

## Projekt 2.7 Lord Rayleighs bestemmelse af densiteten for kvælstof og opdagelsen af argon

---

### Uddrag af artikel af Lord Rayleigh (1842-1919, born John William Strutt)

#### Density of Nitrogen

Nature **46**, 512 (1892)

*"I am much puzzled by some recent results as to the density of nitrogen, and shall be obliged if any of your chemical readers can offer suggestions as to the cause. According to two methods of preparation I obtain quite distinct values. The relative difference, amounting to about 1/1000 part, is small in itself, but it lies entirely outside the errors of experiment, and can only be attributed to a variation in the character of the gas.*

*In the first method the oxygen of atmospheric air is removed in the ordinary way by metallic copper, itself reduced by hydrogen from the oxide. The air, freed from CO<sub>2</sub> by [potash](#), gives up its oxygen to copper heated in hard glass over a large Bunsen, and then passes over about a foot of red-hot copper in a furnace. This tube was used merely as an indicator, and the copper in it remained bright throughout. The gas then passed through a wash-bottle containing sulphuric acid, thence again through the furnace over copper oxide, and finally over sulphuric acid, potash and phosphoric anhydride.*

*In the second method of preparation, suggested to me by Prof. Ramsay, everything remained unchanged, except that the first tube of hot copper was replaced by a wash-bottle containing liquid ammonia, through which air was allowed to bubble. The ammonia method is very convenient, but the nitrogen obtained by means of it was 1/1000 part lighter than the nitrogen of the first method. The question is, to what is the discrepancy due?*

*The first nitrogen would be too heavy, if it contained residual oxygen. But on this hypothesis, something like 1 per cent. would be required. I could detect none whatever by means of alkaline pyrogallate. It may be remarked that the density of the nitrogen agrees closely with that recently obtained by Leduc using the same method of preparation.*

*On the other hand, can the ammonia-made nitrogen be too light from the presence of impurity? There are not many gases lighter than nitrogen, and the absence of hydrogen, ammonia, and water seems to be fully secured. On the whole it seemed the more probable supposition that the impurity was hydrogen, which in this degree of dilution escaped the action of the copper oxide. But a special experiment seems to preclude this explanation.*

*Into nitrogen prepared by the first method, but before its passage into the furnace tubes, one or two thousandths by volumes of hydrogen were introduced. To effect this in a uniform manner the gas was made to bubble through a small hydrogen generator, which would be set in action under its own electro-motive force by closing an external contact. The rate of hydrogen production was determined by a suitable galvanometer enclosed in the circuit. But the introduction of hydrogen had not the smallest effect upon the density, showing that the copper oxide was capable of performing the part desired of it.*

*Is it possible that the difference is independent of impurity, the nitrogen itself being to some extent in a different (dissociated) state?*

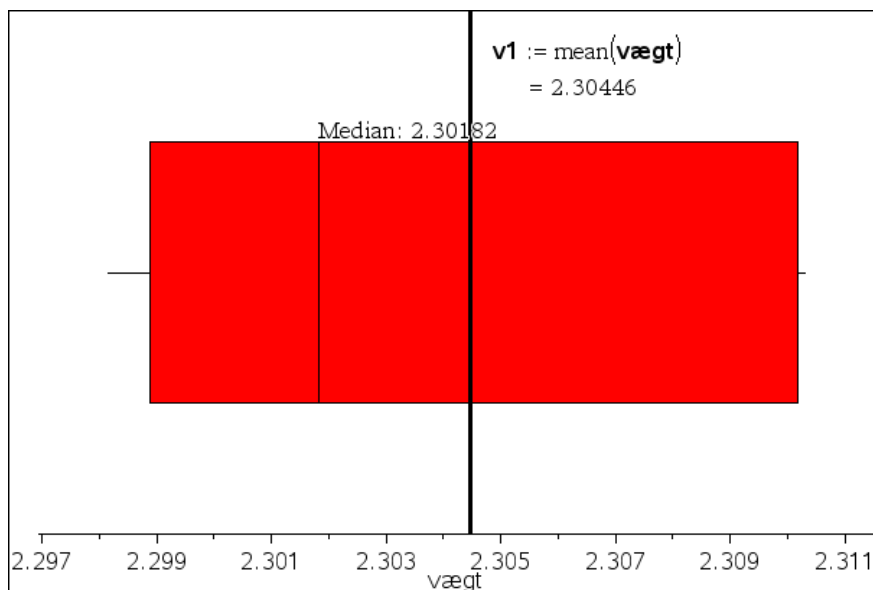
*I ought to have mentioned that during the fillings of the globe, the rate of passage of gas was very uniform, and about 2/3 litre per hour."*

