

Polymeres des dem Pararosanilin entsprechenden Chinonimids darstellt. Dieser Zusammenhang zwischen den farblosen Polymeren und den einfachen, gefärbten Chinonimiden, welche der Theorie nach als primäres Reactionsproduct auftreten müssen, tritt besonders deutlich beim Neufuchsin zu Tage, wo ein grosser Theil der Farbbase offenbar als gefärbtes, einfach molekulares Chinonimid auftritt. Dies ist die Farbbase von Homolka.

Wir haben wegen der Wichtigkeit dieser neuen Beobachtungen für die Theorie der Theerfarben es für zweckmässig gehalten, dieselben vorläufig in aller Kürze zu veröffentlichen, und werden eine eingehendere Schilderung unserer Versuche nach den Ferien folgen lassen.

183. Ernst Erdmann und Fred Bedford: Ueber Reindarstellung und Eigenschaften des flüssigen Sauerstoffs.

[Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium für angewandte Chemie in Halle a. S.]

(Eingegangen am 14. März 1904).

In der Absicht, ein selbstgefertigtes Widerstandsthermometer zu sichten, gingen wir an die Herstellung von chemisch reinem, flüssigen Sauerstoff, stiessen aber hierbei auf unerwartete Schwierigkeiten. Die Aufklärung des anfänglichen Misslingens hat uns eine interessante und unseres Wissens bisher nicht bekannte Eigenschaft des flüssigen Sauerstoffs kennen gelehrt, welche geeignet ist, das in einiger Hinsicht schwer verständliche Verhalten der »flüssigen Luft« in einem neuen Lichte erscheinen zu lassen.

Zuerst verflüssigten wir Sauerstoff, der aus 500 g chloresurem Kalium in einer kupfernen Retorte entwickelt, mit Natronlauge gewaschen, dann durch Chlorcalcium getrocknet war. Diesen Sauerstoff leiteten wir durch eine mit Kältemischung gekühlte Glasschlange, um das Gas vorzukühlen und vollständig zu trocknen; dann gelangte er in den Condensationskolben, welcher in einer mit flüssiger Luft gefüllten Weinhold'schen Vacuumschale sich befand. Der Versuch ergab, dass der Sauerstoffstrom stark sein kann, ohne dass Ueberdruck im Condensationskölbchen entsteht. Es ist hier im Gegentheil meist erheblicher Minderdruck vorhanden.

Die Qualität des so erhaltenen flüssigen Sauerstoffs — es wurden 140 g in 2 Stunden dargestellt — erwies sich jedoch als ungenügend. Sein Siedepunkt war so wenig constant, dass der Sauerstoff für den

Zweck, dem er dienen sollte, gänzlich unbrauchbar war. Wurde das Widerstandsthermometer in die Flüssigkeit eingesenkt und ein passender Vergleichswiderstand (von beiläufig 1.4 Ohm) in den Stromkreis eingeschaltet, so liessen sich constante Ablesungen an der Wheatstone'schen Brücke nicht erhalten; vielmehr stieg im Laufe von 35 Minuten der Widerstand des Thermometers so bedeutend, dass der Schlitten der Wheatstone'schen Brücke um 48 Theilstriche verschoben werden musste, obwohl das aus reinem Platindraht gewickelte Thermometer noch vollständig von flüssigem Sauerstoff bedeckt war. Keinesfalls konnten diese grossen Differenzen, welche wachsenden Widerstand, also Temperaturzunahme, anzeigten, durch Siedepunktverzögerung erklärt werden; denn sobald der elektrische Strom den Draht durchfließt, geräth der Sauerstoff stets in ein gelindes gleichmässiges Sieden. Es konnte nur eine Verunreinigung des flüssigen Sauerstoffs die Ursache der stetig steigenden Siedetemperatur sein.

Wir dachten zunächst an Verunreinigung durch gelöstes Chlor, welches trotz des Waschens mit Natronlauge in den Sauerstoff gelangt wäre, und wählten andere, eine derartige Verunreinigung ausschliessende Wege zur Darstellung des Sauerstoffs.

