

Referate.

Argon.

(Eine Übersicht.)¹

Geschichtliches.

In seinen „*Experiments and observations on various kinds of air*“ (Manchester 1775 [Deutsche Ausgabe Wien und Leipzig 1778] 1, 178) tritt uns PRISTLEY als der erste entgegen, welcher die atmosphärische Luft der Wirkung der elektrischen Funkenentladung aussetzte. Er beobachtete hierbei die Bildung einer Säure, von der er feststellte, daß sie nicht durch Oxydation der Materie der Elektroden herrührte, indem er sie erhielt gleichgültig, ob er Eisen-, Kupfer-, Messing- oder Silberelektroden anwandte. Er hielt jedoch diese Säure für Kohlensäure. CAVENDISH zeigte hierauf (*Philosoph. Trans.* 75, 372) 1785 bei sehr sorgfältiger Wiederholung dieser Versuche, daß die gebildete Säure Salpetersäure ist und der Verbindung des Stickstoffs der Luft mit dem Sauerstoff unter der Einwirkung des Funkens ihren Ursprung verdankt.

Es gelang ihm auch die Synthese der von ihm so erkannten Salpetersäure, indem er im Eudiometer über Kalilauge „5 Teile reine dephlogistisierte Luft (Sauerstoff) mit 3 Teilen gewöhnlicher Luft (atmosphärischer Luft) gemischt“ fast ganz zum Verschwinden brachte, und er beobachtete hierbei die gleichzeitige Bildung von „stark phlogistisiertem Salpeter“ (salpetrigsaures Kali).²

CAVENDISH warf bereits die Frage auf, ob das, was in der atmosphärischen Luft als „phlogistisierte Luft“ (Stickstoff) bezeichnet wird, in Wahrheit etwa aus verschiedenen Stoffen bestehe und stellte einen besonderen Versuch an, ob bei der Oxydation des Stickstoffs „ein Rückstand anderer Natur bliebe, der diesen Wechsel nicht mitmache“. Es zeigte sich, daß in der That ein Teil unabsorbiert zurückblieb, der, wie die eingehenden Versuche zeigten, nicht mehr als $\frac{1}{120}$ des in das Eudiometer gelassenen Stickstoffs betrug. CAVENDISH begnügte sich mit diesem Resultat seiner Messungen, daß der etwaige andere Bestandteil der Atmosphäre nicht mehr als $\frac{1}{120}$ des vorhandenen Stickstoffs betragen könne.

In der Folgezeit wurde dieser kleine von CAVENDISH beobachtete Rest der Untersuchung nicht unterworfen, man begnügte sich damit, die Luft als wesentlich aus O, N und CO₂ bestehend zu betrachten. Da ein solcher Rest

¹ Im Anschluß an die interessante Abhandlung BERTHELOTS (siehe *Diese Zeitschr.* 9, 4) wird den Lesern eine zusammenfassende Darstellung der bisherigen Argonforschungen nicht unwillkommen sein. Das nächste Heft wird Referate in gewohnter Weise bringen.
Die Redaktion.

² Eine ausführliche Darstellung siehe OSTWALD, *Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre*. Leipzig 1894.

bei Luftanalysen innerhalb der Fehlergrenzen fällt, so gaben die zahlreichen später ausgeführten Analysen, welche zudem meist bloß auf die genauere Bestimmung des einen oder des anderen Bestandtheiles (O, CO₂ etc.) hienzielten, keinerlei Hinweis auf die Existenz eines im atmosphärischen Stickstoff enthaltenen besonderen Restbestandtheils.

Die Frage nach der Existenz eines bisher unentdeckten Bestandtheiles der atmosphärischen Luft wurde erst 1894 wieder aufgeworfen, als Lord RAYLEIGH im Verlauf seiner Untersuchungen über die Dichte der wichtigsten Gase das auffallende Resultat erhielt, daß das spezifische Gewicht des atmosphärischen Stickstoffs wesentlich höher gefunden wird, als dasjenige von Stickstoff, der aus chemischen Verbindungen dargestellt ist (*Chem. News* 69, 231. *Diese Zeitschr.* 7, 105).