## Rayleigh og densiteten for kvælstof

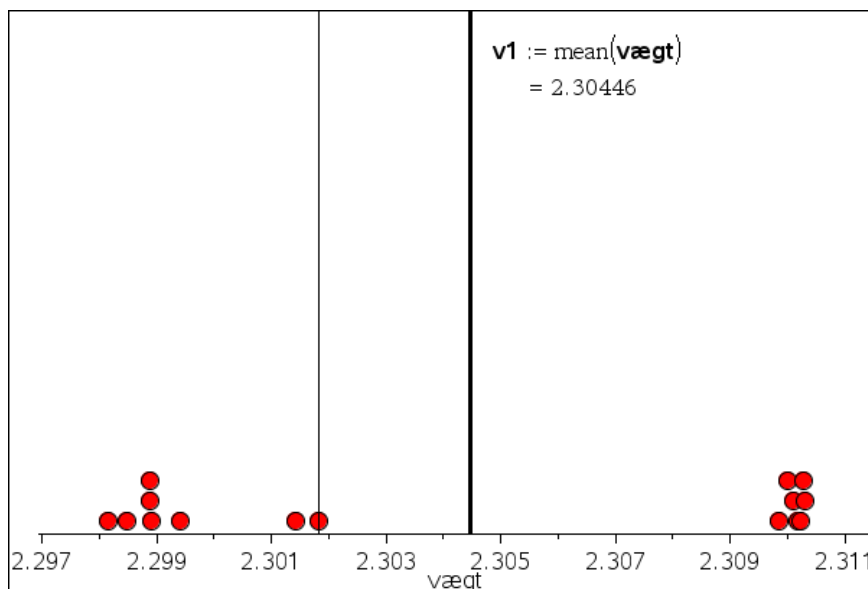
Som et typisk eksempel på en opdagelsesrejse i et datasæt vil vi se på et berømt historisk eksempel (<http://web.lemoyne.edu/~GIUNTA/RAYLEIGH.HTML>): Rayleighs undersøgelse af densiteten for kvælstof N<sub>2</sub>, som udgør den vigtigste komponent i atmosfærisk luft. Den næst vigtigste er ilt O<sub>2</sub>. Ved at fjerne ilt fra atmosfærisk tør luft kunne han isolere kvælstoffet. Tilsvarende kunne han frembringe rent kvælstof ved at nedbryde forskellige simple kemiske forbindelser. Derved fandt han frem til følgende eksperimentelle data, der kan hentes som excelfil [her](#)