Der Versuch, durch Fractioniren flüssiger Luft zu reinem Sauerstoff zu gelangen, schlug ebenfalls fehl. Das Fractioniren selbst hat zwar gar keine Schwierigkeiten, wenn man eine der käuflichen¹⁾, mit flüssiger Luft zu beschickenden Glasschlangen als absteigenden Kühler benutzt und die Vorlagen in flüssige Luft eintaucht. Es gelang uns aber weder durch Abdestilliren der flüssigen Luft, noch durch weiteres Fractioniren der erhaltenen Destillate einen Antheil zu isoliren, welcher aus reinem Sauerstoff bestanden hätte.

Versuch a). 2 Liter flüssige Luft wurden bis auf den 143sten Theil verdampft, der Rückstand analysirt. Gehalt 94.4 pCt. Sauerstoff.

Derselbe Werth (94.4 pCt.) wurde bei mehreren anderen ähnlichen Versuchen erhalten.

Versuch b). Ungefähr 300 ccm einer sauerstoffreichen flüssigen Luft wurden fractionirt.

Fraction I — 150 ccm.

Fraction II — 100 ccm; Gehalt 71.4 pCt. Sauerstoff.

Rückstand — 20 ccm; Gehalt 94.4 pCt. Sauerstoff.

Fraction II wurde abermals abdestillirt, bis auf einen Rückstand von 20 ccm. Gehalt dieses Rückstandes 96.1 pCt. Sauerstoff.

Diese letzte Zahl stellt den höchsten Sauerstoffgehalt dar, welchen wir bei unseren Versuchen, flüssige Luft zu fractioniren, gefunden

¹⁾ Solche Glasschlangenkühler werden geliefert von R. Burger, Berlin, Chausséestrasse 2 E.

haben. Selbst hier waren noch 3.9 pCt. Nichtsauerstoff, also Stickstoff und theilweise wohl auch Argon, zugegen, die sich durch fractionirte Destillation nicht abscheiden liessen.

Wir gingen nun, um zu 100-procentigem, flüssigen Sauerstoff zu gelangen, dazu über, das Sauerstoffgas aus Kaliumbichromat und Wasserstoffsuperoxyd darzustellen.

Diese zuerst von Blau ¹⁾ angegebene Methode hat uns in der That unter Beobachtung bestimmter Vorsichtsmaassregeln chemisch reinen, flüssigen Sauerstoff geliefert. Im Folgenden geben wir eine Beschreibung der Einzelheiten des von uns befolgten Verfahrens.

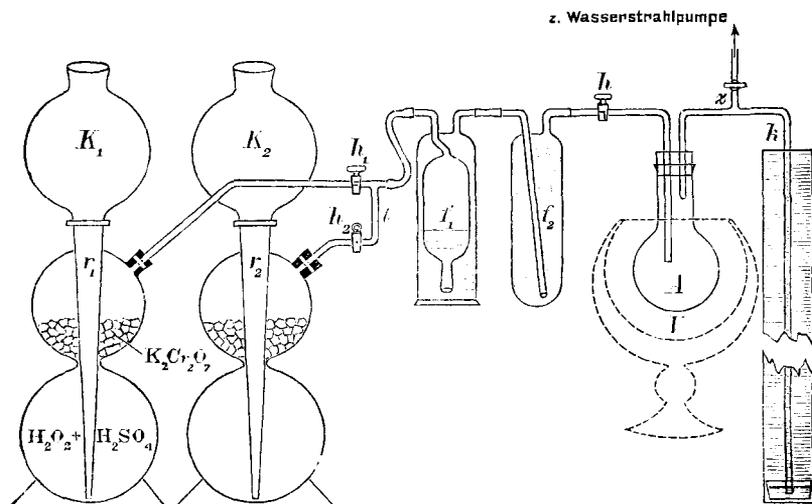


Fig. 1.

Darstellung von flüssigem Sauerstoff.

K_1 und K_2 (Fig. 1) sind zwei Kipp'sche Apparate von je 3 L Inhalt, deren Trichterrohre r bis auf den Boden hinabgehen. Auch müssen diese Rohre r so weit sein, dass ein Glasheber von 8 mm lichter Weite eingesetzt werden kann. In die mittlere Kugel bringt man als unterste Lage Bimsteinstücke, darauf Kaliumbichromat in grossen Krystallen. Durch den Bimstein wird ein Durchfallen der allmählich kleiner werdenden Krystalle verhütet. Von der Mischung aus alkoholfreier Wasserstoffsuperoxydlösung (3 pCt.) und Schwefelsäure (150 ccm concentrirter Schwefelsäure auf je 1 L Wasserstoffsuperoxydlösung) giebt man anfänglich nur soviel in die Kipp'schen Apparate, dass die Flüssigkeit die Krystalle von Kaliumbichromat eben berührt; auch ist darauf zu achten, dass die angesäuerte Wasserstoffsuperoxydlösung vollständig kalt ist, da sonst die Sauerstoffentwicklung leicht zu stürmisch

