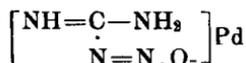


diese Eigenschaft kommt bekanntlich den α -Dioximen und, wie wir in dieser Mittheilung gezeigt haben, dem Benzoylpyridinoxim ebenfalls zu.

Diesen von Thiele beschriebenen Reactionen schliesst sich auch das Verhalten des Nitrosoguanidins gegen Palladoverbindungen vollkommen an. Lässt man nämlich Palladiumammoniumchlorür, $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$, auf Nitrosoguanidin in wässriger Lösung in Gegenwart von etwas essigsauerm Ammonium einwirken, so entsteht ein reichlicher, kanariengelber, aus sehr kleinen Krystallen bestehender Niederschlag, dem nach der Analyse die Formel:



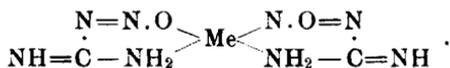
zukommt.

0.1807 g Sbst.: 0.0688 g Palladium.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_2$ Pd. Ber. Pd 37.92. Gef. Pd 38.07.

Der Körper zeichnet sich durch grossen Beständigkeitsgrad aus und ist in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln nur wenig löslich.

Das eben geschilderte Verhalten des Nitrosoguanidins lässt somit die Analogie dieser Verbindung mit den α -Dioximen einerseits und mit dem Benzoylpyridinoxim andererseits noch deutlicher hervortreten. Nichts liegt also näher, als anzunehmen, dass auch die Metallverbindungen des Nitrosoguanidins ganz ähnlich wie die Dioximine constituirt sind, indem sich die beiden Atomgruppen NOH und NH_2 an der Bildung der cyclisch gebauten Complexverbindung betheiligen, wie es durch die folgende schematische Formel versinnlicht wird:



541. Alfred Stock und Carl Nielsen: Ueber die gasanalytische Untersuchung hochprocentiger Gase.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.]

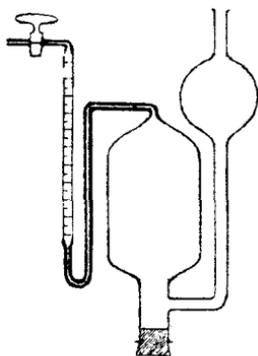
(Eingegangen am 8. October 1906.)

Es ist allgemein bekannt, dass den gebräuchlichen gasanalytischen Methoden, bei denen wässrige Absorptionsmittel für die Bestimmung der einzelnen Gase dienen, eine principielle Fehlerquelle anhaftet: das starke Lösungsvermögen des Wassers für Gase, in erster Linie für die atmosphärische Luft. Die Ungenauigkeit der Analyse wird ausserordentlich gross, sobald reine, d. h. sehr hochprocentige, Gase zu untersuchen sind. In der Litteratur scheint uns dieser Umstand

zu wenig berücksichtigt zu sein; darum wollen wir hier einige Beobachtungen mittheilen, die wir gelegentlich der in der folgenden Abhandlung beschriebenen Versuche bei der Analyse reinen Sauerstoffes machten, und welche ohne weiteres auch auf andere Gasbestimmungen übertragen werden können.

Den reinen Sauerstoff stellten wir meist durch Erhitzen von Kaliumchlorat mit etwas Manganoxyd dar. Bei Einhaltung gewisser Bedingungen (vergl. die folgende Mittheilung) erhielten wir ein praktisch reines Gas, welches sich weder durch Reactionen noch Analyse von elektrolytisch dargestelltem, über heissen Platinasbest geleiteten und getrockneten Sauerstoff unterschied.

Zur genauen Bestimmung kleiner Gasreste unter 1 pCt. schmolzen wir an eine gewöhnliche Hempel'sche Gaspipette eine Messpipette von 1 ccm Inhalt an (s. d. Figur). Sie stand mit einem capillar gebohrten Hahn in Verbindung, durch welchen die Gasfüllung aus dem Vorrathsgefäss erfolgte. Statt den in der Gaspipette von Sauerstoff befreiten Gasrest in die Hempel'sche Bürette zurückzuführen, liessen wir ihn in die 1 ccm-Pipette zurücktreten und nahmen hier die Ablesung vor.



Zur Sauerstoffabsorption benutzten wir entweder das Hempel'sche Absorptionsmittel, Kupferdrahtnetz in carbonathaltigem Ammoniak¹⁾, oder alkalische Ferrotartratlösung. Beide liefern gleiche Resultate; die Hempel'sche Füllung verdient aber den Vorzug, weil sie schneller, auch bei geringerem Schütteln der Absorptionspipette, absorbiert und eine grosse Anzahl von Versuchen erlaubt, während die Eisenlösung sich rasch erschöpft. Eine geringe Fehlerquelle veranlasste bei Verwendung des Hempel'schen Absorptionsmittels der Umstand, dass die Sperrflüssigkeit, über welcher in der 1 ccm-Pipette abgelesen wurde, aus einer ammoniakalischen Lösung und nicht aus reinem Wasser bestand. Die Tension frischer Hempel'scher Lösung betrug bei Zimmertemperatur 60 mm, diejenige schon öfter gebrauchter 25 mm; die abgelesenen Gasvolumina wurden also um höchstens 5 pCt. ihres Werthes zu gross gefunden, was bei ihrer absoluten Kleinheit (durchschnittlich ca. 0,2 ccm) nicht in Betracht kam.

