nature a. a. O. p. 353.

leichter als N, etwa ebenso leicht löslich wie O¹). Dem folgend hat sich aus aufgesammeltem Regenwasser entbundener N reicher an Argon erwiesen, als direkt der Atmosphäre entnommener.

Genauer ist das Spektrum und zwar von William Crookes untersucht worden. Über dasselbe ist folgendes zu berichten. Wie der N, hat das Argon 2 Spektren; während aber der N ein Linien- und ein Bandenspektrum hat, das zweite Spektrum gab Wüllner gerade Veranlassung, den Ausdruck "Bandenspektrum" in die Wissenschaft einzuführen, sind beide Spektra des Argons Linienspektren, und zwar beide sehr reich an Linien. Ein weiterer Unterschied zwischen Argon und N bekundet sich darin, dass das Argonspektrum bei einem Druck von 3 mm, die stärkste Leuchtkraft zeigt, während das N Spektrum bei 75—80 mm Druck das glänzendste Bild gibt<sup>2</sup>).

Bei dem einen Spektrum des Argons ist die Farbe der leuchtenden Entladung rot, geht man mit dem Druck herab, so nimmt sie eine stahlblaue Farbe an. Eine geringere elektro-motorische Kraft scheint zur Erzeugung des roten, eine höhere zur Erzeugung des blauen Spektrums nötig zu sein.<sup>3</sup>)

Crookes hat im blauen Spektrum des Argons 119, im roten 80 Linien gemessen, 26 davon sind beiden Spektren gemeinsam. Die Linien des Argons fallen weder mit denjenigen des N noch anderer bekannter Stoffe zusammen. Nach der Wüllner'schen Darstellung zeigt das N-Spektrum 54 Linien<sup>4</sup>). Es kann also nicht

<sup>1)</sup> Nature a. a. O. p. 352.

<sup>2)</sup> Nature a. a. O. p. 354.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Nature a. a. O. p. 354.

<sup>4)</sup> Wüllner, Lehrbuch der Experimental-Physik Bd 2. 1875. Tafel 1. Fig. 4.

gezweifelt werden, dass wir es im Argon mit mindestens einem neuen Stoff zu thun haben.

An einem ihm übersandten Muster hat der bekannte Kälteforscher, Prof. Karl Olschewski in Krakau, für das Argon folgende physikal. Konstanten festgestellt, denen wir die ebenfalls von Olschewski bestimmten Konstanten des N und O zum Vergleich beifügen<sup>1</sup>):

	0	/			
	Argon	N	0		
Kritische Temperatur	$-121,0{}^{\rm o}$	$-146,0$ $^{\mathrm{o}}$	$-118,8^{0}$		
Kritischer Druck	50,6 Atm.	35 Atm.	50,8 Atm.		
Siedepunkt	$-187,0^{0}$	$-194,4^{0}$	$-182,7^{\ 0}$		
Erstarrungspunkt	$-189,6^{0}$	$-214,0^{0}$			
Dichte (flüss. Zustand)	1,5	0,885	1,124		
Die Konstanten des Argons liessen sich mit erheblicher					
Genauigkeit feststellen, sodass dieselben auf einen ein-					
heitlichen Körper schliessen lassen <sup>2</sup> ). Das Argon bildet					
eine farblose Flüssigkeit, die zu durchsichtigen Kry-					
stallen erstarrt, welche bei noch niedrigerer Temperatur					
zu einer undurchsichtige	n weissen	Masse we	rden. So-		
weit die bisher bekannten Eigenschaften des Argon.					

Von grösster Wichtigkeit ist es, das Atomgewicht eines neuen Stoffes kennen zu lernen. Da chemische Verbindungen des Argon bisher nicht bekannt sind, fallen die sonst gebräuchlichen Methoden fort. Es bleiben noch die nach Mitscherlich aus dem Isomorphismus, welche wiederum chem. Verbindungen voraussetzt und die nach Dulong und Petit aus der Konstanz der Atomwärmen der starren Elemente. Aber auch diese, die die Kenntnis der spezifi. Wärme des festen Argons oder die einer starren Argonverbindung voraussetzt, war aus Mangel der Kenntnis dieser Daten nicht anwendbar. Es blieb allein der Weg, die Atomigkeit des

<sup>1)</sup> Nature a. a. O. p. 355.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Nature a. a. O. p. 353.

