

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.

und -191° , der Sauerstoffgehalt aber zwischen 28 und 57 pCt. schwankte. Bei diesen Versuchen betrug der zur Verflüssigung angewandte Druck stets 160—165 Atmosphären; ob die expandirte Luft frei ausströmte oder in den Kalkreiniger zurückgeführt wurde, war gegenüber der Zeitdauer des Verweilens der verflüssigten Gase im Apparat von untergeordneter Bedeutung. Einige dieser Versuche seien genauer angeführt.

1. Die auf Atmosphärendruck expandirte Luft kehrte in den Kreisprocess zurück. Die »flüssige Luft« blieb 8 Minuten lang im Apparat, dann wurde eine Probe direct aus der Verflüssigungsmaschine in einen Gasometer geleitet und analysirt.

Gehalt: 30.6 pCt. Sauerstoff. Temperatur -193.2° .

2. Die expandirte Luft strömte frei aus. Die »flüssige Luft« blieb 10 Minuten lang im Apparat.

Gehalt: 28.1 pCt. Sauerstoff. Temperatur -194° .

3. Die expandirte Luft strömte frei aus. Die »flüssige Luft« wurde bei ständig offenem Ablassventil in einem sehr guten Vacuumgefäss aus unversilbertem Glas aufgefangen. Nach wiederholtem Entleeren und Füllen des Gefässes wurde während des Einfließens die Temperatur bestimmt und zu -191.3° gefunden. Eine sofort entnommene Flüssigkeitsprobe (vergl. vorstehende Mittheilung, S. 1188, Fussnote) ergab ein Gas von 57.2 pCt. Sauerstoffgehalt.

Es sei bemerkt, dass die Temperatur, mit welcher die »flüssige Luft« aus der Maschine tritt, nicht nothwendiger Weise dem Siedepunkte der Gasmischung zu entsprechen braucht, wenn sie diesen auch nach dem Austritt natürlich schnell annehmen wird.

Ich fasse die Verflüssigung von Gasgemischen in folgender Weise auf:

Wird reines Sauerstoffgas unter constantem Atmosphärendruck abgekühlt, so muss es sich in dem Augenblick zu verflüssigen beginnen, sobald die Temperatur von -182° unterschritten wird, da bei dieser Temperatur die Tension des verflüssigten Sauerstoffs dem Atmosphärendruck gleich ist. Ist das Sauerstoffgas aber verdünnt mit einem indifferenten Gase, z. B. mit Wasserstoff, so wird eine Verflüssigung des Sauerstoffs nicht bei seinem Siedepunkt eintreten, sondern erst bei einer niedrigeren Temperatur, dann nämlich, wenn die Tension des flüssigen Sauerstoffs niedriger wird als der Partialdruck, den das Sauerstoffgas in dem Gasgemisch ausübt.

Die Richtigkeit dieser Anschauung wurde an einem Gasgemisch aus 49 pCt. Sauerstoff und 51 pCt. Wasserstoff geprüft. Der Verflüssigungspunkt eines solchen künstlich hergestellten und analysirten¹⁾

¹⁾ Die Ausführung der in dieser Mittheilung angegebenen Gasanalysen verdanke ich Hrn. Studiosus F. Bedford.

Gasgemisches wurde in einem zu diesem Zweck construirten Apparate bestimmt, welcher die Verflüssigung in einem Capillarrohre zu beobachten gestattete. Der Verflüssigungspunkt wurde zu -189.3° gefunden bei einem Druck von 790 mm.

In diesem Falle betrug der Partialdruck des Sauerstoffgases in dem Gasgemisch $\frac{49}{100} \times 790 = 387$ mm. Nach der Tabelle von Baly²⁾ über die Tension des Sauerstoffs ergibt sich hiernach der berechnete Verflüssigungspunkt zu -188.35° . Diese Uebereinstimmung kann, vorbehaltlich genauerer Untersuchung, genügen, da die Temperatur mit einem nur in ganze Grade eingetheilten Pentanthermometer gemessen wurde, dessen Correctionsfehler bei der Aichung auf 0.5° abgerundet war; auch wird der Verflüssigungspunkt erklärlicher Weise leicht ein wenig niedriger gefunden werden, als er thatsächlich ist.

Analoges wird nun für die Luft gelten, bei welcher der normale Partialdruck des Sauerstoffs $\frac{20.9}{100} \times 760 = 158.8$ mm beträgt. Es ist dies nach Baly¹⁾ die Tension des Sauerstoffs bei -195.5° (merkwürdigerweise genau der Siedepunkt des Stickstoffs). Unter Atmosphärendruck²⁾ kann erst bei dieser Temperatur eine Verflüssigung des Sauerstoffs der Luft eintreten. Der unter seinen Siedepunkt abgekühlte Sauerstoff wird sich nun mehr oder weniger vollständig mit Stickstoff sättigen.

Dieser Betrachtung entspricht die Thatsache, dass eine Verflüssigung von Sauerstoff nicht eintritt, wenn man gasförmige Luft durch ein Kölbchen leitet, welches auf -193° abgekühlt ist³⁾. Enthält dieses Kölbchen aber flüssigen Sauerstoff, so wird jetzt die Luft beim Durchleiten vollständig absorbiert, denn durch die Absorption des Stickstoffs wächst der Partialdruck des Sauerstoffs auf eine Atmosphäre, und das Gas wird nun natürlich verflüssigt.

Die niedrigste Temperatur der »flüssigen Luft«, welche von mir gemessen wurde, betrug -194.5° . Bei der Darstellung dieser flüssigen Luft entwich die expandirte Luft frei in die Atmosphäre. Die Temperaturmessung fand unmittelbar nach Austritt aus der Hampson-

¹⁾ Philos. Magaz. 49, 517 [1900].

²⁾ Es ist hier angenommen, dass eine Verflüssigung der Luft nicht in der inneren Spirale, sondern erst beim Ausströmen der comprimierten Luft stattfindet.

³⁾ Auch Holborn und Wien (Wiedemann's Ann. 59, 213) fanden, dass die Luft noch bei 190° als ein vom Sättigungszustand entfernter Dampf aufzufassen ist, der den Gasgesetzen nahe folgt.

Maschine statt, nachdem die flüssige Luft sich vorher 15 Minuten lang in derselben angesammelt hatte.

Ersichtlich fällt diese gemessene Temperatur mit dem berechneten Verflüssigungspunkt sehr nahe zusammen.

185. H. Kiliiani und P. Loeffler:

Ueber die Zersetzung des Milchzuckers durch Kalkhydrat.
Constitution des Parasaccharins.

[Aus der medicinischen Abtheilung des Universitätslaborat. Freiburg i. Br.]
(Eingegangen am 7. März 1904.)

Von den Producten, welche bei der Einwirkung von Kalkhydrat auf Milchzucker entstehen, waren bisher nur zwei sicher erkannt worden: das Isosaccharin¹⁾ und das Metasaccharin²⁾, von welchen das Erstere in einer Ausbeute von 14 pCt., das Letztere nur zu 2.2 pCt. erhalten wurde. Was aus den übrigen ca. 83 pCt. des Zuckers wird, war noch räthselhaft. Diese Lücke wenigstens theilweise auszufüllen und zugleich neue wesentliche Beiträge zur Kenntniss der Saccharine überhaupt zu liefern, ist der Zweck der folgenden Mittheilung³⁾.

Zur ersten Orientirung dienten Mutterlaugen, welche sich bei der Darstellung von Iso- und Meta-Saccharin aus Milchzucker nach der alten Vorschrift (l. c.) ergeben hatten. Aus denselben wurde das Calcium quantitativ durch Oxalsäure gefällt, die filtrirte Säurelösung zum Syrup verdampft und dieser mittels Alkohol-Aether und schliesslich mittels Aceton in eine Anzahl von Fractionen zerlegt, von welchen keine direct zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Als aber einer der Acetonauszüge in's Baryumsalz verwandelt und dessen passend concentrirte Lösung mit dem Baryum-Doppelsaccharinat von Sanda⁴⁾ geimpft wurde, entstand rasch eine starke Krystallisation. Diese erwies sich als identisch mit dem Impfmateriel, und weitere Versuche zeigten dann, dass man aus dem Milchzucker neben Isosaccharin wesentlich mehr Metasaccharin als früher und namentlich auch reichlich Parasaccharin gewinnen kann nach folgendem Verfahren:

1 kg Milchzucker wird in 9 kg Wasser gelöst; 200 g gebrannter Kalk werden gelöscht und nach dem Erkalten hinzugegeben. Die

¹⁾ Cuisinier, Mon. sc. [3] 12, 520 [1882].

²⁾ Kiliiani, diese Berichte 16, 2625 [1883].

³⁾ Auszug aus der Dissertation des Hrn. Loeffler.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 1651 [1893].