

174. H. Erdmann: Ueber einige Eigenschaften des flüssigen Stickstoffs.

(Mit Experimenten vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 12. März 1906;
eingegangen am 13. März 1906.)

Bis vor kurzem war man genöthigt, die Vorlesungsversuche mit flüssigem und festem Stickstoff im ganz kleinen Maassstabe auszuführen, und konnte sie nur durch den Projectionsapparat einem grösseren Zuhörererkreis sichtbar machen¹⁾. Jetzt kommt aber Stickgas, auf etwa 100 Atm. comprimirt, in leidlich reinem Zustande in den Handel²⁾, und man kann daher im Laboratorium Vorkehrungen treffen, um flüssigen Stickstoff literweise zu erhalten. Ich bediene mich dazu eines von aussen mit flüssiger Luft gekühlten, mit Manometer versehenen und auf 6 Atm. geprüften cylindrischen Kupfergefässes von etwa 1½ Liter Inhalt mit darüber angeordneter Vorkühlblange, welche direct mit der Stickstoffbombe gekuppelt wird. Durch vorsichtiges Oeffnen des Bombenventils lässt man das Stickgas Zutreten, welches sich bereits bei dem geringen Ueberdrucke von 0.7 Atm. in dem Kupfergefäss verflüssigt. Schneller erfolgt die Verdichtung bei einem Ueberdrucke von 2—2½ Atm.: die Kühlflüssigkeit geräth dann in heftiges Sieden, und binnen je 5 Minuten hat man in dem Kupfercylinder etwa ½ Liter flüssigen Stickstoff, welcher durch ein Syphonventil in eine Weinhold'sche Flasche abgelassen wird.

Nach Filtration durch ein gewöhnliches trocknes Faltenfilter, welche schnell verläuft, erhält man eine sehr leicht bewegliche, klare, vollkommen farblose Flüssigkeit, die sich von der bläulich gefärbten »flüssigen Luft« schon in ihren physikalischen Eigenschaften sehr wesentlich unterscheidet. Flüssige Luft enthält ja, selbst ganz frisch dargestellt, im besten Falle 40—50 pCt. Nichtstickstoff, und vermöge ihres Sauerstoffgehaltes ist das specifische Gewicht so hoch, dass ein eingeworfenes Eisstückchen auf flüssiger Luft immer schwimmt. In flüssigem Stickstoff sinkt dagegen nicht nur Eis, sondern auch absoluter Alkohol sofort unter, sobald der Temperatúrausgleich eingetreten und die stürmische Gasentwicklung vorbei ist, welche im ersten Augenblick die gefrorenen Weingeist-Stückchen ebenso wie das Eis bis an die Oberfläche hebt. Diese Erscheinung stimmt besser mit der Angabe von Ramsay und Drugman über das specifische Gewicht des flüssigen Stickstoffs (0.7914 beim Siedepunkte), als mit der Bestimmung von Dewar (0.850).

¹⁾ H. Erdmann, diese Berichte 37, 4742 [1904].

²⁾ Zu beziehen von den Sauerstoffwerken zu Berlin.

Giesst man auf einen mit trockenem Sauerstoffgas unter gewöhnlichem Druck gefüllten und dann zugeschmolzenen Ballon, der zweckmässig oben eine kleine Einbuchtung hat, flüssige Luft, so findet im Innern keine sichtbare Veränderung statt. Giesst man dagegen flüssigen Stickstoff in diese Einbuchtung, so zeigt sich die bei dessen Verdunsten entstehende niedrigere Temperatur sofort durch Condensation flüssigen Sauerstoffes in dem Ballon. Der Sauerstoff sammelt sich an der tiefsten Stelle der Einbuchtung an und fällt von dort ständig in bläulichen Tropfen herab. In Folge dieser niederen Temperatur eignet sich der flüssige Stickstoff auch sehr gut als Kühlmittel bei den schönen Versuchen über das Spectrum des reinen Stickstoffs, welche E. Goldstein¹⁾ kürzlich beschrieben hat. Der bei gewöhnlicher Temperatur rothviolette, dem Bandenspectrum entsprechende Entladungsfunke verbreitert sich bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff zu einer schliesslich das ganze weite Rohr ausfüllenden grüngelben Lichterscheinung, welche nunmehr das reine Linienspectrum des Stickstoffes liefert.