Gases zu studieren und aus der Kenntnis dieser und der der Dichte auf die Molekulargrösse des Gases schliessend, das Atomgewicht abzuleiten.

In seiner ersten Abhandlung über die kinetische Theorie der Gase bewies Clausius die Gleichung

$$\frac{H}{K} = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{k-1}$$

in welcher Gleichung H die gesamte Energie der Gase, K die Energie der fortschreitenden Bewegung und k das Verhältnis der spezifi. Wärmen eines Gases bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen gemessen bedeutet. <sup>1</sup>)

1st die Mollekel eines Gases ein einziger materieller Punkt, so wird als Gesamt-Energie allein die Energie der fortschreitenden Bewegung in Betracht kommen, da bei dieser Voraussetzung zur Bethätigung einer intramolecularen Energie gar keine Gelegenheit geboten ist.

Es wird demzufolge K = Hsein und  $\frac{K}{H} = 1$ 

werden. Daraus lässt sich dann

$$k = 1.66$$

berechnen. Durch Einführen von

$$K = nH$$

lässt sich k dann weiter berechnen und wird für

$$n = 2$$
  
 $k = 1,333^{1}$ 

und wird weiter für wachsendes n k immer kleiner werden.

k lässt sich aber auch durch den Versuch direkt

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Vergl. hierzu und zu dem folgenden Kundt und Warburg, Poggend. Annal. Bd. 157, 1876 p. 353; daselbst finden sich auch die in den Rahmen dieses Vortrages nicht passenden, Entwickelungen von Maxwell und Boltzmann.

bestimmen. Als Wert für k wurden beim H, O, N Grössen gefunden zwischen 1,395 und 1,413, für Luft ist nach Roentgen¹) k = 1,405. Die gefundenen Werte sind also erheblich kleiner als 1,666, sie nähern sich den für n = 2 berechneten 1,333; woraus der Schluss gezogen worden ist, es seien die Mollekeln der genannten elementaren Gase nicht materielle Punkte, nicht Einzelatome, sondern zu je zwei zu einer Mollekel verbundene Atome.

Es gibt aber noch einen andern Weg, das Verhältnis k direkt zu bestimmen als den aus der Messung der spezifi. Wärmen, nämlich aus der Schallgeschwindigkeit, resp. der Wellenlänge. Es gilt die Gleichung<sup>2</sup>)

$$\frac{\lambda}{\lambda'} = \sqrt{\frac{k}{k'} \cdot \frac{t}{t'} \cdot \frac{\delta'}{\delta}}$$

in welcher Gleichung  $\lambda$  = Wellenlänge, k das Verhältnis der spezifi. Wärmen, t die Temperaturen,  $\delta$  die Dichte eines und die gestrichelten Buchstaben = der eines andern Gases sind.

Nach Kundt's glänzender Methode der Messung der Wellenlängen mit Hilfe der Staubfiguren bietet die Bestimmung für die sogenannten permanenten Gase keinerlei Schwierigkeiten. Muss bei hohen Temperaturen gemessen werden, sind natürlich allerlei und nicht geringe Schwierigkeiten zu überwinden. Trotzdem gelang es Kundt in Gemeinschaft mit Warburg k' für Quecksilberdämpfe zu bestimmen, indem sie für  $\lambda$ ,  $\delta$  und t die gemessenen Werte für Luft, für  $\lambda'$ ,  $\delta'$ , t' die gemessenen Werte für Quecksilber einsetzten und für k den direkt bestimmten Wert für Luft. Auf diese Weise fanden sie k' = 1,666 3) also genau den Wert, den Clausius aus der

<sup>1)</sup> Roentgen Poggend. Annal. Bd. 143, 1871 p. 603.

<sup>2)</sup> Kundt u. Warburg a. a. O. p. 357.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Kundt u. Warburg a. a. O. p. 368.

Annahme einer Gasmollekel als eines materiellen Punktes berechnet hatte. Damit war die Einatomigkeit des Quecksilberdampfes, die aus chemischen Gründen schon früher vermutet worden war, vollkommen bewiesen.

Dasselbe Verfahren, da aber an einem quasi permanenten Gase zu bestimmen unter sehr viel günstigeren Bedingungen ausführbar, wandten Lord Rayleigh und Ramsay an, um die Atomigkeit des Argons zu bestimmen, und daraus vermittelst der Dichte dessen Atomgewicht. Sie beobachteten gleichzeitig die Wellenlängen in einem longitudinal schwingenden Rohre für Luft und Argon, kannten die Dichten, setzten für k der Luft den Wert 1,41 ein und rechneten nach der Formel<sup>1</sup>)

$$\frac{\lambda^2 \delta}{\lambda'^2 \delta'} = \frac{1,41}{\gamma}$$

wo χ = k' des Argon.

