Über den Nachweis von Argon in dem Gase einer Quelle in Perchtoldsdorf bei Wien

von

Dr. **Max Bamberger.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen
Hochschule in Wien.

(Mit 1 Tafel und 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1896.)

Ragsky hat bereits im Jahre 1853¹ das Gas einer Quelle in Perchtoldsdorf bei Wien, die sich knapp neben dem Damme der Dampf-Tramway, etwa zehn Minuten von der Haltestelle Rodaun befindet, untersucht und gefunden, dass dieses vornehmlich aus Stickstoff besteht.

Mit Rücksicht auf die Entdeckung des Argons wurde ich von Hofrath Prof. Bauer veranlasst, eine neue Untersuchung² des Gases vorzunehmen und überzeugte mich, dass in der Zusammensetzung desselben seit 1853 keine wesentliche Änderung eingetreten ist, wie aus nachfolgenden Daten hervorgeht:

	Analyse von Ragsky, 1853	Analyse von Bamberger, 1895	
Sauerstoff.....	3·0	3·5—	3·6 Vol.-Proc.
Kohlensäure	1·7	1·9—	1·8 »
Sumpfgas	1·5	—	»
Von Kupferchlorür- lösung absorbiert ...	—	1·0—	1·0 »
Stickstoff	93·8	93·6—	93·6 »
	100·0	100·0—	100·0 Vol.-Proc.

¹ Jahrbuch der k. k. geolog. Reichsanstalt, 1853, 4, 630. — Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie, V. Aufl., II. Abth., 6.

² Chemiker-Zeitung, 1895, 19, Nr. 63.

Zur Entscheidung der Frage, ob in dem Gase Argon vorhanden ist, wurde eine grössere Menge, circa 12 l, gesammelt und behufs weiterer Untersuchung zunächst durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet und, um es vom Sauerstoff und den Kohlenwasserstoffen zu befreien, durch eine glühende Verbrennungsröhre, die zur einen Hälfte mit blankem Kupferdrahtnetz, zur anderen mit Kupferoxyd gefüllt war, geleitet. Beim Verlassen dieses Rohres wurde das Gas behufs Absorption des gebildeten Wassers und der Kohlensäure durch zwei Natronkalk- und zwei Chlorcalciumröhren geführt und hierauf in einem Ehrenberg'schen¹ Gasometer über Quecksilber aufgefangen.

Zur Trennung des Stickstoffs vom eventuell vorhandenen Argon diente glühendes Magnesium, welches in einem in beiliegender Tafel, Fig. 1, gezeichneten Apparat, welcher der Hauptsache nach dem von Schlösing fils² angegebenen ähnlich ist, zur Anwendung gebracht wurde.

Dieser Apparat, der mittelst einer Quecksilberluftpumpe (die mit zwei Luftfängen *n*, *n* und einem Manometer *m* versehen ist) und vor Beginn der Operationen vollständig evacuirt wurde, besteht aus der Glocke *a*, in die das Gas aus dem Volumeter eintritt, aus der Birne *c*, die an das Rohr *b* angeschmolzen ist, aus den Trockenröhren *d*, die mit Phosphor-pentoxyd gefüllt waren, aus den Verbrennungsröhren *f*, *g*, *h*, von denen die beiden ersten, *f* und *g*, Magnesiumdraht, die letzte, *h*, aber neben solchen auch Kupferoxyd enthielt. Mittelst einer Trockenröhre *i* und des Rohres *k* wird die Rückleitung des Gases zur Pumpe besorgt, und behufs Verminderung der Spannung des Rohrsystems erscheint das Rohr *k* bei *l* mehrfach gebogen. In ähnlicher Weise waren auch andere Theile des Apparates mit einander verbunden, so z. B. das Trockensystem *d* mit der Verbrennungsröhre *f*.

Bei sämtlichen Verbindungsstellen wurden Quecksilber-verschlüsse³ von der bekannten Form, Fig. 2, angewendet. Zur

¹ Chemiker-Zeitung, 1887, 786.

² Compt. rend., 121, 525.

³ Sämtliche Glasbläserarbeiten wurden in ausgezeichneter Weise von C. Woytacek hergestellt.

Kuppelung der Verbrennungsröhren mit den übrigen Theilen des Apparates diente jedoch der in Fig. 3, gezeichnete Verschluss, der einfach ist, sich sehr gut bewährte und darin besteht, dass der die zwei Theile verbindende dicke Kautschukschlauch in mit Quecksilber gefüllte Röhren eingebettet wird, wie dies aus der Figur deutlich ersichtlich ist.

