

381. E. Erdmann und F. Bedford: Ueber die Löslichkeit des Stickstoffes in flüssigem Sauerstoff.

[Mittheil. aus dem Universitätslabor. für angewandte Chemie in Halle a. S.]

(Eingegangen am 21. Mai 1904.)

Zu unserer Mittheilung über Reindarstellung und Eigenschaften des flüssigen Sauerstoffs¹⁾ hat A. Stock²⁾ Bemerkungen veröffentlicht, welche, da sie unsere Mittheilung theils als überflüssig, theils als irrtümlich hinstellen, eine Erwiderung herausfordern.

Die von uns veröffentlichte Untersuchung war eine experimentelle Arbeit. Wir haben darin eine praktische Methode beschrieben, welche gestattet, chemisch reinen, flüssigen Sauerstoff auf leichte Weise und in grossen Quantitäten zu gewinnen. Dabei hat es uns vollständig fern gelegen, zu behaupten, dass wir zuerst reinen, flüssigen Sauerstoff hergestellt oder gar, dass wir zuerst seinen Siedepunkt³⁾ bestimmt hätten. Verschiedene hervorragende Gelehrte haben sich mit dem flüssigen Sauerstoff und speciell mit Untersuchungen über seinen Siedepunkt und seinen Dampfdruck beschäftigt⁴⁾; aber sie haben die Einzelheiten der Darstellung und die zu beobachtenden Vorsichtsmaassregeln kaum angegeben. Wo Angaben über die Gewinnung gemacht werden, beziehen sie sich auf die wenig expeditiv Herstellung aus erhitztem Kaliumpermanganat, und wenn ein auf diesem Gebiete so kompetenter Forscher, wie M. W. Travers es für sehr schwierig erklärt, eine genügende Menge reinen Sauerstoffs für die in üblicher Weise ausgeführte Siedepunktsbestimmung zu gewinnen⁵⁾, so haben wir allerdings glauben dürfen, manchem Fachgenossen einen Dienst zu erweisen, wenn wir unsere Erfahrungen hierüber veröffentlichten.

Hinsichtlich der von uns experimentell festgestellten, mit überraschender Geschwindigkeit erfolgenden Stickstoffabsorption, erklärt

¹⁾ Diese Berichte 37, 1184 [1904].

²⁾ Dasselbst, S. 1432.

³⁾ Unsere Angabe über den Siedepunkt des flüssigen Sauerstoffs bezog sich auf das Petroläther-Thermometer, ist also gar keine directe Feststellung des Siedepunktes, sondern abhängig von der Aichung dieses Thermometers. Uebrigens befand sich bei jener Messung der Sauerstoff im überhitzten Zustande, wie aus dieser Mittheilung hervorgeht.

⁴⁾ Wroblewski, Wiedem. Ann. 25, 401 [1885]; Olszewski, daselbst 56, 133 [1895]; Holborn, daselbst 59, 213 [1896] und Ann. d. Phys., 4. Folge, 6, 242 [1901]; Baly, Philosoph. Magaz. 49, 517 [1900]; Travers, Senter und Jaquero, Chem. News 85, 61 [1902]; J. Dewar, Proc. of R. Soc. 68, 44 [1901].

⁵⁾ Chem. News 85, 62 [1902]: „It is very difficult to obtain a sufficient quantity of pure oxygen for such a measurement.“

Hr. Stock die Fähigkeit des Sauerstoffs, unterhalb seines Siedepunktes Stickstoff aufzunehmen, für »selbstverständlich«. Aber weder A. Stock noch Baly, dessen verdienstvolle Arbeit über die Destillation der flüssigen Luft und die Zusammensetzung der Gas- und Flüssigkeits-Phasen wir in unserer Mittheilung citirt haben, haben diesen Schluss vorher gezogen.

Wir haben ferner die Thatsache festgestellt, dass siedender Sauerstoff, in welchen Stickstoffgas eingeleitet wird, ebenfalls erhebliche Mengen davon aufnimmt. Von einem Irrthum bezüglich dieses experimentellen Befundes kann keine Rede sein. Hr. Stock deutet unseren Versuch so, dass bei dem Durchleiten des Stickstoffs die Temperatur des flüssigen Sauerstoffs unter seinen Siedepunkt sinke und Letzteren dadurch erst befähige, Stickstoff aufzunehmen.

Als »selbstverständlich« kann es keineswegs betrachtet werden, dass reiner Sauerstoff bei seiner Siedetemperatur gar keinen Stickstoff zu absorbiren vermag: Chlorwasserstoffgas z. B. wird auch von siedendem Wasser absorhirt. Bisher ist nicht einmal mit Sicherheit bekannt, ob die entstehende Lösung von wenig Stickstoff in flüssigem Sauerstoff einen niedrigeren Siedepunkt hat als der Letztere, da Baly's experimentelle Untersuchung sich nur auf Mischungen bis zu 85 pCt. Sauerstoff erstreckte, während die Siedetemperaturen von Mischungen mit geringerem Stickstoffgehalt von ihm durch Extrapolation berechnet sind.