Das Resultat war in zwei verschiedenen Versuchen mit Röhren mit verschiedenen Durchmesser ==

$$k' = 1,65$$
  
 $k' = 1,61$ 

Nach der Deutung der Clausius'schen Formel würde dann  $\frac{H}{K} = 1$  also H = K, das heisst die Mollekeln des Argons würden sich wie materielle Punkte verhalten, sie würden einatomig sein.

Das spezifi. Gewicht des Argons auf Wasserstoff bezogen ist zu rund 20 gefunden worden. Da die Mollekeln des Wasserstoffs aber als zweiatomig angenommen werden müssen, ergibt sich für das Argon ein Atomgewicht = 40.

Vor rund 25 Jahren ist versucht worden die elementaren Stoffe nach der Höhe der Atomgewichte in

<sup>1)</sup> Nature a. a. O. p. 352.

ein System<sup>1</sup>), das sogenannte natürliche oder periodische, zu ordnen. Es geschah dies in ausserordentlich einfacher Weise, indem man nach der Grösse ihrer Atomgewichte die Elemente in eine Reihe neben einander stellte, also, den Wasserstoff als Bezugsstoff fortlassend, folgendermassen schrieb:

Li, Be, B, C, N, O, F,

dem Atomgewichte nach würde folgen Na, das in naher Verwandtschaft zum Li steht; schrieb man dasselbe unter das Li und liess folgen die nächst schwereren Elemente, so ergab sich eine Reihe

Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl.

Das für alle Elemente fortgesezt, ergibt das Bild des periodischen Systemes wie wir es zu schreiben in der Chemie heute gewohnt sind.

Die Fassung, die man dem Gesetze, das seinen Ausdruck in dem Schema fand, gab, lautet: Die Eigenschaften der Elemente sind Funktionen der Atomgewichte und mit Rücksicht darauf, dass die Eigenschaften periodisch wiederkehren; wie auch aus dem oben gegebenen Beispiel ersichtlich: die Eigenschaften der Elemente sind periodische Funktionen der Atomgewichte. Die Periodizität ist eine doppelte, sie wiederholt sich nach 7 oder zwei mal 7 Gliedern. Hier ist ein strittiger Punkt, das Gesetz wird unsicher. Neben den 7 Gruppen, wie sie sich aus den oben gegebenen beiden Reihen ergeben, tritt noch eine achte Gruppe auf, die in der dritten, fünften und achten der zehn horizontalen Reihen je 3 Elemente enthält, die alle unter einander ziemlich ähnlich sind. Es sind das Fe, Ni, Co in der dritten, die Palladium-Metalle in der fünften, die Platinmetalle in der siebenten Reihe. Ganz besonders nahe verwandt sind aber die als Einzel-

<sup>1)</sup> Der Besuch der Sitzung auch durch Nicht-Chemiker verlangte die folgenden Bemerkungen über das periodische System.

Dreiheiten Auftretenden je in einer horizontalen Reihe zusammenstehenden Elemente, diese sind unter sich fast gleich an Dichte und an Atomgewicht.

Da zur Zeit noch nicht alle dem System nach möglichen Elemente aufgefunden worden sind, so zeigt das Schema eine Reihe von leeren Plätzen. Um die dort möglichen Elemente in die Diskussion ziehen zu können, hat Mendelejeff in Petersburg, dem wir mit Lothar Meyer in Tübingen zusammen die Aufstellung des Systems verdanken, den glücklichen Gedanken gehabt, die Plätze mit den Namen derjenigen Elemente zu belegen, mit denen die aufzufindenden in Periodizität stehen würden und zur Unterscheidung die Sanskrit-Zahlworte 1, 2, 3, 4 = Eka, Twi, Tri, Tschatur, den Namen vorzusetzen. So wurde das unter dem Aluminium stehende heut als Scandium bekannte Element von Mendelejeff Eka-Bor genannt; das heut als Gallium bekannte unter dem Eka-Bor stehende, Eka-Aluminium u. s. w. Der Gedanke ist an sich zweifellos ein ausserordentlich glücklicher gewesen, weniger glücklich war die Wahl der Sanskrit-Zahlworte, da durch dieselbe in die babylonische Sprachverwirrung der Namen unsrer heutigen Elemente, noch eine neue Sprache eingeführt wurde. Haben wir doch schon griechische Namen: Oxygen, lateinische: Gallium, deutsche: Nickel, hybride Bildungen: Nitrogenium, (nitrum γεννάω)¹) u. s. w. Die abgekürzten lateinischen Zahlworte: Un, Du, Tre, Quat, hätten es auch gethan. Da aber der Vorschlag von Mendelejeff Nachachtung gefunden hat, so wollen wir für die, in der Folge nötig werdende Bezeichnung der in der 8. Gruppe freien Plätze, zu denen, in Periodizität