Die Birne *c*, Fig. 1, wurde zu dem Zwecke eingeschaltet, um bei dem stossweisen Eintreten des Gases unter die Glocke *a* das Hinüberschleudern von Quecksilber in die Verbrennungsröhren zu verhindern.

Es hat sich ferner sehr vortheilhaft gezeigt, mehrere, und zwar mindestens drei Verbrennungsröhren mit ziemlich viel, (etwa 100 g) Magnesium anzuwenden. Unter diesen Umständen dauerte es bloss sieben Stunden, bis der ganze Stickstoff absorhirt und durch längere Zeit ein constanter Druck am Manometer zu beobachten war, während ein zweiter Versuch mit einer einzigen, circa 30 g enthaltenden Röhre 17 Stunden währte.

Um die Verbrennungsröhren zu schonen, ist es nöthig, den Gasstrom anfangs sehr langsam eintreten zu lassen, damit die durch die Vereinigung des Stickstoffs mit dem Magnesium entstehende hohe Temperatur das Glas nicht erweicht. Die Verbrennungsröhren zeigten bei Beobachtung dieser Vorsichtsmassregel auch nach langem Erhitzen nicht die geringste Deformation, so dass Glasröhren überhaupt sehr gut in Anwendung gebracht werden können und die Verwendung eines Stahlrohres überflüssig wird.

Das aus dem Gasometer unter die Glocke *a* eintretende Gas wird nun durch das glühende Magnesium vom Stickstoff befreit und durch die Quecksilberluftpumpe in Circulation erhalten um am Schlusse der Operation in ein Endiometer abgesaugt zu werden, dessen Hahn mit einem Quecksilberverschluss versehen ist.

Es zeigte sich bei dem ersten Versuche, dass dem abgesaugten Gase eine grosse Quantität Wasserstoff beigemengt war, was auch Schlösing fils erwähnt.

Nachdem nun das ursprünglich eingeleitete Gas vollständig trocken war (das Quecksilber in dem Volumeter und

das zum Betrieb der Pumpe verwendete Quecksilber war behufs Trocknung vorher sehr hoch erhitzt worden), konnte der Wasserstoff nur aus dem Magnesium stammen, da ja dieses durch Destillation im Wasserstoffstrom gereinigt wird und bei dieser Operation nach Dumas¹ bedeutende Mengen dieses Gases aufgenommen werden.

Beim zweiten Versuche wurde, um diesem Übelstande zu begegnen, eine mit Phosphorpentoxyd gefüllte Trockenröhre *i* an das Ende der Verbrennungsröhre *h* eingeschaltet, um den Wasserstoff zu entfernen, der durch das in der letzten Verbrennungsröhre vorhandene Kupferoxyd verbrannt wurde. In diesem Falle war das abgesaugte Gas vollständig frei von Wasserstoff.

Die letzten Spuren des Stickstoffs wurden in der bekannten Weise durch circa 20 stündiges Durchschlagen des Funkens durch das Gemenge des Gases mit Sauerstoff bei Gegenwart von Alkali entfernt. Der überschüssige Sauerstoff wurde mit Phosphor weggenommen und hierauf das Gas mit Chlorcalcium getrocknet.

Bei den zwei ausgeführten Versuchen wurden für die vom Magnesium nicht aufgenommenen Gasmengen nachfolgende Zahlen gefunden:

	I.	II.
Volumen des ursprünglichen »Stickstoffs«,		
vor der Absorption durch Magnesium	1172 cm^3	1918 cm^3
Volumen des abgesaugten Gases (Wasserstoff, Spuren von Stickstoff, Argon) ..	95·6	28·2
Volumen des gereinigten trockenen Gases (Argon)	13·0	23·9
Hieraus berechnet sich:		
Volum-Procente des nicht absorbirten Gases (Argon), auf die ursprüngliche Menge Stickstoff bezogen	1·11	1·24
Volum-Procente auf das ursprüngliche Quellengas-Volum bezogen ²	1·04	1·16

¹ Compt. rend., 90, 1028; Ber. chem. Ges., 13, Ref. 1369.

² Sämmtliche Volumina sind auf 0° Temperatur und 760 *mm* Barometerstand bezogen.

Die spectral-analytische Untersuchung des vorhin erwähnten Gases wurde von den Herren Professor Eder und E. Valenta mittelst ihres Concavgitters vorgenommen. Das Resultat dieser Untersuchungen stellten mir die Genannten in folgendem Wortlaut zur Verfügung:

»Das von Herrn Dr. Bamberger aus den Gasen einer Quelle in Perchtoldsdorf abgeschiedene Gas, welches vermuthlich aus Argon bestand, wurde durch das glastechnische Institut von Goetze in Leipzig in Plücker'sche Röhren gefüllt, nachdem es mit Phosphorpentoxyd nochmals sorgfältig getrocknet worden war. Der Druck, bei welchem die Füllung der Plücker'schen Röhren erfolgte, war nach unseren Angaben $\approx 0.1, 1, 2, 2.5, 5$ und 10 mm ; die Röhren hatten eine für die Beobachtung der Capillare in Longitudinalrichtung geeignete Form«.