Was denjenigen unserer Versuche betrifft, welchen Stock als einzig einwandfreien bezeichnet, als wir nämlich fanden, dass flüssiger Sauerstoff, der in einem Weinhold'schen Gefäss ruhig steht, keine merklichen Mengen Stickstoff aus der Luft aufnimmt, so wollen wir ihm den naheliegenden Einwand selbst machen. Flüssiger Sauerstoff, der in einem offenen Gefässe stark verdampft oder siedet, kommt mit dem Stickstoff der Luft gar nicht in Berührung, kann also auch nichts davon absorbiren. Erst durch das Einleiten des Stickstoffs tritt dieser in innige Berührung mit der Flüssigkeit, die Berührungsfläche wächst mit der Höhe der Flüssigkeitssäule, die das Gas passirt.

Wir haben nun zur weiteren Klärung der aufgeworfenen Frage einige neue Versuche angestellt und die Aenderungen der Temperatur beim Einleiten von Stickstoff in flüssigen Sauerstoff messend verfolgt.

Versuch 1. 200 g reiner, flüssiger Sauerstoff¹⁾ wurden in eine Weinhold'sche Schale gegeben und in diese die Kugel eines Wasser-

¹⁾ Für die Darstellung des flüssigen Sauerstoffs, die wir nun etwa 20 Mal in Mengen von je 150—250 g nach unserem Verfahren ausgeführt haben, möge hier noch ergänzend bemerkt sein, dass das Wasserstoffsuperoxyd vollständig frei sein soll von Salzsäure und Chlorverbindungen. Liefert es mit Silbernitratlösung Chlorreaction, was bei dem technischen Handels-

stoffthermometers eingetaucht. Aus der Ablesung des auf Normalvolumen eingestellten Gasthermometers berechnete sich bei dem Barometerstand 751.6 mm die Temperatur -182.6° .

Es wurde nunmehr reiner, gasförmiger Sauerstoff in den flüssigen Sauerstoff eingeleitet. Die Druckänderung des Thermometers betrug 1.6 mm, gleichbedeutend mit einem Fallen der Temperatur um 0.61° . Die gleiche Druckänderung um 1.6 mm trat ein, wenn Glasstäbe in den flüssigen Sauerstoff eingetaucht oder Kupferblechstücke eingeworfen wurden. Es handelt sich hier um eine Siedepunktverzögerung des flüssigen Sauerstoffs, welche nach Travers, Senter und Jaquerod¹⁾ selbst einen Betrag von mehr als 1° erreichen kann. Der richtige Siedepunkt des Sauerstoffs ist demnach zweifellos der niedrigere Werth, welcher beim Einleiten eines kräftigen Stromes von gasförmigem Sauerstoff in den flüssigen Sauerstoff erhalten wird²⁾.

Wurde an Stelle des Sauerstoffgases reines Stickstoffgas in den flüssigen Sauerstoff eingeleitet, so fiel die Temperatur zunächst um denselben Betrag, wie beim Sauerstoffeinleiten. Beim fortgesetzten Passiren des immer gleichmässigen Stickstoffstromes fiel sie weiter. Die Druckänderung betrug

nach	2 Minuten	2.6 mm,	entspr.	0.99°	Temperaturunterschied
»	5	»	3.3	»	1.26°
»	12	»	5.1	»	1.94°

Bei einem ähnlichen Versuch wurde der flüssige Sauerstoff in ein gewöhnliches Becherglas geschüttet und die Thermometerkugel in diesen, nunmehr natürlich stark siedenden Sauerstoff getaucht. Beim

product nicht selten vorkommt, so muss man das Gas vor dem Trocknen und Condensiren mit starker Kalilauge waschen, um den flüssigen Sauerstoff vor einer Verunreinigung mit Chlor zu schützen. Der condensirte Sauerstoff soll eine völlig klare, auch beim Verdunsten geruchlose, hellblaue Flüssigkeit bilden.

¹⁾ Chem. News 85, 62.