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Graham-Ott, Ausführliches Lehrbuch, Bd. 1. Vieweg, Braunschweig 1863, p. 309.

stehende Elemente bisher nicht bekannt worden sind, ebenfalls statt des bequemeren lateinischen "juxta", das Sanskritwort "antike" = neben, an der Seite von, wählen. Und bezeichnen demnach den neben dem Fluor in der ersten Reihe der 8. Gruppe freien Platz mit Antike-Fluor, den neben dem Chlor, Antike-Chlor u. s. f.

Man hat die Elemente nach der Grösse ihrer Atomgewichte geordnet, weil Zahlenwerte stets die genaueste Ordnung gestatten; damit aber soll keineswegs behauptet werden, dass das Atomgewicht das Agenz die andern Eigenschaften, die Accidenzien seien. Schon in dem Ausdruck "die andern Eigenschaften" liegt ja, dass auch das Atomgewicht nur ein Accidenz der Materie ist. Wie wir also aus dem Atomgewicht der Elemente ihren Platz im System ableiten können, so können wir auch für einen beliebigen Platz im System das Atomgewicht eines dorthin gehörigen Elementes, annäherungsweise berechnen. Die Annäherung wird im allgemeinen eine um so grössere sein, je mehr und je günstigere Faktoren, hier spielt wiederum die Periodizität eine Rolle, für die Berechnung zur Hand sind. So können wir z. B., wir wählen allerdings den günstigsten Fall, das Atomgewicht des Al berechnen aus dem des B und des Sc. Dabei wird es gefunden zu 27,43, also 0,39 zu hoch, dagegen aus den Atomgewichten des dem Al weniger verwandten Mg und Si zu 26,3, also 0,64 zu niedrig. Benutzen wir dagegen alle das Al umschliessende Elemente, nämlich: Be, B, C, Mg und Si, dann Ca Sc, Ti, so finden wir 27,05 für 27,04, also eine Abweichung von nur 0,01. Oder berechnen wir das Atomgewicht des C aus dem des B und N, so erhalten wir 12,46, also um 0,49 zu hoch; berechnen wir dieselbe Grösse dagegen mit Hülfe des Al, indem wir dessen Atomgewicht mit 8 multiplizieren und davon die Summe der 7, mit Ausnahme des C. das

Al einschliessenden Elemente subtrahieren, so erhalten wir 11,86 anstatt des bestimmten 11,97, also nur um 0,11 zu niedrig.

Wir können also aus dem Atomgewicht eines Elementes seinen Platz im System bestimmen und aus dem, ihm zukommenden Platze auch das Atomgewicht.

Wenden wir nun diese Erkenntnis auf das Argon mit dem Atomgewicht = 40 an, so finden wir einen Platz dafür nicht frei. Die etwa in Betracht kommenden Plätze sind besetzt durch K mit 39, Ca mit 39,9, Sc mit 44,0. Von diesen wird aber K und Ca sicher nicht durch das Argon ersetzt werden können. K von Na und Rb trennen wollen geht so wenig an, wie das Ca vom Mg und Sr. Auch das Sc darf nicht vom B und nicht vom Al getrennt werden und das umsoweniger, als das Sc in seiner Eigenschaft als Eka-Bor im Jahre 1869 von Mendelejeff vorausgesagt worden war und seine, 10 Jahre später, 1879 von Nilson aus dem Gadolinit erfolgte Abscheidung gradaus als ein Beleg für die Richtigkeit des Systems angesehen wurde. 1)

Für ein neues Element mit dem Atomgewicht 40 ist also thatsächlich ein Platz im System nicht mehr frei. Zudem müsste ein, in eine dieser Gruppen eintretendes Element, eine ausgesprochene Verwandtschaft zum O zeigen, was ja bei dem Argon durchaus nicht der Fall ist.

