

Über den Gehalt der Luft an Krypton und Xenon.

Von EUGEN RABINOWITSCH, Berlin.

(Eingeg. 27. April 1926.)

Die Kenntnis des genauen Gehalts der Luft an den seltenen Edelgasen Krypton und Xenon ist nicht nur von großem theoretischen Interesse — z. B. für die Frage nach der Verteilung der Elemente zwischen den Himmelskörpern¹⁾ — sondern hat auch eine praktische Bedeutung. Neuerdings mehren sich die Versuche, die technische Luftfraktionierung auch auf diese Gase auszudehnen, um sie — wie es beim Helium und Neon schon seit 1908 gelungen ist — als Nebenprodukte bei der Sauerstoffdarstellung gewinnen zu können. Für die Ausarbeitung eines technischen Verfahrens zur Darstellung von Krypton und Xenon ist es nun von großer Bedeutung, daß ihr Gehalt in der Luft in Wirklichkeit viel größer ist, als er bis jetzt fast allgemein angenommen wurde.

In allen Lehr- und Handbüchern — auch in den allerneusten²⁾ — werden für die Konzentration des Kryptons und Xenons in der Luft folgende Zahlen angegeben:

Krypton: $5 \cdot 10^{-6}$ Vol.-% (1)

Xenon: $6 \cdot 10^{-7}$ Vol.-%

Diese Daten stammen aus einer im Jahre 1903 ausgeführten Untersuchung Ramsays³⁾. Ramsay ließ 191,1 kg Luft durch eine Hampson'sche Luftverflüssigungsanlage hindurchstreichen; dabei wurden 11,3 kg, also nur etwa 6%, verflüssigt. Diese flüssige Luft kochte Ramsay bei 250 mm Druck „möglichst ruhig“ auf 200 ccm ein, ließ den Rest verdampfen, beseitigte den Sauerstoff und Stickstoff und fraktionierte das verbleibende Rohargon, bis er eine spektral reine Xenonfraktion und zwei kryptonhaltige Fraktionen bekam, deren Kryptongehalt durch eine Dichtemessung ermittelt wurde. Die so gewonnenen Mengen von seltenen Gasen betrugen 7,5 ccm Krypton und 0,87 ccm Xenon. Ramsay nahm nun an, daß es ihm gelungen war, auf diese Weise alles Krypton und Xenon aus der durch die Verflüssigungsapparatur hindurchgeschickten Luftmenge (191,1 kg) zu isolieren. Dieses schließt die Behauptung ein: erstens, daß bei der Verflüssigung von 6% Luft Krypton und Xenon quantitativ ins Kondensat übergehen; zweitens, daß beim Eindampfen von 11,3 l flüssiger Luft auf 200 ccm keine (oder, wie Ramsay annahm, nur verhältnismäßig geringe) Mengen Krypton und Xenon verdampfen und, drittens, daß bei der darauffolgenden ziemlich langwierigen Fraktionierung des Rohargons ebenfalls keine bedeutenden Mengen Krypton und Xenon verlorengehen. Alle diese Annahmen sind unbewiesen und wenig wahrscheinlich, und nur mit ihrer Hilfe konnten die ein-gangs angeführten Konzentrationen des Kryptons und Xenons berechnet werden⁴⁾.

¹⁾ Siehe z. B. F. W. Aston, Nature 114, 786 [1925].

²⁾ Siehe z. B. Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, Bd. I: „Die Edelgase“, 1926; S. 9 und 169; die Zahlen Mourreus werden in dieser äußerst sorgfältigen Zusammenstellung überhaupt nicht erwähnt, und der Befund der Société d'éclairage et d'applications électriques nur in einer Fußnote auf S. 170 mitgeteilt; vgl. auch Anm. 4.

³⁾ W. Ramsay, Proc. Roy. Soc. 71, 421 [1903]; Z. phys. Ch. 44, 74 [1903].

⁴⁾ In einer späteren Veröffentlichung hat Ramsay (Proc.