Im Verlaufe seiner nun in Gemeinschaft mit RAMSAY unternommenen Versuche entdeckte dann RAYLEIGH, daß in der That neben dem Stickstoff der Luft in dieser noch ein anderer Bestandteil enthalten ist, der sich sowohl chemisch, wie physikalisch (Spektrum) wesentlich davon unterscheidet, und sich infolge seiner chemischen Trägheit von ihm trennen läßt. Sie nannten diesen Restbestandteil „Argon“ (durch Zusammenziehung aus den Worten *ἀργον* und *έργον* gebildet) und waren zunächst geneigt, das Argon für ein neues gasförmiges Element zu halten. Die Quantität des in der Luft vorkommenden Argons fanden sie zu 1% des vorhandenen Stickstoffes (1/120 des Gesamtvolumens), in überraschender Übereinstimmung mit den alten Versuchen von CAVENDISH, die hierdurch zu neuer grundlegender Bedeutung gelangen. Es kann wohl mit Recht hervorgehoben werden, daß seit den Entdeckungen BUNSENS mit dem Spektroskop die Anwendung der physikalischen Hilfsmittel bei der chemischen Forschung kaum einen glänzenderen Erfolg zu verzeichnen haben, als diese Bereicherung unserer seit einem Jahrhundert wohl als abgeschlossen betrachteten Kenntnis der Zusammensetzung der Atmosphäre.

Dichte von Stickstoff verschiedener Herkunft.

Seit 1882 beschäftigte sich Lord RAYLEIGH mit sehr genauen Untersuchungen über die Dichte der wichtigsten Gase (*Proc. Roy. Soc.* 53, 134), indem er die Gase in einer Kugel von bekanntem Volumen zur Wägung bringt.

Beim Stickstoff ergab sich die Thatsache, daß der aus der Atmosphäre dargestellte stets ein bedeutend größeres spez. Gewicht besitzt, als sogenannter chemischer Stickstoff, d. h. Stickstoff, welcher durch die üblichen Methoden aus chemischen Verbindungen entwickelt wird, während die sich ergebenden Dichtezahlen für den chemischen Stickstoff untereinander in genügender Übereinstimmung standen.

Die für chemischen Stickstoff verschiedener Darstellungsweise erhaltenen Zahlen sind:

Stickstoff aus Stickstoffoxyd	2.3001
„ „ Stickstoffoxydul	2.2990
„ „ salpetrigsaurem Ammon gereinigt bei Glühhitze	2.2987
„ „ Harnstoff	2.2985
„ „ salpetrigsaurem Ammon gereinigt in der Kälte	2.2987

Mittel 2.2990.

Mit Berücksichtigung der Volumverminderung der entleerten Kugel ergibt der Mittelwert für das Gewicht des „chemischen Stickstoffs“ unter normalen Verhältnissen 1.2505 g pro Liter. Das des atmosphärischen Stickstoffs wurde hingegen zu 1.2572 g pro Liter gefunden.

Atmosphärischer Stickstoff, welcher durch Überleiten über glühendes Magnesium als Magnesiumnitrit gebunden wurde, nach der Zersetzung des Magnesiumnitrits mit Wasser in Ammoniak übergeführt, zeigte jedoch ebenfalls das spez. Gewicht des „chemischen Stickstoffs“, wenn es aus dem erhaltenen Ammoniak (resp. Salmiak) durch unterbromigsaures Natron wieder in Freiheit gesetzt worden war.

Die größere Dichte des atmosphärischen Stickstoffs findet nach diesem Versuche seine Erklärung in der Annahme eines schwereren Bestandtheiles, der sich nicht mit Magnesium verbindet.

Argon ein Bestandteil der Luft.

Die Existenz eines derartigen Körpers erweist sich in positiver Weise durch seine Isolierung, welche RAYLEIGH und RAMSAY in der That glückte. Es ist möglich, diesen schweren Bestandteil der Luft, der den Namen Argon erhalten hat, sowohl anzureichern, als auch fast rein darzustellen. —

Darstellungsmethoden des Argons.

Es sind von RAYLEIGH und RAMSAY bisher zwei Methoden, Argon aus der Atmosphäre darzustellen angewandt worden. Sie beruhen beide auf der Entfernung des Stickstoffs und der übrigen Bestandteile aus der Atmosphäre.