¹⁾ Monatsh. für Chem. 13, 281.

wird und ein Theil der Lösung herausgeschleudert werden kann. Durch das T-Stück t gelangt der Sauerstoff, den die beiden Kipp'schen Apparate entwickeln, in eine gemeinsame Leitung, er wird in der Flasche f_1 durch concentrirte Schwefelsäure, in f_2 durch Phosphorsäureanhydrid getrocknet und tritt dann in den Glaskolben A von 250 ccm Inhalt, der sich im Weinhold'schen Vacuumgefäss V befindet. A ist durch einen 2-fach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen. k ist ein Barometerrohr, welches in Quecksilber taucht, die Abzweigung des T-Stückes z führt zur Wasserstrahlpumpe.

Eine wesentliche Bedingung zur Darstellung von reinem flüssigen Sauerstoff ist, dass der Apparat vollkommen luftdicht schliesst, und dass jede Spur von Luft aus ihm verdrängt wird. Letzteres erreicht man leicht durch Evacuiren mittels der Wasserstrahlpumpe bei geöffnetem Hahne h und wiederholtes Ausspülen mit reinem Sauerstoffgas¹⁾. Selbstverständlich muss aus den Kipp'schen Apparaten, bevor sie angeschlossen werden, die Luft vollständig durch Sauerstoff verdrängt sein.

Nach dieser Vorbereitung füllt man flüssige Luft in V ein und lässt aus K_1 einen starken Strom von Sauerstoff in den Kolben A eintreten. Der Sauerstoff wird fast augenblicklich verflüssigt; der Strom kann sehr stark sein, ohne dass Gas aus dem mit Quecksilber verschlossenen Rohr k austritt. Schliesst man den Hahn h , so steigt das Quecksilber sofort in dem Rohre k zu beträchtlicher Höhe. Die Grösse des Minderdruckes ist natürlich abhängig von der Temperatur der flüssigen Luft, durch welche A gekühlt wird. Bei frisch hergestellter flüssiger Luft von -192.5° war die Höhe der Quecksilbersäule 520 mm bei einem äusseren Atmosphärendruck von 751 mm: Die Tension des flüssigen Sauerstoffs beträgt demnach bei -192.5° 231 mm.

Wenn 2 L der Wasserstoffsuperoxydlösung im Kipp'schen Apparat verbraucht sind, wird derselbe neu beschickt. Hierzu schliesst man h und öffnet die Hähne h_1 und h_2 . Man kann nun durch einen Heber die Flüssigkeit aus K_1 soweit abziehen, dass eben noch Wasserverschluss bleibt. Es wird dann sofort neue Mischung von Wasserstoffsuperoxydlösung und Schwefelsäure eingefüllt, h_2 geschlossen und h wieder geöffnet. Der zweite Kipp'sche Apparat dient also nur dazu, um den ersten ohne Luftzutritt neu füllen zu können.

Die Ausbeute betrug bei einem Versuch aus $12\frac{1}{2}$ L Wasserstoffsuperoxydlösung von 3.18 pCt. 285 g flüssiger Sauerstoff, also pro Liter 23 g, während sich 30 g berechnen; einen Theil des gasförmig entwickelten Sauerstoffs verliert man in dem Kipp'schen Apparat

¹⁾ Vergl. die Veröffentlichung des Einen von uns über Erzeugung hoher Vacua, diese Berichte 36, 3456 [1903].

durch Entweichen aus dem Trichterrohr in Folge der Löslichkeit des Kaliumbichromats. Die Herstellung des flüssigen Sauerstoffs auf die beschriebene Art geht schnell von statten. Man kann bei den angegebenen Dimensionen des Apparates in einer Stunde leicht 170 g davon erhalten. Der Verbrauch an flüssiger Luft ist nur gering.