²⁾ Es sei hier darauf aufmerksam gemacht, dass Baly diese Siedepunktverzögerung nicht berücksichtigt hat. Er hat die im Weinhold'schen Vacuumgefäss in Ruhe befindlichen Stickstoffsauerstoffmischungen als siedend betrachtet und dadurch sind seine Ergebnisse mit einem nicht unbeträchtlichen, voraussichtlich nicht constanten, Fehler behaftet. Daher ist auch der Siedepunkt, den er für reinen Sauerstoff fand, -182.04° , zweifellos ein zu hoher Werth. Die sorgfältigsten Bestimmungen, welche in neuerer Zeit über den Siedepunkt des Sauerstoffs ausgeführt worden sind, die von Holborn einerseits, Travers andererseits, ergaben -182.7° bzw. -182.9° . Travers misst die Tension, Holborn (Ann. d. Phys. 6, 253 [1901]), allein hat mit einem Apparat gearbeitet, welcher die Siedepunktbestimmung im Dampfe des Sauerstoffs gestattet, was jedenfalls am zuverlässigsten ist.

Einleiten von Stickstoffgas wurde nach $2\frac{1}{2}$ Minuten allmähliche Temperaturabnahme gemessen.

Versuch 2. In flüssigen Sauerstoff wurde elektrolytisch dargestelltes Wasserstoffgas eingeleitet. Das Wasserstoffthermometer zeigte eine plötzliche Druckänderung um 7.6 mm, entsprechend einem Fallen der Temperatur um 2.9° .

Die Messungen der folgenden beiden Versuche sind mit Hülfe eines auf kreisförmiges Glasrohr gewickelten Widerstandsthermometers ausgeführt.

Versuch 3. Flüssiger Sauerstoff und Widerstandsthermometer befanden sich in einem Weinhold'schen Gefäß. Da es bei der Messung nur auf die relativen Werthe ankommt, so geben wir die an der Wheatstone'schen Drahtbrücke direct abgelesenen Theilstriche an, ohne sie auf Temperaturgrade umzurechnen, mit dem Bemerken, dass die höheren Zahlen geringeren Widerstand, also niedrigere Temperatur bedeuten. Ein Theilstrich entspricht bei dem benutzten Widerstandsthermometer und der gegebenen Temperaturlage ungefähr 0.03° .

Ablesung an der Wheatstone'schen Brücke.

Zeit	Theilstriche	Zeit	Theilstriche
6 ⁴³	427	6 ⁵⁴	425
Einleiten		Starker Stickstoffstrom	
sehr starken Sauerstoffgasstromes			
6 ⁴⁴	462	6 ⁵⁶	475
Sauerstoffgas abgestellt		6 ⁵⁷	483
6 ⁴⁸	425	6 ⁵⁹	490
Einleiten		7 ²	492.5
sehr starken Stickstoffgasstromes		7 ¹⁰	513
6 ⁵³	457		

Die Analyse des flüssigen Sauerstoffs ergab jetzt 94.8 pCt. Sauerstoff.

Versuch 4. In 150 g flüssigen Sauerstoff wurde 18 Minuten lang gasförmiger Stickstoff eingeleitet, danach ein ebenso starker Strom von reinem Sauerstoffgas. Dabei wurden folgende Ablesungen gemacht:

Zeit	Theilstriche	Zeit	Theilstriche
In der Ruhe		Sauerstoffgas eingeleitet	
6 ³⁴	503	6 ⁵⁴	566
Stickstoffgas eingeleitet		6 ⁵⁶	562
6 ³⁷	520	6 ⁵⁸	556
6 ³⁸	528	7 ⁰⁰	552
6 ⁴⁰	535	7 ²	548
6 ⁴²	542	7 ⁴	544.5
6 ⁴⁴	550	7 ⁶	541.5
6 ⁴⁶	558	7 ⁸	539
6 ⁴⁸	566		
6 ⁵⁰	573		

11 Minuten lang wurde dem ruhigen Abdampfen überlassen, ohne Sauerstoffgas einzuleiten, dann wurde mit dem Einleiten fortgefahren.

Zeit	Theilstriche	Zeit	Theilstriche
7 ¹⁹	536	7 ²³	533
7 ²¹	534	7 ²⁵	531.5

Die Flüssigkeit war jetzt auf etwa $\frac{1}{4}$ der ursprünglichen Menge verdampft, sodass sie das Thermometer eben noch bedeckte. Die Analyse dieses flüssigen Sauerstoffs ergab 98.1 pCt. Sauerstoff.

Versuch 5. In ein unten zugeschmolzenes Glasrohr vom Durchmesser 17 mm wurde flüssiger Sauerstoff (Analyse: 99.4 pCt. Sauerstoff) gegeben: die Höhe der Flüssigkeitssäule betrug anfangs 250 mm. Der Sauerstoff siedete naturgemäss sehr heftig. Durch ein zweites dünnes Glasrohr, welches fast bis auf den Boden des ersten Rohres reichte, wurde reiner Stickstoff aus einem Gasometer eingeleitet. Nach 10 Minuten langem Einleiten war der Sauerstoff, an dem eine Abnahme des Siedens durch den Augenschein nicht wahrgenommen werden konnte, bis auf den vierten Theil verdampft. Analyse: 91.9 pCt. Sauerstoff.