1. Darstellung mittels rotglühenden Magnesiums. Man leitet atmosphärische Luft zur Befreiung von Sauerstoff zunächst über rotglühendes Kupfer. Der Rückstand wird aus einem Gasometer durch eine mit Kupfer gefüllte Verbrennungsröhre geleitet, um so die letzten Spuren von Sauerstoff zu entfernen. Das hier ausströmende Gas gelangt durch eine mit Schwefelsäure gefüllte U-Röhre und, durch Natronkalk und Phosphorpentoxyd weiter getrocknet in eine Verbrennungsröhre, die vollständig mit Magnesiumdraht gefüllt und zur Rotglühhitze gebracht ist. Das nun erhaltene Gas wird in einem Gasometer von 3—4 l Inhalt aufgefangen. Eine einzige Magnesiumröhre kann 7 oder 8 l Stickstoff absorbieren. Die Temperatur muß nahe dem Schmelzpunkt des Glases sein und der Gasstrom daher so reguliert werden, daß die bei der Reaktion entwickelte Wärme die Röhre nicht zum Schmelzen bringt.

Zur weiteren Entfernung von Stickstoff und Sauerstoff wird der Rückstand von neuem durch ein Rohr, welches halb mit Kupfer und halb mit Kupferoxyd gefüllt ist, geleitet, dann durch eine Röhre, die zur Hälfte mit Natronkalk und zur Hälfte mit Phosphorpentoxyd gefüllt ist und aufgefangen. Das so erhaltene Gas wird von neuem über rotglühenden Magnesiumdraht geleitet bis eine weitere Absorption an Stickstoff nicht mehr stattfindet. Die Trennung von Stickstoff geht zum Schluß sehr langsam, wird aber durch Kreisen über rotglühendes Magnesium in einigen Tagen vollständig erreicht. Bei der Erneuerung der Magnesiumröhren ist es zweckmäßig, die gebrauchten vor dem Abkühlen leer zu pumpen, um kein Argon zu verlieren. Das Gas wird schließlich über mit Argon gesättigtem Wasser, oder über Quecksilber aufgefangen. (RAYLEIGH und RAMSAY, *Chem. News* 71, 51. *Zeitschr. phys. Chem.* 16, 344.)

2. Darstellung mittels des elektrischen Funkens. Für diese sich an den Versuch von CAVENDISH anschließende Methode erwies sich die Anwendung hochgespannter Wechselströme zweckmäßig, indem hierdurch eine Absorptionsgeschwindigkeit des Sauerstoff-Stickstoff-Gemisches von 3 l in der Stunde erzielt wird. In einer Eudiometerröhre wird über verdünntem Alkali atmosphärischer Stickstoff mit Sauerstoff vermischt und der Einwirkung des Stromes ausgesetzt, bis eine Volumverminderung nicht mehr stattfindet. Der überschüssige Sauerstoff wird dann durch Pyrogallussäure entfernt. Die Isolierung des nicht mehr veränderlichen Bestandteiles der Luft nimmt hierbei mehrere Tage in Anspruch. Man entfernt den Stickstoff zweckmäßig fraktionsweise, indem man diese Operation öfters wiederholt. (RAYLEIGH und RAMSAY, *Chem. News* 71, 51. *Z. phys. Chem.* 16, 344.)

3. Von den anderen Elementen, welche sich wie Magnesium in der Hitze direkt mit Stickstoff verbinden (Bor, Silicium, Titan, Lithium, Strontium, Baryum, Aluminium, Quecksilber)¹ ist neuerdings Lithium von GUNTZ (*Compt. rend.* [1895] 120, 777) mit Erfolg zur Isolierung des Argons verwandt worden. Es vereinigt sich mit diesem schon unterhalb der Rotglühhitze, so daß man höhere Temperaturen, bei denen die Glasröhren gefährdet sind, nicht anzuwenden braucht. Bringt man ein mit Lithium gefülltes eisernes Schiffchen in eine mit atmosphärischem Stickstoff gefüllte Glasröhre und erhitzt mäßig, so wird Lithiumstickstoff unter Feuererscheinung gebildet, Argon bleibt zurück. Für die Darstellung des hierzu notwendigen Lithiums empfiehlt GUNTZ die von ihm (*Compt. rend.* [1893] 117, 732) angegebene elektrolytische Methode. Ein Gemisch gleicher Teile Chlorkalium und Chlorlithium schmilzt schon bei 450°, ein Gemisch von äquimolekularen Mengen bei 380°, während der Schmelzpunkt von Chlorkalium bei 750°, der von Chlorlithium bei 600° liegt. Zur Elektrolyse werden 200—300 g des Gemisches gleicher Gewichtsmengen in einem Porzellan-gefäß zum Schmelzen gebracht und unter Anwendung von Kohle-Eisenelektroden bei 20 V. und 10 Amp. zersetzt. Das so gewonnene Lithium ist frei von Eisen und Silicium und enthält nur geringe Mengen von Kalium.