Die Analyse des erhaltenen flüssigen Sauerstoffs wurde in der Weise bewerkstelligt, dass durch Herausheben des Kolbens aus der flüssigen Luft der Sauerstoff ganz, oder falls es nur auf qualitative Feststellung der Abwesenheit von Stickstoff ankam, ein Theil desselben vergast und in einen mit frisch destillirtem Wasser gefüllten Gasometer übergeführt wurde¹⁾. Aus dem Gasometer wurde dann das Gas in eine Bunte'sche Bürette gesaugt. Als Absorptionsmittel diente für die nachfolgend angeführten Analysen stets alkalische Ferritartratlösung²⁾, da wir die Angabe anderer Autoren³⁾ bestätigt fanden, dass bei der Analyse reinen oder hochprocentigen Sauerstoffs die Genauigkeit der Resultate entschieden in Folge von Kohlenoxydbildung beeinträchtigt wird, wenn man alkalische Pyrogallussäurelösung zur Absorption verwendet.

Die Gasanalyse ergab bei drei verschiedenen Präparaten des in der geschilderten Weise dargestellten Sauerstoffs 99.8, 99.9 und 99.7 pCt.

In diesen Sauerstoff getaucht, änderte das galvanische Thermometer seinen Widerstand im Laufe von 30 Minuten nicht. Die Ablesungen an der Wheatstone'schen Brücke schwankten nur zwischen 2 Theilstrichen (Millimetern), wie es durch Einstellungsfehler bedingt ist. Der Siedepunkt wurde auch mit zwei Pentanthermometern bestimmt, welche von verschiedenen Fabrikanten bezogen und beide von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüft waren.

¹⁾ Von siedendem Sauerstoff oder siedender Luft lassen sich, wenn die flüssigen Gase sich in einem Kölbchen befinden, Flüssigkeitsproben zur Analyse in der Weise entnehmen, dass man das Kölbchen mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschliesst, durch den zwei Glasröhrchen in der nämlichen Art geführt sind, wie bei einer Spritzflasche. Das kurze Röhrchen hat an einem Ende ein Stückchen weichen Gummischlauch. Drückt man diesen mit den Fingern einen Augenblick zu, so tritt eine Flüssigkeitsprobe aus dem anderen Rohre aus und kann in den Gasometer geleitet werden. Befindet sich das flüssige Gas in einem Weinhold'schen Vacuumgläschen, so ist zur Erzeugung des erforderlichen Druckes an Stelle des Gummischlauches ein kleiner Gummiball als Blasebalg zu setzen.

²⁾ De Koninck, Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 727.

³⁾ Vergl. A. Classen, Ausgewählte Methoden d. analyt. Chem., 2. Bd., 1903, S. 8.

Diese Bestimmung ergab:

mit Thermometer I . . .	—182.2° (corr.)
mit Thermometer II . . .	—181.5° (corr.)
im Mittel	—181.8°

Absorptionsfähigkeit des flüssigen Sauerstoffs für Stickstoff.

Nicht von vornherein war die Bedingung vollständiger Dichtigkeit des Apparates und vollständiger Luftverdrängung so sorgfältig eingehalten worden, wie es für Darstellung chemisch reinen, flüssigen Sauerstoffs nothwendig ist. So wurde zunächst ein Präparat gewonnen, dessen Analyse nur 97.5 pCt. Sauerstoff ergab. Wir versuchten, es durch Destillation weiter zu reinigen, fractionirten 285 g eines solchen nicht ganz reinen Sauerstoffs und fingen in Vorlagen, die mit flüssiger Luft gekühlt wurden, eine erste Fraction von 110 g, eine zweite von 144 g auf. Die Analysen ergaben das uns sehr überraschende Resultat, dass Fraction I, welche nach längerem Stehen der in flüssiger Luft aufbewahrten offenen Vorlage analysirt wurde, jetzt 20 pCt. Stickstoff enthält, Fraction II 5 pCt.

Es war demnach jetzt viel mehr Stickstoff vorhanden, als vorher. Dies konnte nur erklärt werden durch Zutritt von Stickstoff aus der atmosphärischen Luft.

In der That brachte das Experiment nun sofortige Klarheit darüber, dass flüssiger Sauerstoff, welcher unter seinen Siedepunkt abgekühlt ist, ein äusserst energisches Absorptionsmittel für Stickstoffgas darstellt.

Aus einer grösseren Anzahl von Versuchen, welche zum Beweise dieser Thatsache angestellt wurden, seien die folgenden näher beschrieben.