Flüssiger Stickstoff ist ein gutes Lösungsmittel für niedrig siedende Flüssigkeiten. Nach den Befunden von E. Erdmann und F. Bedford²⁾ über die Löslichkeit des gasförmigen Stickstoffes in flüssigem Sauerstoff war von vornherein anzunehmen, dass flüssiger Stickstoff sich mit flüssigem Sauerstoff in jedem Verhältniss mischen werde. Ueberrascht hat mich dagegen die Mischbarkeit des flüssigen Stickstoffes mit flüssigem Ozon. Leitet man nämlich ozonisirten Sauerstoff direct in flüssige Luft ein, so treten Erscheinungen auf, welche man wohl so deuten könnte, als ob das Ozon aus seiner Sauerstofflösung durch flüssigen Stickstoff ausgesalzen werden könne. Dies ist aber nicht der Fall. Eine 15—20-procentige Lösung von Ozon in flüssigem Sauerstoff bleibt bei Zugabe ihres mehrfachen Volumens flüssigen Stickstoffes völlig klar. Lässt man Stickstoff und Sauerstoff aus dieser Lösung in einem vierwandigen Weinhold'schen Gefäss langsam vollständig verdunsten und übergiesst das hinterbleibende, blauschwarze, flüssige Ozon mit reinem, flüssigem Stickstoff, so steht zunächst der farblose Stickstoff auf der blauschwarzen, dicklichen Flüssigkeit, und eine Diffusion beider Flüssigkeiten tritt nur äusserst langsam ein. Man kann also wohl von einer Zählöslichkeit des Ozons in Stickstoff sprechen. Schüttelt man aber kräftig um, so entsteht eine vollkommen klare, schön himmelblaue, leicht filtrirbare Lösung des Ozons in reinem Stickstoff. Solche Lösungen dürften wohl

¹⁾ Ueber elektrische Entladungserscheinungen und ihre Spectra, Berichte der Deutschen physikal. Gesellsch. 1904, VI, 315.

²⁾ Diese Berichte 37, 1184 und 2545 [1904].

geeignet sein, um das Molekulargewicht des Ozons in Lösung zu bestimmen. Die Siedemethode ist in diesem Falle weniger angebracht, da sich das Ozon mit Stickstoffdämpfen merklich verflüchtigt; bei der relativ leichten Krystallisirbarkeit des Stickstoffes würde sich die kryoskopische Methode mehr empfehlen. Aus solchen Untersuchungen kann dann vielleicht auch ein Rückschluss auf das Molekulargewicht des flüssigen Stickstoffes gezogen werden, dessen Bestimmung aus folgenden Gründen gegenwärtig als ganz besonders wichtig erscheint.

Als Urmaass der Temperatur und damit als Grundlage für alle Volumverhältnisse der Gase ist bereits im Jahre 1887 durch einstimmigen Beschluss des Comité international des Poids et Mesures der Wasserstoff gewählt worden¹⁾, und dieser Beschluss hat seitdem in den meisten Culturstaaten Gesetzeskraft erlangt. Es entsteht nun die Frage, inwieweit der Wasserstoff in dieser Hinsicht für praktische Zwecke durch ein anderes Gas ersetzt werden kann.

Ausdehnungscoëfficienten der Hauptgase.

Wasserstoff constant 0.003663, übereinstimmend mit Helium.

Daraus berechnet sich die absolute Temperatur zu -273.01° .

Sauerstoff			Stickstoff		
Druck	Temperatur	Ausdehnungs- coëfficienten	Druck	Temperatur	Ausdehnungs- coëfficienten
1.4	11—132 ⁰	0.004291	0.6	11—132 ⁰	0.002996
2.5	11—132 ⁰	0.003991	0.8	12—132 ⁰	0.003021
5.3	11—132 ⁰	0.003846	5.3	9—133 ⁰	0.003281
185.0	100 ⁰	0.003669	760.0	100 ⁰	0.003668
759.0	100 ⁰	0.003668	1000.0	100 ⁰	0.003674.

Aus der vorstehenden auszugsweisen Uebersicht über die Ausdehnungscoëfficienten der Hauptgase bei verschiedenen Drucken erhellt, dass ein Körper, welcher wie Sauerstoff in verschiedenen Molekulargrößen (zu 2 und zu 3 Atomen) vorkommt, für diesen Zweck ganz unbrauchbar ist. Stickstoff könnte man aber, da er durch seine Indifferenz gewisse Vorzüge besitzt, für mittlere Drucke vielleicht als Ersatzmittel gelten lassen, wenn er nur bei Abkühlung und Erhitzung stets dieselbe Molekulargröße beibehält. Sollte er aber im flüssigen Zustande ein anderes Molekulargewicht besitzen, so würde ein von physikalischer Seite schon mehrfach ausgesprochener Verdacht²⁾ be-

¹⁾ Procès-Verbaux des Séances 1887, 85.

²⁾ Plücker und Hittorf (Phil. Trans. 155, 1 [1864]; Hasselberg, Mém. de l'Acad. St. Pétersbourg [7], 32 [1885]; vergl. auch A. Wüllner, Wied. Ann. 38, 619 [1889].

züglich dieses Gases so an Stärke gewinnen, dass auch über das Stickstoffthermometer das gleiche Verdammungsurtheil ausgesprochen werden müsste, welches über das Luftthermometer schon heute gefällt werden kann.