»Bei der Untersuchung des fraglichen Gases wurde nach jenen Grundsätzen vorgegangen, welche wir in unserer Abhandlung »Spectralanalytische Untersuchung des Argons«¹ zur Identificirung des Argons aufgestellt hatten.«

»Zunächst wurde der Flaschenfunke eines grossen Inductatoriums durch eine Röhre von 2 mm Druck geleitet. Es zeigte sich anfangs ein orangegelbes Glimmlicht, und die Capillare zeigte deutlich das Bandenspectrum des Stickstoffs, sowie Spuren von Quecksilberlinien. Nach einigen Minuten begann das Stickstoffspectrum zu verblassen und nach einigen Stunden waren nur Spuren desselben zu bemerken; auch die Hg-Linien verschwanden, die Capillare zeigte nunmehr die charakteristische Linie des ‚blauen‘ Argon-Spectrums im sichtbaren Theile des Spectrums in reinem Zustande. Beim Ausschalten der Flasche änderte sich die blaue Farbe der Capillare in die für das andere Argon-Spectrum eigenthümliche rothe, und im Spectroskope konnte der hiermit verbundene Linienwechsel beobachtet werden. Es wurde nun daran gegangen, sowohl das erste, als das zweite Spectrum mittelst des Concav-Gitterspectrographen zu photographiren, um die Argon-Linien sicher

¹ Denkschriften der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien. Math.-naturw. Classe, 1896 (mit zwei heliograph. Tafeln des Argon-Spectrums).

ausmessen zu können. Als zu diesem Zwecke der elektrische Strom verstärkt wurde, trat eine Änderung des Capillarlichtes ein, und das Verhalten der Argon-Röhren änderte sich auch in der Weise, dass beim Ausschalten der Leydenerflasche die Farbe der Capillare blau blieb und nicht mehr in die rothe überging. Dies Verhalten, welches mit dem Zurücktreten des Argon-Spectrums verbunden ist, beobachteten wir schon bei unseren früheren Untersuchungen, falls nicht ganz reines Argon vorliegt. Es waren nämlich die fremden Gase (N, H, Hg) von den Aluminium-Elektroden absorbiert, aber beim späteren stärkeren Erhitzen (Glühen) beim Eintritt starken Stromes wieder abgegeben. Erst wenn die elektrische Verdampfung der Elektroden und Ablagerung des Aluminiums an den benachbarten Röhrentheilen so bedeutend ist, dass in diesen Theilen die Absorption der fremden Gase allmählig erfolgt, so bleiben die Argon-Röhren constant, es tritt der Wechsel vom ‚blauen‘ in das ‚rothe‘ Spectrum regelmässig und dauernd auf und dann erst kann an die Feststellung des Argon-Spectrums mittelst des Spectrographen gegangen werden.«

»Auch bei den vorliegenden Röhren wurde dieser Vorgang eingehalten.«

»Nunmehr wurde die photographische Aufnahme des Argon-Spectrums vom Bezirk $\lambda = 4806$ bis $\lambda = 3307$ auf Bromsilbergelatinplatten vorgenommen, weil, wie wir (a. a. O.) nachgewiesen haben, dieser Bezirk besonders geeignet zur Identificirung des Argons ist. Es ergab sich nach einer zehn Minuten andauernden Belichtung (unter Anwendung eines Quarzcondensors mit gekreuzten Cylinderlinsen aus Bergkrystall) ein wohl definirtes Bild des Argon-Spectrums, welches mit einem von uns — gelegentlich unserer Untersuchungen über die verschiedenen Spectren des Argons — photographirten Spectrum von reinem, von Lord Rayleigh uns freundlichst übersendeten Argon verglichen wurde.«

»In ähnlicher Weise wurden mit den Röhren von 0.1, 1, 5, und 10 *mm* Druck Vorversuche gemacht, wobei sich jedoch die Schwierigkeit ergab, dass sich aus den Röhren von höherem Druck nur sehr langsam das Stickstoff-Spectrum durch das Hindurchschlagen des Funkens zurückdrängen liess. Aus

diesem Grunde wurde eine Reihe der definitiven Messungen an probeweise gewählten charakteristischen Linien an einem gut gereinigten 2 mm-Rohre vorgenommen, deren Resultate in nachfolgender Tabelle mitgetheilt sind.«

I. Wellenlängen des »rothen« (ersten) Argon-Spectrums, welche zur Identificirung des Argon an einigen charakteristischen Linien gemessen wurden.