1. In dem Kölbchen α (Fig. 2) von 25 ccm Inhalt wurde reiner Sauerstoff verflüssigt. Wir leiteten dann durch ein bis auf den Boden des Kölbchens reichendes Rohr reinen, trockenen Stickstoff aus einem Gasometer ein, während das Kölbchen in dem —190.5° kalten Bade flüssiger Luft verblieb. Der kräftige Stickstoffstrom wurde sofort vollständig aufgenommen, ohne dass Gas aus dem in Quecksilber eben eintauchenden

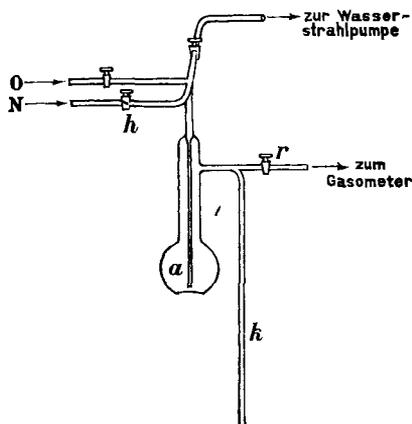


Fig. 2.

Rohre *k* austrat. Als der Sauerstoff mit Stickstoff gesättigt schien, wurde Hahn *h* geschlossen, das Gefäss mit flüssiger Luft entfernt und die Mischung von flüssigem Sauerstoff und Stickstoff vollständig vergast. Alles Gas wurde in einem Gasometer aufgefangen, gemessen und eine Probe analysirt.

100 ccm enthielten 67.6 ccm O.

Gesamtvolumen des Gases 6.847 L.

Das Gas war feucht (mit einer Elster'schen Gasuhr) gemessen worden bei einer Temperatur von 13.5° und dem Barometerstand von 755 mm.

Aus diesen Daten berechnet sich die Menge des angewandten flüssigen Sauerstoffs zu 6.1688 g oder 5.440 ccm, wenn das spezifische Gewicht des flüssigen Sauerstoffs zu 1.134 angenommen wird. Das gelöste Stickstoffgas berechnet sich zu 2.5956 g oder 2.069 L. Der flüssige Sauerstoff hatte also bei -190.5° das 380-fache seines Volumens oder 42 pCt. seines Gewichtes an Stickstoff gelöst.

2. Zu einem zweiten, mit grosser Sorgfalt durchgeführten Versuch diente das gleiche Kölbchen von 25 ccm Inhalt. Aus dem für Stickstoffzuleitung bestimmten Theil des Apparates wurde die Luft vollständig durch reinen Stickstoff verdrängt, dann nach Schliessung von Hahn *h* das übrige Apparatsystem mit reinem Sauerstoff gefüllt. Der Sauerstoff wurde diesmal vor Verflüssigung analysirt.

Gefunden 99.4 Vol.-pCt.

Es wurde nunmehr 10 Minuten lang verflüssigt, bis das Kölbchen etwas über die Hälfte gefüllt war. Hiernach liessen wir reinen Stickstoff in kräftigem Strom eintreten. Die Temperatur der flüssigen Luft betrug -191.5° . Die ersten 5–6 Liter Stickstoffgas wurden glatt absorbirt. Dann begann Gas aus *k* auszutreten; das Einleiten wurde aber noch so lange fortgesetzt, bis beim Schliessen von *h* kein Zurücksteigen des Quecksilbers in Rohr *k* mehr stattfand.

Das Volumen des flüssigen Sauerstoffs hatte sich fast bis zum Halse des Kölbchens *a*, d. h. schätzungsweise um mehr als die Hälfte des ursprünglichen Volumens vermehrt. Die Flüssigkeit wurde nun vollständig vergast und das Gas durch *r* in einen grossen Gasometer geleitet. Das aus Letzterem austretende Wasser wurde gewogen. Es betrug 17850 g. Es war ferner $t = 9.9^{\circ}$, $b = 724.4$ mm (nach Abzug des vorhandenen Wasserdrucks im Gasometer).

Die Analyse des Gases ergab:

O 63.4, N 36.6 pCt.

Aus diesen Daten berechnet sich der angewandte flüssige Sauerstoff zu 14.880 g oder 13.122 ccm, das gelöste Stickstoffgas zu 7.5408 g

oder 6.0105 Liter. Es löst also flüssiger Sauerstoff bei -191.5° nach vollständiger Sättigung das 458-fache seines Volumens oder 50.7 pCt. seines Gewichtes an Stickstoffgas.