¹⁾ Die Absorption erfolgt bei neuen Lösungen langsamer als bei gebrauchten; man leitet daher zweckmässig zunächst einige Male Luft ein.

Aus einer grossen Anzahl von Versuchen seien hier nur wenige charakteristische angeführt.

Es wurde Sauerstoff durch Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure (s. o.) dargestellt und nach 50-stündiger Dauer der Elektrolyse je 100 ccm mit einer frischen, also luftgesättigten Hempel'schen Fällung analysiert. Die nach einander erhaltenen Gasrückstände betragen 1.03, 0.66, 0.37, 0.24, 0.20, 0.18, 0.16, 0.11 ccm oder pCt. Sieben weitere Analysen gaben sämtlich Werthe, die dicht bei 0.11 ccm lagen. Der untersuchte Sauerstoff war zweifellos rein; die Gasreste waren also auf die Löslichkeit des Luftstickstoffes im wässrigen Absorptionsmittel zurückzuführen. Die ersten Analysen mit frischer Lösung geben ganz falsche Werthe, weil der gelöste Stickstoff in den Sauerstoff wie in ein Vacuum hineindiffundirt. Die Gasreste werden um so kleiner, je vollkommener die Lösung durch das „Ausspülen“ mit reinem Sauerstoff von Stickstoff befreit wird. Schliesslich wird ein Gleichgewichtszustand erreicht, weil eine gewisse Menge Luft stetig von der wässrigen Lösung im Niveaugefäss der Gaspipette neu aufgenommen wird. Die Gasreste erwiesen sich bei der spectralanalytischen Untersuchung als Stickstoff. Um der Reinheit des benutzten Sauerstoffes sicher zu sein, hatten wir ihn vor dem beschriebenen Versuche und zwar 2, 3, 4 und 28 Stunden nach Beginn der Elektrolyse analysiert, indem wir uns mehrfach mit Sauerstoff „ausgespülter“ Fällung zur Absorption bedienten. Die Rückstände betragen 0.18, 0.11, 0.15, 0.12 pCt; die Analysenresultate waren also zu diesen Zeiten bereits dieselben wie nach 50-stündigem Gange der Elektrolyse.

Wir machten eine Reihe Versuche, um die Methode genauer zu gestalten. Als einzig wirkungsvoll erwies sich aber das mehrmalige „Ausspülen“ des Absorptionsmittels mit reinem Sauerstoff. Um zu verhindern, dass der von Stickstoff ziemlich befreite Pipetteninhalt sich schnell wieder aus der Luft mit Stickstoff sättigt, überschichtet man zweckmässig die Absorptionsflüssigkeit im Niveaugefäss mit Paraffinum liquidum. Alle anderen von uns versuchten Mittel schlugen nicht an. Ersetzt man z. B. die im Niveaugefäss befindliche Luft durch Wasserstoff, so gleicht dessen grössere Diffusionsgeschwindigkeit den Vortheil der geringeren Löslichkeit im Wasser wieder aus. Auskochen der ammoniakalischen Absorptionslösung ist natürlich nicht angängig; auch bei der Ferrotartratlösung musste es unterbleiben, weil sich beim Erhitzen ein Niederschlag bildete.

Man nimmt im allgemeinen an, dass man durch Auskochen und schnelles Abkühlen ein luftfreies Wasser gewinnen kann. Als wir die Ferrotartratlösung aus frisch ausgekochtem, im Vacuum erkalteten

Wasser möglichst schnell herstellten und auch zum Füllen der Gasbürette so behandeltes Wasser nahmen, bekamen wir trotzdem bei den ersten Analysen Rückstände von 0.5–0.6 pCt. Das veranlasste uns zu untersuchen, wie schnell luftfreies Wasser bei Berührung mit der Atmosphäre wieder Luft absorbiert.

Wir kochten $1\frac{1}{2}$ L Wasser 2 Stunden lang; es waren dann alle gelösten Gase ausgetrieben, denn als abgekühlt und von neuem zum Sieden erhitzt wurde, entwich kein Gas mehr. Nachdem das Wasser im luftdicht verschlossenen Kolben Zimmertemperatur angenommen hatte, wurde es nach Öffnen des Gefässes durch einen Trichter in einen zweiten Kolben übergefüllt. Der Trichter war so gewählt, dass 1 L Wasser eine Minute zum Durchfliessen brauchte. Beim Umgiessen hielten wir ihn ganz gefüllt, so dass das Wasser in gleichmässigem ruhigen Strahl in den zweiten Kolben floss, ohne Luftblasen mitzureissen. Sobald der zweite Kolben voll war, wurde er durch einen eingeschlifenen, ein capillares Gasableitungsrohr tragenden Stopfen verschlossen und erhitzt. Das ausgetriebene Gas sammelte sich über Quecksilber.