4. Erwähnung verdient auch noch der Versuch von RAYLEIGH und RAMSAY (l. c.) durch Diffusion aus der Luft das Argon anzureichern. 12 lange Tabak-thonpfeifenrohre wurden in 3 Gruppen von je 4 Pfeifen parallel geschaltet und befanden sich in einem Glasgefäß, welches durch eine Wasserpumpe teilweise evakuiert werden konnte. Das eine Ende der Pfeifenanordnung stand der Luft offen, das andere war mit einem Flaschenaspirator verbunden, der anfänglich mit Wasser gefüllt und so eingerichtet war, daß er ungefähr 2% der Luft die am anderen Ende der Pfeifen eintrat, aufzog. Der geringe Bruchteil der so gewonnenen Luft war dann verhältnismäßig reich an den schweren Bestandteilen der Luft. —

¹ Bor. WÖHLER A. 514, 70. H. ST. CLAIRE DEVILLE und WÖHLER A. 105, 69, 259. Silicium. A. GEUTHER, *Jen. Ztschft.* 2, 203. SCHÜTZENBERGER und COLSON, *Compt. rend.* 92, 1508. Titan. WÖHLER und DEVILLE A. 105, 108. Lithium. OUVARD, *Compt. rend.* 114, 120. *Chem. Centr.* 1892 [1] 374. Aluminium. GEUTHER und BRIGLEB A. 186, 155.

Eigenschaften des Argons.

Beschreibung und chemisches Verhalten. Farbloses Gas, das sich durch seine chemische Trägheit auszeichnet. Es gelang RAYLEIGH und RAMSAY (l. c.) nicht eine Verbindung des Argons zu erhalten. Es reagiert in Gegenwart von Alkali unter dem Einflusse des Funkenstromes nicht mit Sauerstoff, Wasserstoff, trockenem oder feuchtem Chlor. Ebenso wenig mit Phosphor oder Schwefel in der Rotglut. Tellur, Natrium und Kalium können im Argonstrome unverändert destilliert werden. Geschmolzenes rotglühendes Natron absorbiert es nicht, auch nicht Natronkalk bei heller Rotglut. Ebenso blieben ohne Wirkung: rotglühendes Kaliumnitrat, Natriumsuperoxyd und die Persulfide von Natrium und Calcium. Platinschwarz und Platinschwamm absorbieren es nicht und feuchte oxydierende und chlorierende Stoffe, wie Königswasser, Bromwasser, Lösung von Brom in Alkali, Salzsäure mit Kaliumpermanganat sind vollständig ohne Wirkung. Mischungen von Natrium mit Kieselsäure- oder Borsäureanhydrid sind ebenfalls ohne jede Wirkung.

Versuche mit Fluor im elektrischen Kohlenbogen stehen noch aus. —

Einen ersten Erfolg in der Darstellung einer Argonverbindung scheint BERTHELOT (*Compt. rend.* **120**, 581) gehabt zu haben, indem er Argon mit Benzoldämpfen gemischt der Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung aussetzte. Bei Anwendung eines Stromes mit schwacher Spannung wurden von 100 Vol. Argon, welche mit einigen Tropfen Benzol beladen waren, nach 10stündiger Einwirkung 11% Argon absorbiert. Bei Verstärkung der Spannung wurden von dem übrigbleibenden Gase von 25% absorbiert, bei der dritten Einwirkung von sehr hoher Spannung blieb schliesslich ein Rückstand von 34%, welcher aber nicht mehr reines Argon war, sondern ein Gemisch von 13.5 Vol. Wasserstoff, 1.5 Vol. Benzol und 17.0 Vol. Argon, so daß vom angewandten Argon $\frac{5}{8}$ in Reaktion mit dem Benzoldampf getreten ist. Das erhaltene Produkt war eine harzige, braune, riechende Masse, welche sich beim Erhitzen unter Bildung alkalisch reagierender Dämpfe zersetzt und an die in gleicher Weise mit Stickstoff und Benzol erhaltene Masse erinnert.