Wie leicht bei einer solchen Fraktionierung Verluste an Krypton und Xenon eintreten, zeigen die Ergebnisse anderer, meist ebenfalls von Ramsay und seinen Mitarbeitern angestellter Versuche zur Reindarstellung des Kryptons und Xenons. Aus ihren ersten, 1899 ausgeführten Versuchen dieser Art, bei denen 12 ccm Krypton und 3 ccm Xenon dargestellt wurden, glaubten Ramsay und Travers⁵⁾ auf einen Gehalt der Luft von etwa

$$\begin{aligned} 1 \cdot 10^{-4} \% \text{ Krypton} \\ 5 \cdot 10^{-8} \% \text{ Xenon} \end{aligned} \quad (2)$$

schließen zu dürfen. Dann kam 1903 die oben erwähnte Untersuchung Ramsays, welche für Krypton eine zwanzigmal, für Xenon eine achtmal kleinere Zahl lieferte.

Bei allen späteren Reindarstellungen des Kryptons und Xenons wurde auch eine solche Ausbeute bei weitem nicht erreicht; so erhielt Moore⁶⁾ aus Resten von 100 t Luft nur 220 ccm Xenon, v. Antropoff⁷⁾ aus Resten von 15 t Luft 120 ccm Krypton und 50 ccm Xenon, Aston⁸⁾ aus Resten von etwa 440 t Luft nur 130 ccm Krypton und 575 ccm Xenon. Man berechnet leicht, daß selbst unter der Annahme der Ramsay'schen Werte (1) die Ausbeute an Krypton, z. B. bei Aston nur etwa 1% der theoretischen betrug. Es liegt gar kein Grund vor zur Behauptung, daß Verluste von ähnlicher Größenordnung bei der Bestimmung Ramsays unmöglich gewesen wären.

Eine ganz anders geartete Methode zur Bestimmung des Kryptons und Xenons in Gasgemischen haben Mourre und Lepape⁹⁾ ausgearbeitet. Sie beruht auf dem Vergleich der Intensität bestimmter Spektrallinien des Kryptons und Xenons in natürlichen Gasgemischen mit ihrer Intensität in künstlichen Argon-Krypton und Argon-Xenongemischen bekannter Zusammensetzung. Da die Krypton- und Xenonlinien im Rohargon unsichtbar sind,

Roy. Soc. 80, 599 [1908]) die früher angegebenen Werte korrigiert und durch neue, nämlich

0,028% Krypton und 0,005% Xenon (5) ersetzt. Beim aufmerksamen Lesen sieht man aber, daß sich die Korrektur gar nicht auf die Prozentgehalte, sondern auf die absoluten Gewichte des dargestellten Kryptons und Xenons bezieht, welche in der ersten Arbeit tatsächlich um eine Zehnerpotenz zu niedrig angegeben wurden. Trotz dieses Fehlers hat die Berechnung der Prozentgehalte in der ersten Arbeit merkwürdigerweise korrekte Resultate gegeben, wie dieses schon von vielen Seiten erkannt worden ist (s. z. B. Aston, Proc. Roy. Soc. 103, 462 [1923]). Nichtsdestoweniger wurden, wie Aston bemerkt, die unglaublich hohen Zahlen (5) von vielen Handbüchern übernommen. Ich habe diese vollkommen falschen Zahlen z. B. im bekannten Nachschlagebuch von Clarke, The Data of Geochemistry, Bull. of the U. S. Geol. Survey, No. 635, Washington 1920, gefunden.

⁵⁾ Siehe z. B. M. W. Travers, Experimentelle Untersuchungen von Gasen, Braunschweig 1905, S. 116. Hier werden übrigens die alten Zahlen mit den neuen durcheinander benutzt, so daß z. B. auf S. 234 ein Satz vorkommt („Bei den günstigsten Umständen könnte man aus 1 l flüssiger Luft etwa 0,1 bis 0,2 ccm Xenon darstellen; dieses käme in der Luft in einer Menge von 1 Vol.-Teil in 170 Millionen vor“), dessen beide Hälften miteinander kaum vereinbar sind.

⁶⁾ R. B. Moore, Proc. Roy. Soc. 81, 195 [1908].

⁷⁾ A. v. Antropoff, Z. Elektroch. 25, 269 [1919].

⁸⁾ F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. 103, 462 [1923].