Wird die Einatomigkeit des Argons festgehalten, sobleiben nur 2 Annahmen möglich; entweder ist das Argon ein Beweis gegen das periodische System und dazu sind die Gründe für, denn doch noch nicht wuchtig genug, oder es ist ein Gemenge zweier einatomiger Gase.

Gegen die letztere Annahme sprechen die Bestimmungen der physikal. Konstanten durch Herrn Olschewski,

<sup>1)</sup> Mendelejeff, Grundlagen der Chemie, p. 762, Anmkg. 43.

· — 167 —

die, wie wir schon sagten, von hervorragender Konstanz gefunden wurden und die wir, wie die krit. Temperatur, den Siede- und Erstarrungspunkt, ja als Kriterien der Reinheit eines Stoffes zu betrachten pflegen. Allerdings lässt sein hohes spezif. Gewicht eigentlich einen höhern Sdp. wahrscheinlich erscheinen, die unerwartete Tiefe desselben, wie auch die der krit. Temperatur könnten jedoch grade aus seinem einfachen Molekularzustand erklärt werden.<sup>1</sup>)

Wenn auch nicht direkt gegen die Annahme, dass Argon ein einatomiges, elementares Gas sei, so doch Zweifel eher fördernd ist sein spektrisches Verhalten, zunächst das Auftreten zweier Linienspektra. Dazu kommt die Beobachtung des Herrn Crookes, der beim Durchgehen des Stromes durch ein Spektralrohr den Teil der Kapillare nächst dem posit. Pol in rotem, denjenigen nächst dem negat. Pol in blauem Lichte leuchten sah.

Herr E. C. Baly, der die gleiche Erscheinung konstatierte, schreibt dieselbe direkt der Gegenwart zweier Gase zu.<sup>2</sup>)

Zwischen dem Cl und dem K ist in der 8. Gruppe noch Platz für 3 Elemente, das Mittel der Atomgewichte würde sich zu 37 ergeben. Da nun das Argon = 40 gefunden ist, so müsste, wenn das Atomgewicht des Antike-Chlor = 37, das Argon mit einem schwereren Elemente gemischt sein. Zwischen Br und Rb ist ebenfalls Platz für 3 Elemente, das mittlere Atomgewicht zwischen Br 80 und Rb 85 wäre = 82. Um zu einem Gesamtgewicht von 40 zu gelangen, müsste das Argon aus 93 % Antike-Chlor mit dem Atomgewicht 37 und 7 % Antike-Brom, mit dem Atomgewicht 82 bestehen. 3

<sup>1)</sup> Olschewski, Nature a. a. O. p. 356.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Baly, Proc. Phys. Soc. 1893 p. 147 und Nature a. a. O. p. 352.

<sup>3)</sup> Nature a. a. O. p. 353.

Eine 7 % Beimischung wäre immerhin recht erheblich, doch scheint die Annahme, dass eine so bedeutende Verunreinigung übersehen sein sollte, uns doch aus dem Grunde zulässig, weil es sich um neue, unbekannte, wenig aktive Stoffe handelt. Es darf auch nicht übersehen werden, dass die an verschiedenen Darstellungsmustern vorgenommenen Messungen und Bestimmungen sich nicht vollkommen decken.

Die nächste Frage die auftauchen wird ist die, ist Antike-Chlor und Antike-Brom nach seiner Stellung im System als bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, überhaupt denkbar? Diese Frage muss unseres Erachtens nach, trotz des metallischen Charakters sämtlicher bisher bekannter Glieder der 8. Gruppe unbedingt bejaht werden und zwar aus folgenden Gründen.

