

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].

Aus einer Mischung von flüssigem Sauerstoff und Stickstoff lässt sich der Stickstoff durch Absieden völlig entfernen. Dass es grössere Schwierigkeiten macht, von flüssiger Luft zu reinem Sauerstoff zu gelangen, ist wohl dem Argongehalt zuzuschreiben.

Sauerstoff stellten wir dar, indem wir in einem an einer Seite zugeschweissten Eisenrohr von 1 m Länge und $4\frac{1}{2}$ cm lichter Weite eine Mischung von 700 g getrocknetem Kaliumchlorat und 100 g durch Glühen von gepulvertem Braunstein erhaltenem Manganoxyduloxyd erhitzen. Das so entwickelte Gas gab bei der gasanalytischen Untersuchung gleiche Zahlen wie elektrolytischer Sauerstoff, nämlich einen Sauerstoffgehalt von 99.8 bis 99.9 pCt. Näheres über die Analysenmethode findet sich in unserer vorhergehenden Mittheilung. Der Sauerstoff war chlorfrei, wenn das Erhitzen der Mischung langsam erfolgte und wenn das Manganoxyd kein Dioxyd mehr enthielt. Es erwies sich als vortheilhaft, nicht mehr Manganoxyd zu nehmen als oben angegeben; sonst enthielt der Sauerstoff andere gasförmige Beimengungen. Wir verflüssigten den Sauerstoff, ohne ihn vorher im Gasometer zu sammeln.

Die Darstellung des Sauerstoffes aus Kaliumchlorat ist sehr viel einfacher und billiger als die von Erdmann und Bedford benutzte Reaction von Kaliumbichromat mit Wasserstoffsuperoxyd, die übrigens nach unseren Erfahrungen auch weniger reines Gas liefert (99.7 - 99.75 pCt. Sauerstoff). Der Sauerstoff wird dabei durch den in den benutzten Lösungen enthaltenen Stickstoff verunreinigt. Wir erhielten niemals so günstige Analysenzahlen wie die HHrn. Erdmann und Bedford, die nichts Näheres darüber angeben, wie sie den bei der Analyse reinen Sauerstoffes auftretenden Schwierigkeiten (vgl. die vorhergehende Abhandlung) begegneten.

Stickstoff gewannen wir durch Erhitzen einer Lösung von 185 g Natriumnitrit, 185 g Ammoniumchlorid und 95 g Kaliumbichromat in 900 ccm Wasser. Die Mischung ergab ca. 80 L. Gas, das in Gasometern aufgefangen und vor dem Gebrauch gereinigt wurde. Um die zur Verflüssigung von Stickstoff nothwendige niedrige Temperatur zu erzielen, liess man bisher flüssige Luft im Vacuum sieden. Wir kamen einfacher zum Ziele, indem wir in frische flüssige Luft einen kräftigen Wasserstoffstrom aus einer Bombe einleiteten. Infolge der schnelleren Verdunstung sinkt die Temperatur dabei bis gegen -200° . Zur Temperaturmessung diente das schon früher von uns beschriebene Sauerstoff-Thermometer¹⁾.

Die Mischungen von flüssigem Sauerstoff und Stickstoff erhielten wir, indem wir erst Sauerstoff verflüssigten und dann gasförmigen Stickstoff zutreten liessen. Um den aufgenommenen Stickstoff wieder

¹⁾ Diese Berichte 39, 2066 [1906]

durch Sieden zu entfernen, schlugen wir drei Wege ein. Entweder erwärmten wir einen dünnen Platindraht innerhalb der Flüssigkeit durch elektrischen Strom, oder wir leiteten gasförmigen Wasserstoff¹⁾ oder endlich auch gasförmigen Sauerstoff in die Lösung ein. Das letzte Verfahren war naturgemäss das zweckmässigste.

