

Die Oxydation der Base geschah durch die berechnete Menge Permanganat in 5-procentiger Lösung auf dem Wasserbad und lieferte, in bekannter Weise verarbeitet, reine Isonicotinsäure, die bei  $299.5^{\circ}$  schmolz. Die Analyse stimmte zur Formel  $C_6H_5NO_2$ .

Ber. C 58.53, H 4.07.

Gef. » 58.56, » 4.47.

Sehr charakteristisch für die Isonicotinsäure ist die Eigenschaft, beim Erhitzen in offenen Röhren nur theilweise unzersetzt zu sublimiren, dabei aber gleichzeitig sich in Pyridin und Kohlensäure zu spalten.

Aus diesen Resultaten glaube ich schliessen zu sollen, dass die Reactionsproducte nicht direct aus Pyridin und Aethylenjodür entstehen, sondern dass die bei der Zersetzung des letzteren entstehende Jodwasserstoffsäure aus dem zugesetzten Alkohol Jodäthyl bildet, welches auf das Pyridin in bekannter Weise reagirt.

Meinem Assistenten Dr. Rosenzweig, der mich bei dieser Untersuchung bestens unterstützte, sage ich freundlichen Dank.

## 7. A. Ladenburg und C. Krügel: Ueber die specifischen Gewichte der flüssigen Luft und einiger anderer, flüssiger Gase.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.]

(Eingegangen am 31. December.)

Bei der grossen Verbreitung, welche die flüssige Luft neuerdings findet, schien es uns interessant, ihre chemische Zusammensetzung und ihr specifisches Gewicht zu bestimmen.

Schon früher sind einige Bestimmungen von Dichtigkeiten verflüssigter Gase ausgeführt worden. So haben Cailletet und Mathias<sup>1)</sup> die specifischen Gewichte von Kohlensäure, Aethylen, Stickoxydul und Schwefeldioxyd bestimmt, indem sie das Princip der communicirenden Röhren anwandten, während Wroblewski<sup>2)</sup> und Olszewsky<sup>3)</sup> die Dichtigkeiten des flüssigen Sauerstoffs und Stickstoffs feststellten, indem sie Kugeln von bestimmtem Volum mit dem verflüssigten Gase füllten und dieses dann verdunsten liessen; durch Bestimmung des Volums des Gases bei bestimmter Temperatur und Druck liess sich dann das Gewicht berechnen.

<sup>1)</sup> Journ. de Phys. (2) 5, 549.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 98, 982.

<sup>3)</sup> Wiedemann's Beibl. 10, 686.

Wir haben uns einer anderen und, wie wir glauben, einfacheren Methode bedient, indem wir Glasstäbe, deren specifisches Gewicht durch Wägung in Luft und in Wasser von 4° bestimmt war, in der flüssigen Luft wogen und die Gewichtsabnahme darin feststellten, wobei wir eine Mohr'sche Wage benutzten.

Die Correctur für den luftleeren Raum wurde nicht ausgeführt, da der Fehler zu gering ist, aber auch die Correctur für die Ausdehnung des Glases wurde nicht angebracht, da die Angaben über den Ausdehnungscoëfficienten des Glases bei niederen Temperaturen zu unbestimmt sind. Verwendet man die besten vorliegenden Angaben in dieser Hinsicht, so kommt man auf eine Correctur von 0.005 etwa, die dem specifischen Gewicht hinzuzufügen wäre.

Da die Luft bekanntlich kein chemisches Individuum ist, so haben die specifischen Gewichtsbestimmungen erst dadurch einen Werth erhalten, dass gleichzeitig die Zusammensetzung der Luft, d. h. der Sauerstoffgehalt, gasanalytisch bestimmt wurde. Dazu wurde eine von dem Einen von uns früher angegebene Methode benutzt, die eine Modification der Bunsen'schen Methode ist, allerdings keine so scharfen Resultate liefert, aber sehr bequem und rasch ausführbar ist<sup>1)</sup>.

Eine kleine Schwierigkeit, die überwunden werden musste, bestand darin, dass eine verhältnissmässig grosse Menge flüssiger Luft zur Bestimmung des specifischen Gewichts gebraucht wird und dass diese vollständig vergast werden muss, um ihre Zusammensetzung zu bestimmen, wozu natürlich grosse Gasometer nothwendig sind.

Es wurden 3 Bestimmungen ausgeführt. Die erste, mit möglichst frischer, eben condensirter Luft, die zweite nach einigem Stehen, die dritte erst am zweiten oder dritten Tage nach der Bereitung, sodass der Stickstoff möglichst abgedunstet war<sup>2)</sup>.

So wurden folgende Zahlen erhalten:

Specif. Gewicht	Sauerstoffgehalt
I. 0.9951	53.83 pCt.
II. 1.029	64.2    "
III. 1.112	93.6    "

Die Zahlen sind insofern interessant, als hier zum ersten Male nachgewiesen wird, dass die flüssige Luft leichter ist als Wasser, dass die an Sauerstoff ärmste flüssige Luft über 50 pCt. enthält und dass der Luftrückstand, der nahezu reinen Sauerstoff darstellt, schwerer

---

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 16, 1478. Der Fehler, der diesen Bestimmungen anhaftet, beträgt nahezu 1 pCt., da wir nur etwa 10 cem Gas verwandten und die Ablesungen nur auf 0.1 cem möglich waren.