Ich habe mir daher in Gemeinschaft mit Hrn. E. Trabski die Aufgabe gestellt, das Molekulargewicht des flüssigen Stickstoffs nach den vorliegenden directen Methoden von Eötvös¹⁾, Ramsay und Shields²⁾ und Faraday-Matthiessen³⁾ aus der Oberflächenspannung zu bestimmen. Für die praktische Ausführung der ersten und dritten Methode unter so aussergewöhnlichen Umständen, wie sie eine so überaus niedrig siedende Flüssigkeit darbietet, scheint nach unseren Beobachtungen der Umstand von Werth, dass der flüssige Stickstoff warmen Metallen gegenüber sehr leicht im Leidenfrost'schen Phänomen verharret. Andererseits benetzt der flüssige Stickstoff einmal abgekühltes Glas leicht und zeigt erhebliche Steighöhe in Capillaren, was wieder für die praktische Ausführung der Ramsay'schen Methode wichtig ist. Wir konnten bereits einige Messungen ausführen, werden diese aber erst dann publiciren, wenn sie mit vollkommen chemisch reinem Stickstoff von ganz constantem Schmelzpunkt wiederholt und auf alle zugänglichen Methoden ausgedehnt worden sind.

Das Ergebniss einer solchen Molekulargewichtsbestimmung dürfte auch für die actuelle Frage nach der technischen Bindung des Luftstickstoffs nicht ohne Interesse sein, denn alle Berechnungen darüber⁴⁾ gründen sich auf die ausschliessliche Annahme eines Stickstoffmoleküls N_2 . Auf den ersten Blick scheint der flüssige Stickstoff ebenso indifferent, wie der gasförmige: nicht nur ein brennender Spahn, sondern auch ein brennendes Magnesiumband erlischt darin, und eine Mischung von Calciumgries mit flüssigem Stickstoff lässt sich nicht auf gewöhnliche Weise entzünden. Wirft man aber auf die in einem hessischen Tiegel befindliche Mischung in entzündetem Zustande eine jener Zündkirschen, wie sie durch das Thermitverfahren von Goldschmidt in Gebrauch gekommen sind, so pflanzt sich die Entzündung unter Funkensprühen fort, die ganze Masse erglüht und geht in Calciumnitrid über, welches mit Wasser Ströme von Ammoniak entwickelt.

So lange die Bereitung flüssigen Wasserstoffs noch eine umständliche und schwierige Operation bleibt, darf man wohl auch die kleine

¹⁾ Wiedemann's Ann. 27, N. F., 448 [1886].

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 433 [1893].

³⁾ Faraday, Pogg. Ann. 26, 225 [1832]; Matthiessen, Wiedemann's Ann. 38, N. F., 118 [1889].

⁴⁾ M. Bodenstein, Zeitschr. für angew. Chem. 19, 2016 [1905]; 20, 14 [1906].

Erweiterung nach unten, welche die leicht erreichbaren Temperaturgrenzen durch Einführung des flüssigen Stickstoffs in das Laboratorium erfahren, willkommen heissen. Der oben beschriebene Verflüssiger, den die Werkstätten von R. Gradenwitz in Berlin mir in trefflicher Ausführung geliefert haben, ist natürlich auch zur Condensation anderer Gase brauchbar, deren kritische Temperatur nicht unter den Siedepunkt leicht zugänglicher Kühlmittel fällt. Es soll mich freuen, wenn er von den Herren Fachgenossen recht viel in Gebrauch genommen wird; nur die Arbeiten über das Molekulargewicht des flüssigen Stickstoffs möchten wir gerne noch einige Zeit allein und ungestört fortsetzen.

Anorganisches Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule Berlin.

175. Rudolf Fabinyi und Tibor Széki: Ueber einige Condensationsproducte des Asarylaldehyds.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. F.-J.-Universität zu Kolozsvár.]

(Eingegangen am 14. März 1906.)

Condensationsproducte, deren eine Componente Asarylaldehyd bildet, sind — unseren Kenntnissen nach — bis jetzt nur drei bekannt, und zwar das Phenylhydrazon¹⁾, das Azin²⁾, welche Buttlerow und Rizza, sowie L. Gattermann und F. Eggers — zur Identificirung des Aldehyds — dargestellt hatten, und ferner das Oxim³⁾, dessen Darstellungsmethode und eigenthümliche Modificationen R. Fabinyi beschrieb.

Asarum Europeum wächst in den Wäldern der Umgebung von Kolozsvár in reichlicher Menge. Aus den im Frühherbst gesammelten Wurzeln erhielten wir durch Destillation mit Wasserdampf eine erhebliche Menge von Asaron und benutzten diese Gelegenheit, Asarylaldehyd und einige Condensationsproducte desselben darzustellen, über welche wir im Folgenden berichten.

Darstellung des Asarylaldehyds.

Eine Methode zur Darstellung des Asarylaldehyds haben zuerst Buttlerow und Rizza¹⁾ angegeben. Sie oxydirten Asaron durch Kaliumpermanganat im Kohlensäurestrom. Hierauf folgte — viel

¹⁾ Journ. d. Russ. phys.-chem. Gesellsch. 19, 3.

²⁾ Diese Berichte 32, 289 [1899].

³⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 578.