Diese Versuche, welche Hr. Stock selbst hätte anstellen müssen, wenn er seine Einwände wirklich begründen wollte, zeigen, dass beim Einleiten eines fremden Gases in den flüssigen Sauerstoff thatsächlich eine Temperaturerniedrigung eintritt. Dies hat Stock richtig vermuthet, denn wissen konnte man es bei der um 200° höheren Temperatur des Fremdgases nicht. Die Temperaturerniedrigung ist bei Wasserstoff eine plötzliche, bei Stickstoff eine allmählich fortschreitende, nach Maassgabe der Lösung des Stickstoffs. In letzterem Falle wird durch Verdunstung die zur Abkühlung des Stickgases erforderliche Wärmemenge aufgenommen, ebenso die bei der Verflüssigung desselben frei werdende Wärme und die beim Mischen von flüssigem Stickstoff und flüssigem Sauerstoff etwa entstehende Wärme. Denn dass diese Mischung ohne Volumänderung vor sich gehe, halten wir, entgegen Stock's Meinung, keineswegs für erwiesen. Ladenburg und Krügel¹⁾ selbst drücken sich im Hinblick auf ihre wenig genau stimmenden Zahlen mit grosser Vorsicht aus, wenn sie sagen, dass flüssiger Sauerstoff und flüssiger Stickstoff sich »fast« ohne Volumänderung mischen, sich also »nahezu« wie Gase verhalten.

Im Uebrigen ist durch unsere Versuche von neuem erwiesen, dass siedender Sauerstoff, selbst wenn er sich in einem nicht durch Vacuum isolirten Gefäss befindet, eingeleiteten gasförmigen Stickstoff aufnimmt. Dies ist kein »Irrthum«, sondern eine experimentell feststehende Thatsache, welche durch rein theoretische Schlussfolgerungen eben-

¹⁾ Diese Berichte 32, 1417 [1899].

sowenig aus der Welt geschafft werden kann, wie die Feststellung, dass Stickstoff von Sauerstoff beim Abdestilliren hartnäckig zurückgehalten wird und selbst durch lange eingeleiteten Sauerstoffgasstrom, wie Versuch 4 zeigt, nicht völlig verdrängt wird.

Wenn wir von einer Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Stickstoff sprechen, so haben wir dabei nicht an eine chemische, sondern an eine physikalische Verwandtschaft gedacht, wie sie nach unserer Auffassung allen Körpern zukommt, welche sich mit einander mischen oder in einander lösen.

Was schliesslich unseren, Hrn. Stock so sehr missfallenden Vergleich der Löslichkeit von Stickstoff in flüssigem Sauerstoff mit der Löslichkeit von Ammoniak in Wasser betrifft, so können wir etwas Unzutreffendes in demselben nicht erblicken. Ebenso wie flüssiger Stickstoff und Sauerstoff haben flüssiges Ammoniak und Wasser viele physikalische Eigenschaften gemein; auch die von Stock bei der flüssigen Luft hervorgehobene »Regelmässigkeit«, dass ihre Siedepunkte zwischen den Siedepunkten der beiden Componenten liegen, ist gerade so beim Salmiakgeist vorhanden. Durch Kochen aber lässt sich das Ammoniak aus seiner wässrigen Lösung leichter austreiben als der Stickstoff aus seiner Lösung in Sauerstoff.

382. W. Becker und Julius Meyer:

Ueber die Einwirkung von Selenwasserstoff auf Nitrile.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 25. Juni 1904.)

Schwefelwasserstoff wirkt glatt auf Nitrile der aliphatischen wie der aromatischen Reihe ein, indem aus Acetonitril Thioacetamid und aus Benzonitril Thiobenzamid entsteht. Die Einwirkung von Selenwasserstoff auf Nitrile ist wenig untersucht, und es liegt nur eine Arbeit von v. Dechend¹⁾ vor. Durch Einleiten von Selenwasserstoff in eine alkoholische schwach ammoniakalische Lösung von Benzonitril hatte er die Verbindung $C_6H_5.CSe.NH_2$ Selenbenzamid erhalten. Beim Kochen dieser Verbindung mit Jod entstand hieraus eine neue Verbindung, von der er annahm, dass sie die Constitution $\left. \begin{matrix} C_6H_5.CN \\ C_6H_5.CN \end{matrix} \right\} Se$ besass.

Wir versuchten nun Selenwasserstoff sowohl in Nitrile der aliphatischen wie der aromatischen Reihe einzuführen.

¹⁾ Diese Berichte 7, 1273 [1874].