	A dato	B kilde	C metode	D vægt
♦				
1	29-nov-93	Nitrogenoxid	Varmt jern	2.30143
2	05-dec-93	Nitrogenoxid	Varmt jern	2.29816
3	06-dec-93	Nitrogenoxid	Varmt jern	2.30182
4	08-dec-93	Nitrogenoxid	Varmt jern	2.2989
5	12-dec-93	Atmosfærisk luft	Varmt jern	2.31017
6	14-dec-93	Atmosfærisk luft	Varmt jern	2.30986
7	19-dec-93	Atmosfærisk luft	Varmt jern	2.3101
8	22-dec-93	Atmosfærisk luft	Varmt jern	2.31001
9	26-dec-93	Dinitrogenoxid	Varmt jern	2.29889
10	28-dec-93	Dinitrogenoxid	Varmt jern	2.2994
11	09-jan-94	Ammoniumnitrogendioxid	Varmt jern	2.29849
12	13-jan-94	Ammoniumnitrogendioxid	Varmt jern	2.29889
13	27-jan-94	Atmosfærisk luft	Jernhydrat	2.31024
14	30-jan-94	Atmosfærisk luft	Jernhydrat	2.3103
15	01-feb-94	Atmosfærisk luft	Jernhydrat	2.31028

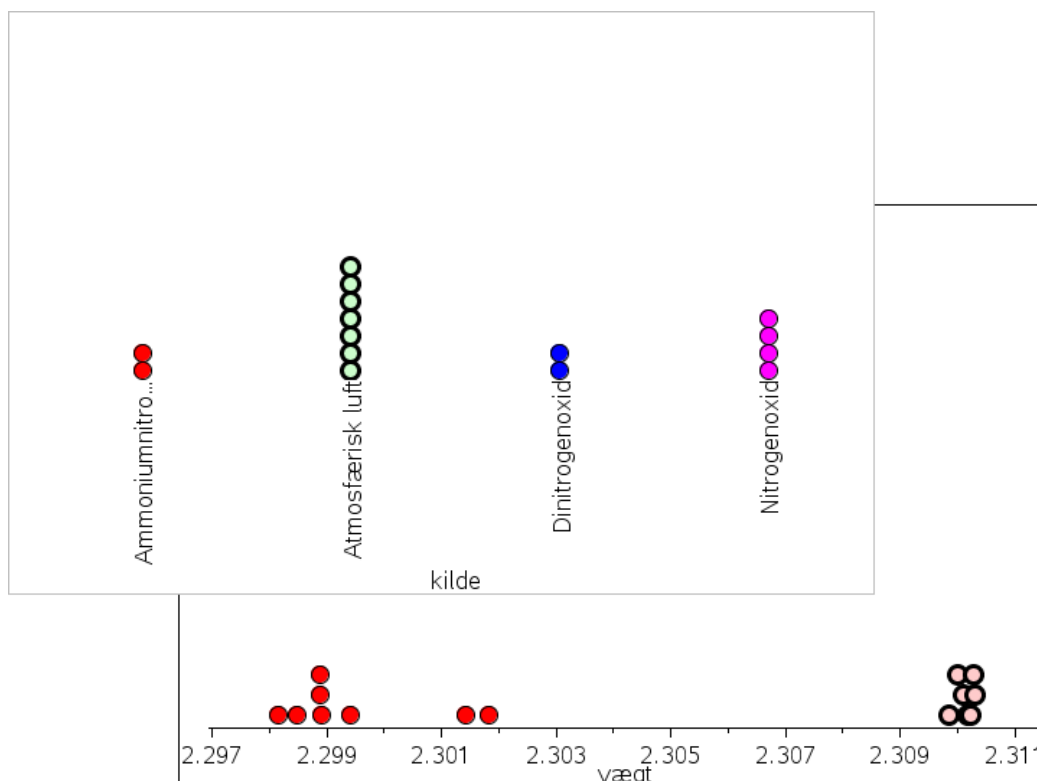
For at danne sig et indtryk af fordelingen for de målte vægte afbildes de i et prikdiagram henholdsvis et boksplot.



Prøver vi først at se på boksplottet er boksen usædvanlig bred i forhold til de to haler. Samtidigt er fordelingen tydeligt højreskæv, idet den højre del af boksen er meget større end den venstre del; dette bekræftes yderligere af at middelværdien ligger langt inde i den højre del. Men der ud over er det svært at se på boksplottet, hvad det egentlig er, der gør fordelingen så usædvanlig. Kigger vi derimod på prikplottet falder det tydeligt i øjnene at fordelingen er skilt ad i to (måske endda tre) klumper: En snæver klump yderst til højre omkring massen 2.310g og en tilsvarende bredere klump til venstre omkring 2.299g (og måske er der endda tegn på en tredje klump omkring 2.3015g).