BERTHELOT hält es für möglich, daß das Argon unter den gleichen Verhältnissen mit anderen chemischen Verbindungen in Reaktion gebracht werden könne.

RAYLEIGH und RAMSAY machen (l. c.) darauf aufmerksam, daß die Erfolglosigkeit ihrer Versuche Argonverbindungen darzustellen, vielleicht mit der Einatomigkeit des Argons zusammenhängt, mit Rücksicht worauf es mit Quecksilberdampf von etwa 800° zu vergleichen ist, der bekanntlich auch wenig chemische Reaktionsfähigkeit zeigt.

Löslichkeit. Argon ist etwa $2\frac{1}{2}$ mal so löslich in Wasser als Stickstoff und besitzt annähernd die Löslichkeit von Sauerstoff. Es lösen sich in 100 Teilen Wasser bei 12° 3.94 Volumteile elektrisch dargestelltes, und bei 13.9° 4.05 Volumteile durch Magnesium dargestelltes Argon. Der im Regenwasser enthaltene atmosphärische Stickstoff erscheint mehr als zweimal so reich an Argon als der atmosphärische.

Dichte. Eine direkte Bestimmung der Dichte des Argons durch Wägung konnte von RAYLEIGH und RAMSAY wegen Mangels an Material bisher nicht ausgeführt werden. Aus der Differenz der Dichten des atmosphärischen und che-

mischen Stickstoffs kann unter der Annahme, daß diese nur von der Anwesenheit von Argon herrührt und daß während der Behandlung mit Sauerstoff nichts anderes als Stickstoff oxydiert wird, die Dichte aus dem Mischungsgesetz berechnet werden. Bezeichnet

D die Dichte des chemischen Stickstoffs,

D' die Dichte des atmosphärischen Stickstoffs,

δ die Dichte des Argons,

α das Volumverhältnis des Argons im atmosphärischen Stickstoff,

so ergibt die Mischungsregel

$$\alpha \delta + (1 - \alpha) D = D'$$

$$\delta = \frac{D + (D' - D)}{\alpha};$$

nach den Zahlen ist $\alpha = \frac{65}{0.79 \cdot 7925}$, woraus, wenn (nach willkürlicher Schätzung) $D = 42990$, $D' = 2.3102$, man erhält $\delta = 3.378$, so daß, wenn $N_2 = 14$ oder $O_2 = 16$, die **Dichte des Argons 20.6** ist.

Eine genauere Bestimmung wurde ausgeführt durch Messung der Dichte eines Gemisches von 400 cem Argon mit reinem Sauerstoff. Es ergab sich die Dichte 19.45, die mit Rücksicht auf den in dem Gase sichtbaren Stickstoff erhoben werden muß, so daß hier noch die **Dichte des Argons = 19.7** ist.

Die Dichte des mit Magnesium gewonnenen Argons betrug **19.09** und wurde, nachdem das Gas dem elektrischen Funken ausgesetzt worden war, auf **20.0** berechnet. Die zuverlässigsten Resultate einer Anzahl Bestimmungen ergaben **19.90**, eine größte erhaltene Dichte von **20.38** halten RAYLEIGH und RAMSAY für unsicher.

Spektrum. Das Spektrum des Argons ist von W. CROOKES (*Zeitschr. phys. Chem.* **16**, 369) sehr eingehend untersucht worden. Zur Untersuchung diente eine PLÜCKERSCHE Vakuumröhre. Das Spektrum wurde auf eine Karte von 35 Fuß aufgetragen, in welcher die Linienstellung bis auf 1 mm genau ist. Es sind ähnlich wie bei Stickstoff zwei der Stärke des angewandten Induktionsstromes entsprechende deutliche Spektren vorhanden; während aber von den beiden Stickstoffspektren das eine unterbrochene Banden, das andere scharfe Linien zeigt, bestehen beide Argonspektren aus scharfen Linien, es ist jedoch schwer, das Argon so stickstofffrei zu erhalten, daß keine Stickstoffbanden vorhanden sind. Der Druck bei dem Argon, das größte Leuchten und das glänzendste Spektrum zeigt, ist 3 mm, hierbei ist die Farbe der Entladung orangerot und das Spektrum reich an roten Strahlen, von denen zwei: 696.56 und 705.64 besonders hervortreten. Bei weiterer Druckverminderung geht die leuchtende Entladungsfarbe von Roth zu kräftigem Stahlblau über und das Spektrum zeigt beinahe vollständig verschiedene Linien, so daß CROOKES ein blaues und ein rotes Argonspektrum unterscheidet. Im blauen Argonspektrum zählte CROOKES 119, in dem roten 80 Linien, zusammen 199, von denen 26 beiden Spektren gemein zu sein scheinen. Die ausführliche Tabelle der Messungen muß im Original nachgesehen werden. Unter atmosphärischem Druck ist das Argonspektrum von SCHUSTER (bei RAYLEIGH und RAMSAY l. c.) untersucht worden. Die am meisten charakteristischen Linien liegen in der Nähe von F und ihre annähernden Wellenlängen sind:

487.91 stark,
 (486.07) *F*,
 484.71 nicht ganz so stark,
 476.50
 473.53 } sehr starkes charakteristisches Triplet.
 472.56 }

Siedepunkt und Gefrierpunkt. Das Argon gehört nach OLSZEWSKI (*Zeitschr. phys. Chem.* **16**, 382) zu den sogenannten „permanenten“ Gasen und nimmt bezüglich der Schwierigkeit der Verflüssigung die vierte Stelle ein, nämlich zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff. Dem Sauerstoff am nächsten stehend unterscheidet es sich von demselben durch seine Überführbarkeit in den festen Zustand. Für den Siedepunkt des Argons unter Atmosphärendruck ergaben vier Versuche: -186.7 ; -186.8 ; -187 ; -187.3 ; Mittel -186.9 (bei 740.5 mm). Die Dichte des Argons bei seinem Siedepunkt ist annähernd 1.5, die zwar noch nicht genaue Zahl zeigt jedoch, daß die Dichte des Argons bei seinem Siedepunkte viel größer ist als die des Sauerstoffs, die OLSZEWSKI unter den gleichen Bedingungen zu 1.124 fand. Vier Beobachtungen zur Ermittlung des Schmelzpunktes ergaben die Zahlen -189.0 ; -190.6 ; -189.6 ; -189.4 ; Mittel -189.6 . Das flüssige Argon ist farblos, das feste ist eine eisähnliche krystallinische Masse, welche bei weiterer Temperaturniedrigung weiß und opak wird.

Kritische Daten. Nach sieben Beobachtungen beträgt die kritische Temperatur im Mittel -121° . Der kritische Druck betrug hierbei 50.6 Atm. (OLSZEWSKI l. c.).

Dampfspannung. Bei niederen Temperaturen zeigen sich folgende Dampfdrucke:

Temp.	Druck-Atm.	Temp.	Druck-Atm.
-128.6	38.0	-134.4	29.8
-129.6	35.8	-135.1	29.0
-129.4	35.8	-136.2	27.3
-129.3	35.8	-138.3	25.3
-129.6	35.8	-139.1	23.7

(OLSZEWSKI l. c.)

Spezifische Wärme. RAYLEIGH und RAMSAY bestimmten das Verhältnis der spezifischen Wärme bei konstantem Druck und konstantem Volum $\left(\frac{C_p}{C_v}\right)$ aus der Schallgeschwindigkeit, unter Zugrundelegung der Formel

$$n \lambda = v = \sqrt{\left\{ \frac{e}{\delta} (1 + \alpha t) \frac{C_p}{C_v} \right\}},$$

worin n die Schwingungszahl, λ die Wellenlänge des Schalles, v seine Geschwindigkeit, e die isotherme Elastizität, δ die Dichte, $(1 + \alpha t)$ die Temperaturkorrektur bedeutet. Das Verhältnis der spezifischen Wärmen eines Gases kann aus den bekannten eines anderen Gases, z. B. Luft, dann mit Hilfe des Verhältnisses abgeleitet werden:

$$\frac{\lambda^2 \delta}{\lambda'^2 \delta'} = \frac{1.41}{x},$$

worin sich λ und δ auf Luft beziehen und $1.41 = \frac{C_p}{C_v}$ für Luft nach den Beobachtungen von RÖNTGEN, WÜLLNER, KAYSER, JAMIN und RICHARD ist.

Von zwei verschiedenen Beobachtungsreihen ergab die erste für $\frac{C_p}{C_v}$ von Argon = 1.65, die zweite 1.61. Das einzige andere Gas, welches sich ähnlich verhält, ist Quecksilber bei hoher Temperatur.

Über die Natur des Argons.

Einen ersten Anhaltspunkt zur Beantwortung der Frage, ob das Argon ein neues Element ist, eine Mischung von Elementen oder eine chemische Verbindung unbekannten Charakters, bietet der Wert 1.6 für das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen, indem hieraus aus der kinetischen Gastheorie folgt, daß die ganze kinetische Energie des Gases der translatorischen Bewegung seiner Moleküle zuzuschreiben ist. In der gleichen Weise, wie für Quecksilber ist daher auch für das Argon der Schluß für den einatomigen Charakter des Dampfes gerechtfertigt, da die Annahme, daß in der Molekel die Atome keine relative, nicht einmal Rotationsbewegung haben sollten, an sich äußerst unwahrscheinlich wäre. Da nun ein einatomiges Gas nur ein Element oder eine Mischung von Elementen sein kann, so weist der Wert von $\frac{C_p}{C_v}$ dahin, daß Argon keine Verbindung ist (RAYLEIGH und RAMSAY l. c.).

Das Spektrum des Argons stimmt mit keinem bisher beobachteten Gas- oder Dampfspektrum überein, auch die anscheinenden Übereinstimmungen einiger Linien waren gering an der Zahl und werden wahrscheinlich bei Anwendung höherer Zerstreungen verschwinden, so daß das Argon hiernach mit keinem bekannten Element oder einer Verbindung identifiziert werden konnte. Die Existenz zweier von einander verschiedener Spektren würde für das Vorhandensein zweier verschiedener Elemente im Argon sprechen, die als eine Mischung vorhanden sind (CROOKES l. c.; RAYLEIGH und RAMSAY l. c.; vergl. auch E. C. BALY, *Proc. Phys. Soc.* 1893, 147).

Das Argon besitzt jedoch einen konstanten Schmelz- und Siedepunkt, eine bestimmte kritische Temperatur, einen bestimmten kritischen Druck, auch bleibt bei der Verflüssigung der Druck konstant, bis alles Gas kondensiert ist. Die letzteren Erscheinungen sind bekannte Kriterien für die Reinheit eines Stoffes. Die für die große Dichte des Argons unerwartet niedrige kritische Temperatur und der niedrige Siedepunkt scheinen mit seiner einfachen molekularen Konstitution im Zusammenhang zu stehen (OLSZEWSKI l. c.; vergl. auch RAYLEIGH und RAMSAY l. c.).

Die Möglichkeit, daß Argon eine allotropische (polymere) Modifikation des Stickstoffs sei, ist von BERTHELOT (l. c.) im Anschluß an seine ersten Versuche es in Verbindungen überzuführen, in Erwägung gezogen worden.

Für diese Annahme vergleiche auch DEWAR, BRAUNER (*Chem. Centrbl.* [1895] 1, 676); PHIPSON (*Chem. Centrbl.* [1895] 1, 676; *Chem. News* 71, 79. 91).

Aus Cleveït, einer Varietät des Uranpecherzes, wird nach HILLEBRAND (*Chem. Centrbl.* [1890] 2, 968 u. [1892] 2, 751) beim Kochen mit Schwefelsäure ein Gas in Freiheit gesetzt, das dieser für Stickstoff ansah. RAMSAY untersuchte (*Chem. News* 71, 151) dieses Gas und fand, daß sein Spektrum größtenteils mit

demjenigen des Argons zusammenfällt. Außerdem enthielt es charakteristische Linien in der Nähe der D-Linie des Natriums, die identisch ist mit einer Linie, welche bisher nur im Sonnenspektrum beobachtet wurde und einem besonderen Elemente (Helium) zugeschrieben wird. Das Argonspektrum enthält aber außer den mit dem Spektrum des Gases aus Cleveit stimmenden Linien drei Linien in Violett, welche dort nicht vorkommen. Hieraus schließt RAMSAY, daß das aus der Atmosphäre gewonnene Argon aus zwei Elementen besteht, wovon dem einen die übereinstimmenden Linien der erwähnten Spektren zukommen. Das Spektrum des Gases aus Cleveit ist von CROOKES (*Chem. News* 71, 151) genauer ermittelt worden.