Es ergab sich z. B., dass 1360 ccm Wasser, die im ganzen 2 Minuten der Luft ausgesetzt gewesen waren, in dieser kurzen Zeit schon wieder 5.8 ccm Gas absorbiert hatten. Kommt das ausgekochte Wasser in innigere Berührung mit Luft, etwa beim Einfüllen in eine lange Gasbürette, so erfolgt natürlich noch viel stärkere Gasabsorption. Das sorgfältige Auskochen der Luft aus Wasser hat also nur dann Zweck, wenn das Wasser weiter bei vollständigem Luftabschluss verarbeitet werden kann. Eigentlich ist das so selbstverständlich, wie z. B. ein jeder Wasser, das mit einer Chlorwasserstoffatmosphäre in Berührung war, für salzsäurehaltig ansehen wird; und doch zeigt ein Blick in die Litteratur, dass es sehr oft, selbst bei sonst recht genauen Arbeiten mit Gasen, wie etwa zu Molekulargewichtsbestimmungen, nicht berücksichtigt worden ist.

Es sei schliesslich noch ein Versuch beschrieben, der Aufschluss geben sollte, wie schnell in einer Hempel'schen Pipette die Gasdiffusion von der Flüssigkeitsoberfläche im Niveaugefäss her erfolgt. Wir füllten ein Gefäss, das die Form einer Hempel'schen Pipette, aber etwa den vierfachen Inhalt hatte, mit luftfreiem Wasser; im Niveaugefäss befand sich reiner Sauerstoff. Dann liessen wir 400 ccm Sauerstoff in die Pipette ein. 100 ccm gaben bei der Analyse unter Berücksichtigung der oben beschriebenen Vorsichtsmaassregeln 0.08 pCt. Rückstand, also 99.92 pCt. Sauerstoff, den besten Analysenwerth, den wir überhaupt bekamen. Jetzt wurde die Sauerstoffatmosphäre im Niveaugefäss durch Stickstoff ersetzt und der ruhig stehenden Pipette in längeren Pausen je 100 ccm Sauerstoff zur Analyse entnommen. Der Sauerstoff enthielt nach 3 Stunden noch immer 0.08 pCt., nach 5

Stunden 0.16 pCt. und nach 21 Stunden 0.74 pCt. Stickstoff. Wie vorauszusehen war, erfolgte bei unbewegter Pipette die Stickstoffdiffusion durch das enge Verbindungsrohr der beiden grossen Gefässe sehr langsam, machte aber die Resultate unbrauchbar, sobald das Wasser des Niveaugefässes mit dem Sauerstoff in Berührung kam.

542. Alfred Stock und Carl Nielsen: Ueber Mischungen von flüssigem Sauerstoff und Stickstoff.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. October 1906.)

Vor etwa zwei Jahren veröffentlichten E. Erdmann und Bedford eine Mittheilung »Ueber Reindarstellung und Eigenschaften des flüssigen Sauerstoffes«¹⁾, die sich hauptsächlich mit der Löslichkeit von Stickstoff in flüssigem Sauerstoff beschäftigte und eine besondere »Verwandtschaft« des Stickstoffes zum Sauerstoff darthun sollte. Bemerkungen, welche der Eine von uns an die erwähnte Arbeit knüpfte²⁾, veranlassten die HHrn. Erdmann und Bedford zu weiteren Versuchen³⁾, durch welche die erhobenen Einwände der Sache nach bestätigt wurden. Die verwandtschaftlichen Bande, welche zwischen Sauerstoff und Stickstoff bestehen sollten, erschienen in der zweiten Abhandlung der HHrn. Erdmann und Bedford bedeutend gelockert. »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« hiess es da.

Wir hätten keine Veranlassung gehabt, heute noch einmal auf die Erdmann und Bedford'schen Veröffentlichungen zurückzukommen, wenn uns nicht die dort gemachte Angabe auffallend erschienen wäre, dass sich flüssiger Sauerstoff von gelöstem Stickstoff auch durch anhaltendes Kochen nicht befreien lasse. Danach hätten also die Verhältnisse ähnlich wie bei Wasser und Chlorwasserstoff, d. h. die Siedepunkte verdünnter Lösungen von Stickstoff in Sauerstoff höher sein müssen als der Siedepunkt des reinen Sauerstoffes. Wie vorausgeschickt sei, haben unsere im Folgenden beschriebenen Experimente die Angaben der HHrn. Erdmann und Bedford nicht bestätigt.

¹⁾ Diese Berichte 37, 1184 [1904].

²⁾ Stock, diese Berichte 37, 1432 [1904].

³⁾ Diese Berichte 37, 2545 [1904].