<sup>2)</sup> Die Aufbewahrung flüssiger Luft gelingt sehr leicht in versilberten Dewar'schen Flaschen, wie sie von Warburg angegeben und vom Glasbläser Burger in Berlin gefertigt werden.

ist, als flüssiger Sauerstoff, dessen specifisches Gewicht wir zu 1.105—1.108 gefunden haben (s. weiter unten). Auch die Gasdichte dieses Lufrückstandes ist höher, als die des Sauerstoffs. Sie wurde nämlich zu 1.125 gefunden, während die des Sauerstoffs 1.1056 beträgt. Man muss sich dies durch die Anwesenheit von Kohlensäure (oder von Krypton?) erklären.

Es schien nun verlockend, das specifische Gewicht der vorläufig nicht darstellbaren, flüssigen, atmosphärischen Luft, d. h. einer flüssigen Luft von 20.9 pCt. Sauerstoff aus den obigen Zahlen zu berechnen.

Dies kann entweder geometrisch oder analytisch geschehen.

Wählt man in einem rechtwinkligen Coordinatensystem den Sauerstoff als Abscisse, das specifische Gewicht als Ordinate, so erhält man 3 Punkte, die nicht ganz, aber nahezu auf einer geraden Linie liegen. Verbindet man je 2 Punkte durch eine Linie und verlängert diese, bis sie eine in 20.9-procentigem Sauerstoff errichtete Ordinate schneiden, so erhält man für das specifische Gewicht 3 Werthe, die zwischen 0.887 und 0.908 liegen. (Für sauerstofffreie Luft, d. h. für Stickstoff ergibt sich ein Werth von etwa 0.84, der dem von Olszewsky gefundenen von 0.85 sehr nahe liegt.)

Man kann aber auch annehmen, die 3 Punkte lägen auf einer Kurve zweiten Grades (einer Parabel):

$$y = a + bx + cx^2$$

und y, das specifische Gewicht aus obenstehender Gleichung, berechnen, indem man die 3 Coëfficienten a, b und c mit Hülfe der 3 oben angegebenen Werthe von x und y bestimmt. Man findet so die Gleichung:

$$y = 0.77892 + 0.00463x - 0.0000115x^2.$$

die für

x = 53.83	y = 0.9948
x = 64.2	y = 1.0287
x = 93.6	y = 1.113

d. h. den oben angegebenen, sehr nahestehende Werthe ergibt.

Hier findet sich für

x = 20.9	y = 0.8707.
----------	-------------

Daraus geht hervor, dass, wenn es möglich wäre, unsere atmosphärische Luft als solche zu verflüssigen, diese bei ihrem Siedepunkt ein specifisches Gewicht von 0.87—0.90 haben würde.

Wir haben nun nach derselben Methode auch die Dichtigkeit des flüssigen Sauerstoffs und des flüssigen Aethylens bestimmt.

Wie schon kürzlich angegeben wurde, verdichtet sich der Sauerstoff quantitativ in flüssiger Luft, wenn Y-Röhren Verwendung finden<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2508.

Es ist daher sehr leicht, grössere Mengen flüssigen Sauerstoffs darzustellen, wie sie die Bestimmung des specifischen Gewichts erfordert.

Um eine Controlle zu haben, wurden 2 Bestimmungen mit verschiedenen Glasstäben ausgeführt. Dieselben ergaben als specifisches Gewicht bei dem Siedepunkt der flüssigen Luft (d. h. zwischen  $-183^{\circ}$  und  $-188^{\circ}$ ) 1.105 und 1.108, Werthe, die sich auf 1.110 und 1.113 erhöhen, wenn man die Correctur für die Ausdehnung des Glases in Anrechnung bringt. Von Olszewsky ist für den Siedepunkt des Sauerstoffs ( $-181.4^{\circ}$ ) das specifische Gewicht desselben zu 1.110–1.137, also etwas höher, angegeben worden.

Leitet man trocknes Aethylen in einem raschen Strom in eine Röhre, die in einer Dewar'schen Flasche mit flüssiger Luft steht, so erhält man sofort eine krystallinische Masse von festem Aethylen. Der Schmelzpunkt dieses Kohlenwasserstoffs ward zu  $-169^{\circ}$ , der Siedepunkt zu  $-105.4^{\circ}$  bei 760 mm Druck gefunden<sup>1)</sup>. Beide Temperaturen sind sehr constant und können zur Calibrirung von Thermometern benutzt werden.

Bei beiden Temperaturen wurde das specifische Gewicht bestimmt und gefunden

$$\begin{array}{l} 0.6585 \text{ bei } -169^{\circ}, \\ 0.5710 \text{ » } -105.4^{\circ}. \end{array}$$

Auch vom Methan sollte das specifische Gewicht bestimmt werden, und wurden daher grössere Mengen dieses Gases nach Dumas aus essigsaurem Natrium durch Erhitzen mit Baryumoxyd dargestellt. Nach den vorliegenden Angaben soll in dieser Art reines Methan erhalten werden, dem nur etwas freier Wasserstoff beigemengt ist. Damit stimmte auch die Analyse überein, die etwa 1 pCt. H mehr, als der Theorie entspricht, ergab. Als aber dieses Gas in flüssiger Luft verdichtet wurde, wurde eine Flüssigkeit und ein fester Körper erhalten (letzterer war voraussichtlich  $C_2H_4$ ) und der Siedepunkt war sehr unconstant: von  $-174^{\circ}$  bis  $-160^{\circ}$ .

Wir beabsichtigen jetzt, Methan aus Zinkmethyl darzustellen und damit die beabsichtigten Versuche auszuführen.

---

<sup>1)</sup> Olszewsky giebt denselben Schmelzpunkt, aber einen etwas höheren Siedepunkt ( $-102.5^{\circ}$ ) an.