Selbstverständlich sinkt mit der Aufnahme von Stickstoff der Siedepunkt des flüssigen Sauerstoffs. Der directe Versuch ergab als Siedepunkt eines mit Stickstoff bei -192° annähernd gesättigten Sauerstoffs -188.8° . In diesem Falle hatten nach directer Wägung 66 g Sauerstoff 31 g Stickstoff aufgenommen, was einer Mischung von 68 Gewichtsprocent (= 65.1 Vol.-pCt.) Sauerstoff entspricht. Nach der Tabelle, welche wir Ramsay und Baly¹⁾ verdanken, liegt der Siedepunkt einer solchen Mischung bei -189.17° . Bemerkenswerth ist, dass der Siedepunkt auch bei vollständiger Sättigung mit Stickstoff nicht bis auf die Temperatur des Kühlbades sinkt. Denn es war:

Nach Versuch	Temperatur der flüssigen Luft	Der Zusammensetzung der gesättigten Lösung entspricht als Siedepunkt nach Baly
No. 1	-190.5°	-188.77°
» 2	-191.5°	-189.43°

Als Vorlesungsversuch lässt sich die grosse Absorptionsfähigkeit des abgekühlten, flüssigen Sauerstoffs für Stickstoff oder Luft demonstrieren, wenn man ein mit flüssigem Sauerstoff halbgefülltes Kölbchen in flüssige Luft taucht und es mit einem Stopfen verschliesst, durch den ein Einleitungsrohr bis in den flüssigen Sauerstoff geführt ist. Verbindet man das andere Ende des Einleitungsrohres mit einer etwas Wasser enthaltenden Waschflasche oder mit einer Gasuhr, so wird durch diese hindurch Luft in starkem Strome angesaugt: je 15 g flüssiger Sauerstoff absorbiren bei -191.5° etwas über 6 Liter reinen Stickstoff und eine noch grössere Menge Luft, da in diesem Falle auch der Sauerstoff der Luft vollständig condensirt wird.

Die Aufnahmefähigkeit des abgekühlten flüssigen Sauerstoffs für Stickstoffgas legte die Frage nahe, ob auch siedender Sauerstoff noch Stickstoff absorbirt. Der Versuch entschied auch diese Frage im bejahenden Sinne. Zwar, wenn siedender Sauerstoff in ein Weinhold'sches Gefäss gegossen wird und ruhig stehen bleibt, werden im Laufe einer halben Stunde keine merklichen Mengen Stickgas aufgenommen; der directe Versuch ergab bei einem flüssigen Sauerstoff von 99.3 Vol.-pCt. nach 30 Minuten langem Stehen 99.2 Vol.-pCt. Sauerstoff. Die Verwandtschaft des Sauerstoffs zu Stickstoff bildet

¹⁾ Philos. Magaz. 49, 521 [1900].

also kein Hinderniss für die Aichung von Thermometern mit Hilfe von siedendem Sauerstoff. Gleichwohl nimmt auch siedender Sauerstoff erhebliche Mengen Stickstoff auf, wenn der Letztere einige Zeit lang durchgeleitet wird.

a) 61 g flüssiger Sauerstoff, dessen Analyse 99.8 pCt. ergeben hatte, wurde in siedendem Zustande in eine Vacuumschale gegossen und 15 Minuten lang Stickstoff hindurchgeleitet.

Analyse: O 94.6 pCt.

b) Ein flüssiger Sauerstoff von 99.4 pCt. wurde in gleicher Weise behandelt.

Analyse: O 94.8 pCt.

c) Bedeutend mehr Stickstoff wurde noch aufgenommen, als wir den siedenden Sauerstoff in ein langes Vacuumglas füllten und eine Viertelstunde lang Luft aus dem Gasometer durch eine 10 cm hohe Schicht des flüssigen Sauerstoffs hindurchdrückten.

Analyse: O 87.2 pCt.

Offenbar sind die Mengen des aufgenommenen Stickstoffs hierbei von dem Druck abhängig, mit dem Letzterer eingepresst wird. Jedenfalls erklärt sich daraus, dass selbst siedender Sauerstoff noch Stickstoff aufzunehmen vermag, der Umstand, dass es nicht möglich ist, durch fractionirte Destillation von flüssiger Luft reinen Sauerstoff zu gewinnen. Flüssiger Sauerstoff, der einmal mit Stickstoff verunreinigt ist, hält auch beim Destilliren hartnäckig kleine Mengen davon zurück. Dies geht schon aus dem über die Fractionirung flüssiger Luft Gesagten hervor: es wurde durch folgenden Versuch noch besonders erwiesen für eine künstlich hergestellte Lösung von Stickstoff in flüssigem Sauerstoff.