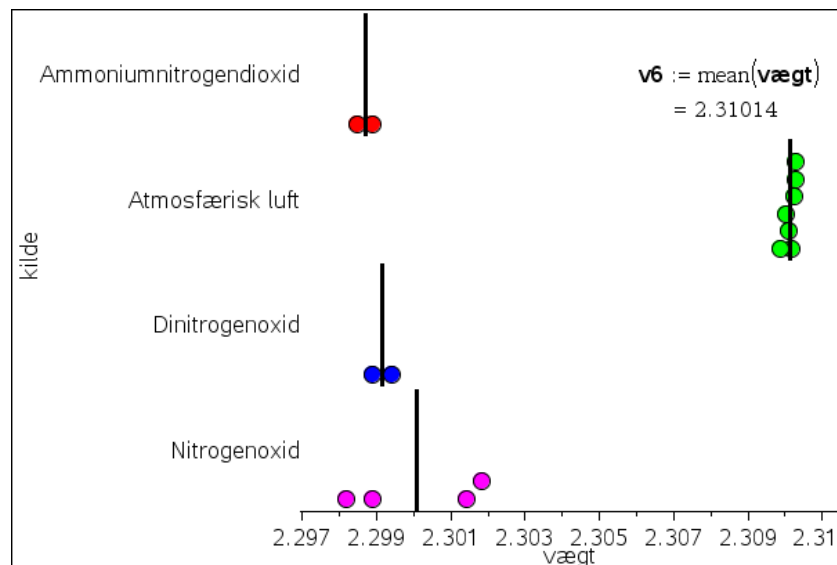


Hvad kan nu være årsagen til denne opsplitning af datasættet? Opretter vi et prikdiagram for listen kilde og markerer vi efterfølgende den snævre klump omkring 2.310g i prikdiagrammet for vægt ses det tydeligt i kilde-diagrammet, at den er koblet til de målinger, der stammer fra atmosfærisk luft.



Projekter: Kapitel 2. Projekt 2.7 Lord Rayleighs bestemmelse af densiteten for kvælstof og opdagelsen af argon

Der er altså tydeligvis en skjult variabel, der giver anledning til en systematisk forskel på den kvælstof, der isoleres fra den atmosfæriske luft og den kvælstof, der isoleres fra forskellige kemiske forbindelser. Det samme kan ses tydeligt på grafen, hvis vi benytter variabelen kilde til at splitte prikplottet:



I virkeligheden er der altså tale om en sammenblanding af to adskilte datasæt. Det kan vi se endnu tydeligere, hvis vi indfører en sammensat variabel, Oprindelse, der skelner mellem de målinger, der stammer fra kemiske forbindelser og de målinger, der stammer fra atmosfærisk luft. Vi indskriver derfor den følgende celleformel:

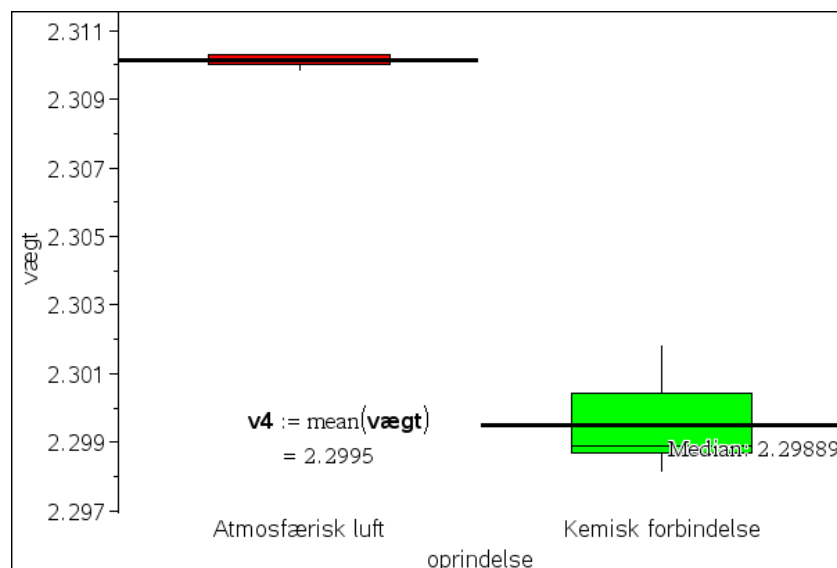
```

E1 = ("Atmosfærisk luft", b1="Atmosfærisk luft"
      "Kemisk forbindelse", else
  
```

hvor skabelonen hentes i skabelonpaletten i det venstre sidepanel.

Ved at indføre Oprindelse som uafhængig variabel og Vægt som afhængig får vi netop tydeligt adskilt de to grupper af data:

	A dato	B kilde	C metode	D vægt	E oprindelse
1	29-nov-93	Nitrogenoxid	Varmt jern	2.30143	Kemisk forbindelse
2	05-dec-93	Nitrogenoxid	Varmt jern	2.29816	Kemisk forbindelse
3	06-dec-93	Nitrogenoxid	Varmt jern	2.30182	Kemisk forbindelse
4	08-dec-93	Nitrogenoxid	Varmt jern	2.2989	Kemisk forbindelse
5	12-dec-93	Atmosfærisk luft	Varmt jern	2.31017	Atmosfærisk luft
6	14-dec-93	Atmosfærisk luft	Varmt jern	2.30986	Atmosfærisk luft
7	19-dec-93	Atmosfærisk luft	Varmt jern	2.3101	Atmosfærisk luft
8	22-dec-93	Atmosfærisk luft	Varmt jern	2.31001	Atmosfærisk luft
9	26-dec-93	Dinitrogenoxid	Varmt jern	2.29889	Kemisk forbindelse
10	28-dec-93	Dinitrogenoxid	Varmt jern	2.2994	Kemisk forbindelse
11	09-jan-94	Ammoniumnitrogendioxid	Varmt jern	2.29849	Kemisk forbindelse
12	13-jan-94	Ammoniumnitrogendioxid	Varmt jern	2.29889	Kemisk forbindelse
13	27-jan-94	Atmosfærisk luft	Jernhydrat	2.31024	Atmosfærisk luft
14	30-jan-94	Atmosfærisk luft	Jernhydrat	2.3103	Atmosfærisk luft
15	01-feb-94	Atmosfærisk luft	Jernhydrat	2.31028	Atmosfærisk luft



Tilbage stod så bare at identificere den sande natur af den skjulte variabel: *Hvorfor adskilte den kvælstof, der blev udskilt af atmosfærisk luft sig fra den kvælstof, der blev isoleret fra en kemisk forbindelse?*

Rayleigh gættede på at den atmosfæriske luft måske indeholdt et ukendt stof, der forstyrrede målingerne. I så fald repræsenterer målingerne fra de kemiske forbindelser den rene kvælstof, mens målingerne fra den atmosfæriske luft er 'forurenede' af det skjulte stof. Hvis dette skjulte stof havde en højere densitet end kvælstof, ville det netop kunne trække målingerne en anelse i vejret, så de kom til at ligge på et højere niveau.

Rayleigh gik på jagt efter det ukendte stof, hvorved han netop opdagede den første ædelgas, argon, hvilket udløste en nobelpris.

Bemærk i øvrigt hvordan hans opdagelse kun kunne lade sig gøre, fordi han dels målte meget præcist, dels benyttede flere af hinanden uafhængige metoder til fremstillingen af kvælstof.