⁹⁾ Ch. Mourre und A. Lepape, C. r. 152, 691 [1911]; C. r. 153, 740 [1911]; C. r. 174, 908 [1922]; s. a. J. de ch. Ph. 11, 63 [1913].

so werden die beiden zu vergleichenden Gasgemische durch Fraktionierung über Holzkohle auf genau dieselbe Weise an Krypton und Xenon angereichert, und dann erst spektral untersucht. In einem Vortrag von Mourre¹⁰⁾ vor der Londoner Chemischen Gesellschaft findet sich eine Zusammenstellung der Konzentrationen der Edelgase in der Luft, welche für Krypton und Xenon folgende Zahlen enthält:

$$\begin{aligned} 1 \cdot 10^{-4} \text{ Vol.-%} \text{ Krypton und} \\ 1 \cdot 10^{-5} \text{ Vol.-%} \text{ Xenon.} \end{aligned} \quad (3)$$

Die Messungen von Mourre und Lepape, welche diesen Zahlen zugrunde liegen, sind bis jetzt unveröffentlicht geblieben. Es ist aber wohl sicher, daß sie sich der oben erwähnten spektroskopischen Methode bedient haben.

Auch in einem Patent der Société d'éclairage et d'applications électriques¹¹⁾, welches sich mit der Darstellung von Krypton und Xenon mit Hilfe von Adsorptionskohle beschäftigt, findet sich die Angabe, daß der Gehalt der Luft an diesen Gasen etwa zwanzigmal höher ist, als ihn Ramsay angegeben hatte. Daher schlägt die Patentschrift vor, nicht nur die Reste von der Verdampfung des flüssigen Sauerstoffs, sondern auch die verdampften Anteile auf Krypton und Xenon zu verarbeiten.

Nach allem Gesagten kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, daß die Zahlen (1) von Ramsay falsch sind, und aus der Literatur verschwinden müssen. Bis keine genaueren direkten Messungen vorliegen, wird man die Zahlen (3) von Mourre als zu mindestens der Größenordnung nach richtig annehmen müssen¹²⁾. Der Unterschied im Gehalt der Luft an Helium und Neon einerseits und an Krypton und Xenon anderseits ist also nicht so groß, wie man früher annahm; denn die zur Zeit wahrscheinlichsten Werte (s. Mourre, l. c.) sind:

$$\begin{aligned} 0,0018 \% \text{ Neon,} \\ 0,0005 \% \text{ Helium,} \\ 0,0001 \% \text{ Krypton,} \\ 0,00001 \% \text{ Xenon,} \end{aligned} \quad (4)$$

so daß die Luft nur etwa fünfmal mehr Helium enthält als Krypton.

Wir haben oben drei mögliche Verlustquellen bei der üblichen Darstellungsmethode des Kryptons und Xenons erwähnt. Praktisch spielen wahrscheinlich die beiden ersten Ursachen eine ausschlaggebende Rolle. Reines Krypton hat, nach einer Extrapolation von Ramsay (l. c.), sogar bei -195° noch einen Dampfdruck von 2,8 mm, reines Xenon einen solchen von 0,02 mm. Diese Drucke sind viel höher, als die Partialdrucke des Kryptons und Xenons in der Luft; die Mitverflüssigung von Krypton und Xenon bei der Darstellung des flüssigen Sauerstoffs beruht also nur auf ihrer Löslichkeit im letzteren. Von dieser Löslichkeit wissen wir nichts Genaueres; allerdings können wir mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit annehmen, daß die Verteilung des Kryptons und Xenons zwischen der Gasphase und dem flüssigen Sauerstoff im Gleichgewicht so sei, daß praktisch alles Krypton und Xenon sich in der flüssigen

¹⁰⁾ Ch. Mourre, J. chem. Soc. 123, 1305 [1923].

¹¹⁾ Soc. anon. d'éclairage et d'applications électriques, D. R. P. 415 305 (1924); zitiert nach Gmelins Handbuch, Bd. I: „Edelgase“, S. 170 Fußnote.