Durch ca. 60 g reinen flüssigen Sauerstoff wurden 400 ccm Luft gesaugt. Eine Flüssigkeitsprobe der Lösung wurde analysirt.

Gehalt: 98.9 pCt. Sauerstoff.

Es wurde nun die Hälfte des flüssigen Sauerstoffs abdestillirt und eine Probe des Rückstandes wieder analysirt.

Gehalt: 99.3 pCt. Sauerstoff.

Schliesslich wurde bis auf einen kleinen Rest [verdampft. Die Analyse ergab 99.4 pCt. Sauerstoff.

Ein mit 1 pCt. Stickstoff versetzter flüssiger Sauerstoff giebt also den Stickstoff beim Abdestilliren nur sehr allmählich und nicht vollständig wieder ab.

Das neu aufgefundenene Absorptionsvermögen des flüssigen Sauerstoffs erfordert die oben beschriebenen Vorsichtsmaassregeln, wenn man chemisch reinen Sauerstoff, etwa zu physikalischen Zwecken, zur Aichung von Thermometern, darstellen will. Der Sauerstoff ist unter sorgfältiger Fernhaltung von Luft zu bereiten, denn die Luft, welche sich im Verflüssigungsapparate befindet oder in Folge

von Undichtheiten angezogen wird, gelangt unfehlbar mit zur Condensation. Ferner darf der flüssige Sauerstoff nie im abgekühlten, sondern nur im siedenden Zustande mit Luft in Berührung kommen. Beim Umfüllen muss das Gefäss, bevor man es öffnet, aus dem Kältebade herausgehoben und solange gewartet werden, bis der Innendruck auf 1 Atm. gestiegen ist. Die Differenzen, welche die Siedepunktbestimmungen des Sauerstoffs durch verschiedene Forscher trotz augenscheinlich aufgewendeter grosser Sorgfalt zeigen — die gefundenen Werthe schwanken von $-181.2^1)$ bis $-184^{0.2)}$, ja selbst -186^0 — können wohl theilweise auf die Absorptionsfähigkeit des abgekühlten, flüssigen Sauerstoffs für Stickstoff zurückgeführt werden.

Die Lösungsfähigkeit von Stickstoff in flüssigem Sauerstoff bildet eine interessante Parallele zu dem Verhalten der Wasserstoffverbindungen beider Gase, zur Lösungsfähigkeit von Ammoniakgas in Wasser.

184. Ernst Erdmann: Ueber die Zusammensetzung und Temperatur der flüssigen Luft.

[Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium für angewandte Chemie in Halle a/S.]

(Eingegangen am 14. März 1904.)

Für die Zusammensetzung und die Temperatur der »flüssigen Luft« oder richtiger der Mischung verflüssigter Gase, welche aus den Luftverflüssigungsmaschinen ausfliesst, ist die in der voranstehenden Mittheilung festgestellte Löslichkeit des Stickstoffs in flüssigem Sauerstoff zweifellos von Bedeutung. Je länger ein unter seinen Siedepunkt abgekühlter Sauerstoff in der Maschine mit überschüssigem Stickstoff in Berührung bleibt, um so vollständiger kann er sich damit sättigen. Hierauf möchte ich die Thatsache zurückführen, dass die Zusammensetzung der »flüssigen Luft« eine ganz andere, viel stickstoffreichere ist, wenn sie 5—10 Minuten lang im Apparate bleibt, als wenn sie bei geöffnetem Ablassventil ständig abfliesst.

Die Versuche, welche in dieser Richtung mit der dem hiesigen Institute für angewandte Chemie gehörigen Hampson-Maschine angestellt wurden, hatten das Ergebniss, dass die mit einem geachteten Pentanthermometer unmittelbar nach Ausfluss bestimmte Temperatur der »flüssigen Luft« je nach Art des Arbeitens zwischen -194.5^0

¹⁾ Ladenburg und Krügel, diese Berichte 32, 1818 [1899].

²⁾ Wroblewski, Compt. rend. 98, 982; 100, 979.