Atomgewicht und Stellung des Argons im periodischen System.

Die Annahme, daß Argon ein einatomiges Element ist, führt auf das Atomgewicht 40. Hiermit würde es in dem periodischen System eine Stelle zwischen Calcium und Skandium einnehmen, was weder mit dem Bau des periodischen Systems, noch mit den Eigenschaften des Argons in Übereinstimmung stünde. Ist Argon jedoch eine Mischung aus zwei Elementen, so könnten diese ihren Platz in der Gruppe VIII finden, das eine nach Chlor, das andere nach Brom. Nimmt man 37 (das annähernde Mittel der Atomgewichte des Chlor und Kaliums) als Atomgewicht des leichteren Elementes an, während 40 das gefundene Atomgewicht ist, und nimmt man ferner an, daß das zweite Element ein Atomgewicht zwischen dem des Broms = 80 und dem des Rubidiums = 85,5, nämlich 82, hat, so würde die Mischung „Argon“ aus 93,3% des leichteren und 6,7% des schwereren Elementes bestehen. Doch ist es unwahrscheinlich, daß ein so hoher Prozentsatz an schwererem Element in der Mischung der Entdeckung bei der Verflüssigung hätte entgehen können. (RAYLEIGH und RAMSAY l. c.; vgl. auch DEELEY, *Chem. News* 71, 75).

LECOQ DE BOISBAUDRAN bemerkt (*Compt. rend.* 120, 361) hingegen, daß das Argon vielleicht doch in eine Gruppe zu bringen sei, für welche bis jetzt noch kein Element entdeckt wäre, für die er aber nach seinen Untersuchungen über die Beziehungen der Atomgewichte Anhaltspunkte zu haben glaubt.

Die spektroskopischen Beziehungen des Argons zum Helium und zum Nordlicht.

Es ist oben schon erwähnt worden, daß RAMSAY (*Chem. News* 71, 151) in dem Gase, welches beim Lösen des Cleveits in Schwefelsäure entweicht, außer dem Argonspektrum ein zweites Spektrum nachgewiesen hat, dessen Linien mit denen des Heliums übereinstimmen, so daß Argon ein Bestandteil dieses Gases ist, andererseits enthält aber das atmosphärische Argon drei Linien im Violett, welche im Argon aus Cleveit fehlen, während die charakteristische Heliumlinie im Spektrum des atmosphärischen Argons nicht vorhanden ist.

Es besteht hiernach das atmosphärische Argon aus zwei Elementen, wovon das eine in Gemeinschaft mit Helium im Cleveit vorkommt, während außerdem letzteres nunmehr als drittes neues Element erscheint.

Während das Argon trotz der verhältnismäßig großen Menge, in welcher es in der Atmosphäre vorhanden ist, infolge seiner anscheinend absoluten chemischen Trägheit der Beobachtung bisher entging, kann nach BERTHELOT (*Compt.*

rend. 120, 662) die für sich so rätselhafte Erscheinung des Nordlichts auf den Gehalt der Atmosphäre an Argon zurückgeführt werden, indem man nämlich bei Gegenwart von Benzoldämpfen schon unter Atmosphärendruck mittels der stillen elektrischen Entladung Linien bekommt, welche einerseits teilweise mit dem Argonspektrum, andererseits mit den Hauptlinien des Nordlichtspektrums (RAYET, *Journ. de phys.* 1, 366) übereinstimmen. Eine Vergleichung dieser Linien seines unter Atmosphärendruck bei Gegenwart von Benzol erhaltenen Fluoreszenzspektrums durch genaue Messung mit den Spektren des Argons, des Nordlichts und des Heliums giebt BERTHELOT *Diese Zeitschr.* 9, 4.

Göttingen, den 27. April 1894.

RICHARD LORENZ und C. HOHMANN.