$\lambda = 4628.60 \text{ \AA}$	$\lambda = \begin{cases} 4200.75 \text{ \AA} \\ 4198.40 \\ 4158.65 \\ 4104.10 \\ 3949.08 \\ 3947.75 \end{cases}$	$\lambda = 3850.70 \text{ \AA}$
4545.26		3834.83
4522.49		3729.52
4510.90		3606.67
4272.29		3588.63
4259.50		3491.71

II. Wellenlängen des »blauen« (zweiten) Argon-Spectrums, welche zur Identificirung des Argon an einigen charakteristischen Linien gemessen wurden.

$\lambda = 4806.17 \text{ \AA}$	$\lambda = \begin{cases} 4371.51 \text{ \AA} \\ 4370.92 \\ 4332.20 \\ 4331.31 \\ 4300.18 \\ 4277.65 \\ 4266.44 \\ 4158.65 \\ 4131.95 \\ 4104.10 \\ 4072.18 \\ 4013.97 \\ 3968.54 \\ 3868.68 \end{cases}$	$\lambda = 3850.70 \text{ \AA}$
4765.04		3781.07
4736.03		3729.52
4727.00		3622.31
4658.04		3588.63
4609.73		3546.03
4590.05		3545.78
4579.53		3491.71
4545.26		3476.96
4481.99		3388.65
4431.16		3351.10
4430.35		3307.37
4401.19		
4400.25		

»Hieraus geht hervor, dass eine vollkommene Übereinstimmung der in beiden Tabellen angeführten Linien des Dr. Bamberger'schen Argons mit dem von uns festgestellten Normalspectrum des Lord Rayleigh'schen Argons herrscht. Ausser den hier angeführten und genauer präcisirten Argon-Linien coincidirten auch die anderen Linien auf den photo-

graphischen Versuchsplatten beiderlei Spectren, und es waren in dem gereinigten Versuchsrohre keinerlei fremde Spectrallinien anderer Gase vorhanden.«

Bei Besichtigung des Inhaltes der Verbrennungsröhren zeigte es sich, dass ein grosser Theil des Magnesiums vollständig in Stickstoffmagnesium verwandelt war. Ausserdem war die innere Wandung der Glasröhre mit einer schwärzlichen Kruste umkleidet, die, in verdünnte Salzsäure geworfen, reichliche Mengen eines sich selbst entzündlichen Gases entwickelte, welches wohl aus dem in der Kruste enthaltenen Siliciummagnesium entstand.

Ferner fanden sich in den Verbrennungsröhren prachtvolle silberglänzende Krystalle,¹ manche von beträchtlicher Grösse, die sich nach der Analyse als fast reines Magnesium erwiesen.

0.1248 g dieses krystallisirten Magnesiums gaben 0.6182 g Magnesiumsulfat, entsprechend 99.03% Magnesiums.

Regierungsrath Prof. Ditscheiner theilt über das Resultat der vorgenommenen Messungen dieser Krystalle Folgendes mit:

»Die mir übergebenen Krystalle haben sich mit den von Decloiseaux gemessenen Magnesium-Krystallen als vollkommen übereinstimmend erwiesen. Das Krystallsystem ist das hexagonale. Beobachtet wurden: die Endfläche c , die Dihexaederflächen r , r' und das Prisma p .«

»Die Messungen ergaben folgende Resultate:

Beobachtet	Berechnet
$rc = 61^\circ 58'$	—
$rp = 28 \quad 8$	$28^\circ 2'$
$rr' = 52 \quad 24$	$52 \quad 22$
$rr = 99 \quad 36$	$99 \quad 42.$ «

¹ Burton und Vorce hatten übrigens gelegentlich der Reinigung von Magnesium behufs Atomgewichtsbestimmung eine ähnliche Beobachtung gemacht (Ber. chem. Ges., 23, Ref. 430).

Zum Schlusse erübrigt mir noch die angenehme Pflicht, Herrn Regierungsrath Ditscheiner, sowie den Herren Regierungsrath Eder und Prof. Valenta für ihre freundlichen Beiträge den wärmsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn A. Landsiedl, der mich bei dieser Arbeit auf das werthtätigste unterstützte, fühle ich mich zu Danke verpflichtet.

M.Bamberger : Argon in einer Quelle in Perchtoldsdorf.

Autor del.

Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien.