

kungsproduct war fest. Die nach dem Zersetzen mit Säuren erhaltene Aetherlösung hinterliess ein dickes braunes Oel, das im Vacuum fractionirt und destillirt wurde. Dabei konnte eine Wasserabspaltung nicht beobachtet werden. Bis etwa 200° unter 12 mm Druck enthielten die Destillate noch viel unverändertes Piperonal. Zwischen 225° und 250° ging ein Oel über, das bald zum grössten Theil zu einer weissen Masse erstarrte, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, schön glänzende Nadeln vom Schmp. 95–96° lieferte. Die Ausbeute betrug etwa 18 g. Bei der Analyse erwiesen sie sich als der Methylenäther des 3.4-Dioxy-stilbens, $C_8H_8(O_2CH_2).CH:CH.C_6H_5$.

0.1637 g Subst.: 0.4811 g CO_2 , 0.0803 g H_2O .

Ber. C 80.36, H 5.36.

Gef. » 80.15, » 5.45.

In Chloroformlösung mit Brom zusammengebracht nimmt es 2 Atome auf, wobei sich das Dibromid als weisser Niederschlag ausscheidet, welcher abgesaugt und aus Benzol krystallisirt wird. Man erhielt so sehr kleine, schön weisse Kryställchen, welche bei 188° zu einer braunen Flüssigkeit schmolzen.

0.1521 g Subst.: 0.1476 g AgBr.

$C_{15}H_{14}O_2Br_2$. Ber. Br 41.66. Gef. Br 41.30.

Ueber das Verhalten dieses Dibromids gegen Wasser, Alkohole u. s. w. werden wir in Bälde weitere Mittheilung machen.

Stuttgart, März 1904.

Laboratorium f. allgem. Chemie, Technische Hochschule.

223. Alfred Stock: Ueber die Löslichkeit des Stickstoffes in flüssigem Sauerstoff.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 31. März 1904.)

Im letzten Heft der »Berichte« (S. 1184) befindet sich eine Abhandlung von E. Erdmann und Bedford: »Ueber Reindarstellung und Eigenschaften des flüssigen Sauerstoffes«, deren wesentlichster Theil in der Feststellung der Thatsache besteht, dass flüssiger Sauerstoff unterhalb seines Siedepunktes Stickstoff absorbiert. Die Betrachtungen, welche die Verfasser an ihre Beobachtungen knüpfen, scheinen mir geeignet, falsche Vorstellungen über das Wesen der besprochenen Vorgänge zu erwecken.

Die Fähigkeit des Sauerstoffes, unterhalb seines Siedepunktes Stickstoff aufzunehmen, welche die HHrn. Erdmann und Bedford als »eine interessante und ihres Wissens bisher nicht bekannte Eigenschaft des flüssigen Sauerstoffes« bezeichnen, konnte nach meiner Ansicht nicht mehr überraschen, war vielmehr als selbstverständlich anzunehmen, nachdem einmal festgestellt war, dass flüssiger Sauerstoff und Stickstoff sich mit einander mischen, d. h. in einander löslich sind. Ueber die Mengen Stickstoff, welche flüssiger Sauerstoff unter Atmosphärendruck bei Temperaturen zwischen -182° und -195.5° , den Siedepunkten des reinen Sauerstoffes¹⁾ und reinen Stickstoffes, aufzunehmen vermag, sind wir durch Baly's Arbeiten²⁾ vollständig unterrichtet. Baly stellte allerdings seine Versuche so an, dass er von Gemengen flüssigen Stickstoffes und Sauerstoffes ausging, die er langsam verdunsten liess. Ist aber eine Flüssigkeit im Stande, eine andere aufzulösen, so absorbiert sie auch deren Dampf, vorausgesetzt, dass die Tension dieses Dampfes höher ist als seine Tension in der entstehenden Lösung. Um nichts anderes handelt es sich bei den Versuchen der HHrn. Erdmann und Bedford.