Dem Antike-Chlor geht vor:

Dem Antike-Brom geht vor:

Ge Sdp. sehr hoch
As subl. 450 °
Se Sdp. 660 ° \ Abfall
Br " 63 ° \ ± 600 °

Dem Antike-Jod geht vor:

Sn Sdp.  $\pm 1500^{\circ}$ Sb ,  $\pm 1300^{\circ}$ Te , unbek. doch unter  $1200^{\circ}$ ) Abfall J ,  $200^{\circ}$   $\pm 1000^{\circ}$ 

Es findet also in allen diesen Reihen ein starker,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Nach unsern Studien über Destillation der Metalle im Vacuum, siedet Te leichter als Sn und Sb, auch die Reihe S, Se, Te lässt für Te keinen zu hohen Siedepunkt voraussetzen.

und mit dem Atomgewicht wachsender Abfall der Siedetemperatur von der 6. zur 7. Gruppe statt und nichts steht der Annahme entgegen, dass sich derselbe in die 8. Gruppe fortsetzt und das umsomehr, als die sich der 8. Gruppe anschliessenden Alkalimetalle niedere Smp. zeigen, und der Smp. mit steigendem Atomgewicht erheblich sinkt; auch die Sdp., so weit bekannt zeigen sinkende Tendenz bei steigendem Atmogewicht.

S	mp.	$\operatorname{Sdp}$ .	
Na	$97,6^{\circ}$	$742^{0.1}$	
K	$62,5^{\circ}$	$667^{0.1}$ )	
Rb	$38,5^{0}$		
Cs	$26,5^{\circ}$		

Es lässt sich also gegen die Einreihung eines Gases auch mit hohem Atomgewicht nichts einwenden. Für das Unterbringen in die 8. Gruppe führen die Hrn. Hrn. Rayleigh und Ramsay ihrerseits die Atomigkeit der Dämpfe an.

P 4 atomig, S 8 u. 2 ,, ,

Cl 2 ", dem sich dann das 1 atomige Antike-Chlor gut anschliessen würde. Erdrückend scheint uns dieser Beweis allerdings nicht zu sein. Sehr viel gewichtiger dagegen scheint uns ein anderer, den die Herren aus der Wertigkeit ableiten.

$$Si = 4$$
 wertig
 $P = 3$  u. 5 ,
 $S = 2$  u. 6 ,
 $Cl = 1$  u. 7 ,
Antike- $Cl = 0$  u. 8 ,

Die 0-Wertigkeit würde in der bisher beobachteten Unverbindbarkeit des Argon vortrefflich zum Ausdruck gelangen; in etwaigen Verbindungen müsste es dann

<sup>1)</sup> Perman, Journal Chem. Soc. 1889 p 55.

aber 8 wertig auftreten. Andere Glieder der 8. Gruppe, die in der That auch wenig Verwandtschaft zu O zeigen, treten dennoch auch 8 wertig auf z. B. um die bekanntesten Verbindungen nur zu nennen das Os in Überosmiumsäure-Anhydrid Os<sub>2</sub> O<sub>s</sub>.

Uns scheint noch weiter für eine Einordnung in die 8. Gruppe zu sprechen, der grosse Linienreichtum der Spektren, sind doch, und das ist gradezu ein Kennzeichen der Glieder der 8. Gruppe, diese alle durch ausserordentlich linienreiche Spektren ausgezeichnet.

An der Einatomigkeit des Argons halten Lord Rayleigh sowohl als Prof. Ramsay fest und mit ihnen wohl so ziemlich alle Physiker, besonders auch Lord Kelvin 1). Für diese ist die Clausius'sche Formel und Definition bindend; und auch wir werden uns dem Schwergewichte dieses Moments nicht wohl entziehen können. Einen materiellen Punkt, ein Boscovisch'es Atom<sup>2</sup>) als noch aus zwei kleinsten Teilchen bestehend, sich zu denken, dürfte allerdings einige Schwierigkeiten haben. Leichter nehmen es damit die Chemiker, sie meinen im Argon könnten ja auch 2 elementare Atome so nahe miteinander gebunden sein, dass die Mollekel, wenn sie auch kein materieller Punkt sei, doch als solcher nur wirke. Die Differenz der Anschauungen erklärt sich offenbar aus der Verschiedenheit der mathematischen Erziehung, welche die Angehörigen der beiden Disziplinen genossen haben.

Nehmen wir einmal für einen Augenblick den chemischen Standpunkt ein, so liesse sich zu dessen Gunsten allerdings mancherlei beibringen.

Das Argon müsste dann zusammengesetzt sein aus 2 Elementen, deren Atomgewicht für jedes einzelne

<sup>1)</sup> Nature a. a. O. p. 356.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Vergl. P. G. Tait, Neuere Fortschritte der Physik. Deutsch von Wertheim: Vieweg, Braunschweig 1877, p. 239.

sehr nahe an 20 liegen müsste, da keines über 19 und keines über 23 steigen dürfte, denn nur zwischen 19 F und 23 Na wären noch Plätze für solche Elemente frei.