¹²⁾ Anm. bei der Korrektur: Herr Mourre hat die Liebenswürdigkeit gehabt — für die ich ihm auch an dieser Stelle bestens danken möchte — auf eine briefliche Anfrage die Richtigkeit der von ihm 1922 angegebenen Werte zu bestätigen, und eine baldige Veröffentlichung der Einzelheiten der Bestimmung in Aussicht zu stellen.

Phase befindet. Es scheint mir aber sehr fraglich, ob bei dem stürmischen Luftverflüssigungsvorgang, bei welchem nur 6% der hindurchströmenden Luft verflüssigt werden, ein solches Gleichgewicht sich tatsächlich einstellen kann. Es ist von Interesse, festzustellen, daß die Zahlen (1) von Ramsay mit denjenigen (3) von Mourre ganz gut versöhnt werden können, wenn man die Annahme macht, die von Ramsay dargestellte Krypton- und Xenonmenge entspreche nicht der Gesamtmenge Luft, sondern nur ihrem tatsächlich verflüssigten Anteil.

Was die Verluste beim Eindampfen des Sauerstoffs betrifft, so hat v. Antropoff (l. c.) eine Rechnung angestellt, nach welcher z. B. beim Eindampfen von 1000 l flüssigem Sauerstoff, welche 1000 l Krypton- oder Xenongas gelöst enthalten, bis auf 1 l nur 15% Krypton oder 1,6% Xenon verlorengehen können. Aus den Ergebnissen von Aston (l. c.) sowie der Société d'éclairage et d'applications électriques (l. c.) scheint aber zu folgen, daß praktisch auch bei dieser Operation außerordentlich hohe Verluste an Krypton und Xenon eintreten.

Zusammenfassend, kann man also sagen:

1. Die Luft enthält wahrscheinlich:

$$\begin{aligned} 0,0001 \% \text{ Krypton und} \\ 0,00001 \% \text{ Xenon} \end{aligned} \quad \text{und}$$

2. Die bis jetzt zur Darstellung des Kryptons und Xenons ausschließlich angewandte Fraktionierungsmethode führt zu Verlusten von mindestens 90%, beim Krypton sogar manchmal von 99% des in der verarbeiteten Luftmenge vorhandenen Gases. [A. 92.]

Über Sorptionserscheinungen und den Übergang von Sorptionsverbindungen in chemische Verbindungen..

Von E. WEDEKIND, Hann.-Minden.

Chemisches Institut der Forstlichen Hochschule.

Nach einem im Bezirksverein Sachsen und Anhalt im Chem. Institut der Universität Halle gehaltenen Vortrage¹⁾.

(Eingeg. 16. April 1926.)

Die Anreicherung eines Stoffes an irgend einer Oberfläche oder Grenzfläche zwischen verschiedenen Aggregatzuständen faßt man unter dem Namen Adsorption²⁾ zusammen. Eine der ältesten und bekanntesten Erscheinungen auf dem Adsorptionsgebiete ist die Adsorption von Gasen an festen Stoffen, besonders an Kohle, deren Adsorptionsvermögen von keinem andern Stoffe übertroffen wird und deswegen auch eine erhebliche praktische Bedeutung erlangt hat. Es stellt sich allgemein ein bestimmtes Adsorptionsgleichgewicht ein, indem das Adsorbens (auch Substrat genannt) pro Gramm bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck (Konzentration) eine bestimmte Menge Adsorptiv (Adsorbendum) aufnimmt. Der Verlauf einer Adsorption wird sehr anschaulich durch ein Diagramm dargestellt, wenn man in einem Koordinatensystem die vom Adsorbens absorbierten Mengen des Adsorptivs (die y-Werte) auf der Ordinate abträgt und ebenso die Konzentrationen des Adsorptivs (die x-Werte) auf der Abszisse. Verbindet man die erhaltenen Schnittpunkte, so erhält

¹⁾ Vgl. Z. ang. Ch. 38, 1711 [1925].

²⁾ Unter Adsorption, ein Name, der von van Beemelen herrührt, versteht man hingegen die Aufnahme eines Gases durch die ganze Masse, z. B. bei der Adsorption von Halogen-Wasserstoff durch Wasser, also überall, wo es sich — unabhängig von der Natur des betreffenden Vorganges — nicht um eine Verdichtung an einer Oberfläche handelt.