Den von Baly gegebenen Tabellen lässt sich ohne weiteres entnehmen, wieviel Stickstoff durch flüssigen Sauerstoff bei einer bestimmten Temperatur absorbiert werden muss. Wir finden dort, dass die stickstoffgesättigte Lösung bei -191.5° , der von den HHrn. Erdmann und Bedford bei einer Versuchsreihe (S. 1191) benutzten Temperatur, 48 pCt. Sauerstoff enthält. Die HHrn. Erdmann und Bedford fanden 46 pCt.³⁾, fast genau denselben Werth.

Der flüssige Sauerstoff wird bei einer gewissen Temperatur, sobald überschüssiger Stickstoff zugegen ist, so viel davon absorbiren, dass der Siedepunkt der entstehenden Lösung gleich dieser Temperatur ist. Wenn die HH. Erdmann und Bedford fanden, dass »der Siedepunkt auch bei vollständiger Sättigung mit Stickstoff nicht bis auf die Temperatur des Kühlbades sinkt«, so ist die — übrigens sehr geringfügige — Differenz (es handelt sich um 2°) höchst wahrscheinlich dadurch zu erklären, dass die gekühlte Flüssigkeit eben nicht ganz so kalt war wie das Kühlbad.

1) Es sei übrigens darauf hingewiesen, dass reiner, flüssiger Sauerstoff schon 1900 von Baly aus Kaliumpermanganat erhalten wurde. Der von Baly angegebene Siedepunkt, -182° , stimmt mit dem von den HHrn. Erdmann und Bedford gefundenen, -181.8° , überein.

2) Philos. Magaz. 49, 521 [1900].

3) Hier sind die nach völliger Verdampfung gemessenen Volumprocente gemeint. 45.9 Vol.-pCt. Sauerstoff entsprechen den von den HHrn. Erdmann und Bedford gefundenen 49.3 Gewichts-pCt.

Es ist selbstverständlich, dass reiner Sauerstoff bei seiner Siedetemperatur, unter Atmosphärendruck also bei -182° , gar keinen Stickstoff absorbiren kann, wie daraus hervorgeht, dass anderenfalls seine Temperatur sinken müsste, weil die entstehende Lösung einen niedrigeren Siedepunkt haben würde. Wenn die HHrn. Erdmann und Bedford das Gegentheil festgestellt zu haben glauben, so befinden sie sich im Irrthum. Einwandfrei ist nur einer von ihren Versuchen, als sie nämlich fanden, dass in einem Weinhold'schen Gefäss ruhig stehender Sauerstoff »im Laufe einer halben Stunde keine merklichen Mengen Stickgas aufgenommen« hatte. Sobald sie aber Stickstoff durch den flüssigen Sauerstoff hindurchleiteten, sank dessen Temperatur als Folge der Verdunstungskälte, und er war nunmehr befähigt, Stickstoff zu absorbiren. Die Temperaturerniedrigung durch Verdunstung wird natürlich stärker, wenn der durchgepresste Stickstoffstrom verstärkt wird, und nur deshalb sind »die Mengen des aufgenommenen Stickstoffes offenbar von dem Druck abhängig, mit dem Letzterer eingepresst wird«.

Es handelt sich bei den Versuchen der HHrn. Erdmann und Bedford also nur um einen physikalischen Vorgang, den die Theorie bis in die Einzelheiten voraussehen liess. Ganz unangebracht muss es erscheinen, und auf die Betonung dieser Thatsache kommt es mir hier vor allem an, dabei von »Verwandtschaft des Sauerstoffes zu Stickstoff« zu reden und zu sagen: »Die Lösungsfähigkeit von Stickstoff in flüssigem Sauerstoff bildet eine interessante Parallele zu dem Verhalten der Wasserstoffverbindungen beider Gase, zur Lösungsfähigkeit von Ammoniakgas in Wasser.« Alle bekannten Umstände sprechen dagegen, dass bei der Lösung von Stickstoff in Sauerstoff irgend eine weitere Einwirkung der beiden Elemente auf einander stattfindet. Nach Ladenburg und Krügel¹⁾ vollzieht sich die Mischung ohne Volumänderung; die Siedepunkte der Lösungen liegen sämtlich zwischen den Siedepunkten der beiden Componenten, d. h. die Regelmässigkeit ist so gross, wie sie bei Lösungen zweier in allen Verhältnissen mit einander mischbaren Flüssigkeiten nur sein kann.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1415 [1899].