Ein Auftreten zweier, mit nahezu gleichem Atomgewicht ausgestatteter Elemente, die in engster Vergesellschaftung vorkämen, dazu etwa die gleiche Dichte besässen ist aber recht eigentlich eine Forderung der 8. Gruppe. Ni und Co, die Palladium- und die Platinmetalle sind dafür sprechende Zeugen.

Was sonst zu Gunsten einer Unterbringung in die 8. Gruppe schon angeführt wurde, ist auch auf die neue Annahme ohne weiteres übertragbar. Dazu gesellt sich noch ein weiteres, nicht zu übersehendes Moment, und das ist die Dichte, die wir wie gesagt für beide Elemente als etwa gleich gross annehmen.

In der ersten, der Lithiumreihe, steigen die Dichten vom Li zum C, dann ein plötzliches Sinken und nun wieder ein Steigen der Dichten vom N zum F. In der zweiten steigen die Dichten vom Vanad zum Mangan.

Nach Analogie V, Nb, Ta Cr, Mo, W

müssen auch die Dichten

Mn, Eka-Mn, Twi-Mn, steigen und das sehr erheblich, sodass wir im Twi-Mn wohl den Stoff mit der grössten spezifischen Schwere hätten.

<sup>1)</sup> Lothar Meyer, Moderne Theorien, Breslau 1884, p. 143 u. John (Citat) D. ch. Gesell. Ber. Bd. 22. 1889, p. 2859. Andere Angaben geben die Dichte der Mn geringer als 7,8. (?)

Es steigen somit die Dichten V, Cr, Mn, Nb, Mo,

Ta, W,

nach allen Richtungen mit den Atomgewichten, sodass

Eka-Mn wohl höher als Ru

Twi-Mn " " " Os

wie denn auch Mn " " " Fe.

Dem würde entsprechen

F , Argon,

was für die Flüssigkeiten in der That der Fall zu sein scheint; dagegen ist:

V u. Cr niederer als F
Nb u. Mo " " Ru
Ta u. W " " Os

und ebenso gasiger N u. O " Argon.

Als letzte Frage könnte noch auftauchen, wo sonst etwa ein gasförmiges Element im System untergebracht werden könnte.

Ausser in der schon besprochenen 8. Gruppe wäre, wie uns scheinen will nur noch ein Platz, höchstens deren 2, für ein solches frei; nämlich Eka-Cäsium und Twi-Cäsium.

In der Familie der Alkalien nimmt, wie schon pag. 169 gezeigt, mit steigendem Atomgewichte der Schmelzpunkt sehr erheblich ab. Der Schmelzpunkt des Li ist mit 180 ° falsch angegeben, er liegt, wie wir uns selbst überzeugt haben, über 400 °. Sodass wir also haben:

	,	Schmp.	Dichte
Li	"iber"	400°	0,59
Cs		26,5°	1,88

Der sinkende Schmelzpunkt lässt vermuten, dass das Eka Cs ein Element das bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, ein Ding etwa, wie die flüssige K Na-Legierung 1 zu 1; das Twi-Cs, wohl gar ein Gas sein dürfte. Wenn Argon nach Olschewski im flüssigen Zustandbei Siedetemperatur eine Dichte von 1,5 hat und doch ein quasi permanentes Gas ist, so würde auch das Wachstum der Dichte in der Alkalireihe, die für festes Cs nur 1,88 beträgt nicht gegen die Möglichkeit eines, bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Twi Cs sprechen. Dieses Gas müsste aber, auch wegen der bei den Alkalien mit dem Atmg. steigenden positiven Polarität eine ausserordentlich starke Verwandtschaft zum Ohaben.

Fassen wir das, was wir über das Argon bisher wissen zusammen, so würde unser Urteil etwa so lauten: Die epochale Entdeckung der glänzenden englischen Forscher hat uns mit bisher unbekannten Bestandteilen der Atmosphäre bekannt gemacht, ein elementarer Stoffdürfte das Argon jedoch schwerlich sein.

Basel, am 19. Februar 1895.

## ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu

<u>Basel</u>

Jahr/Year: 1895

Band/Volume: <u>11\_1895</u>

Autor(en)/Author(s): Kahlbaum Georg Wilhelm August

Artikel/Article: Über den neuentdeckten Bestandteil der Atmosphäre, das

Argon 151-173