Von vielen Versuchen seien hier zwei angeführt:

30 ccm einer Sauerstoff-Stickstoff-Mischung von 11.6 pCt. Stickstoff-Gehalt wurden auf 7 ccm eingedampft und enthielten dann noch 0.09 pCt. Stickstoff. 70 ccm »flüssiger Luft« mit 15.8 pCt. Stickstoff enthielten nach dem Verdampfen bis auf 10 ccm noch 0.38 pCt. Stickstoff und Argon. Nach dem ersten Versuche unterliegt es keinem Zweifel, dass sich der flüssige Sauerstoff von Stickstoff befreien lässt. d. h. die Siedepunkte auch verdünnter Stickstofflösungen sind niedriger als derjenige des reinen Sauerstoffes.

Im Anschluss an die vorstehend beschriebenen Experimente untersuchten wir noch die beim Mischen von flüssigem Sauerstoff und Stickstoff auftretenden Temperatur- und Volum-Änderungen. In einem durch -197° kalte flüssige Luft gekühlten Gefäss von Reagensglasform (s. Fig. 1), dessen unterer Theil von einem etwas weiteren unten offenen Glasmantel umgeben war, wurde Stickstoff verflüssigt. Seine Temperatur massen wir mit einem Sauerstoff Thermometer, dessen Rohr in der Zeichnung sichtbar ist. Alsdann condensirten wir Sauerstoff in dem sehr dünnwandigen birnenförmigen Kölbchen. Die Mengen der beiden verflüssigten Gase wurden so gewählt, dass sie ungefähr im Verhältniss der Molekulargewichte standen (10.5 ccm Stickstoff und 8 ccm Sauerstoff). Sobald genügend condensirt war, wurde in den Zwischenraum zwischen Mantel und Reagensglas, der bis dahin mit der als Kühlmittel dienenden flüssigen Luft gefüllt war, von unten Wasserstoff eingeleitet, um den Temperaturexaustausch zwischen Apparat und Kühlbad zu verlangsamen. Nachdem wir etwa 15 Minuten gewartet hatten, damit der Sauerstoff dieselbe Temperatur annehmen konnte wie der Stickstoff, zertrümmerten wir das birnenförmige Gefäss und sorgten durch kräftiges Rühren mit dem Rohrstumpfe für schnelle Mischung beider Flüssigkeiten. Die Temperatur stieg innerhalb einer Minute von -197.15° auf -196.62° und blieb $1\frac{1}{2}$ Minuten constant. Dann trat wieder langsames Sinken unter dem Einfluss des Kühlbades ein. Es war also beim Mischen des flüssigen Sauerstoffes mit dem Stickstoff eine Temperaturerhöhung von 0.53° erfolgt.



Fig. 1.

¹⁾ Wasserstoff ist auch bei -196° in flüssiger Luft nicht merklich löslich.

Bei einem zweiten Versuch betrug die Temperatur des Kühlbades -194.85° ; der Stickstoff wurde unter geringem Quecksilberüberdruck gehalten. Die abgelesene Temperaturerhöhung bei der Mischung war 0.59° .

Bei den beiden beschriebenen Versuchen hätte man den Einwand machen können, dass vielleicht Sauerstoff und Stickstoff vor dem Mischen nicht völlig gleich temperiert gewesen waren. Wir unternahmen daher einen Controllversuch, bei dem wir im übrigen wie vorher verfahren, aber aussen und im birnenförmigen Gefäss Sauerstoff verflüssigten. Hier trat nach der Mischung keine Temperaturänderung ein.

Um aber ganz sicher zu gehen, änderten wir die Versuchsbedingungen so ab, dass wir die Temperaturen beider Flüssigkeiten vor der Mischung messen konnten. Flüssiger Sauerstoff hat die Dichte 1.2, flüssiger Stickstoff 0.8. Eine Lösung von Stickstoff in Sauerstoff bleibt daher auf der Oberfläche des Sauerstoffes; und bringt man ruhig stehenden, abgekühlten, flüssigen Sauerstoff mit einer Stickstoff-Atmosphäre in Berührung, so hört die Absorption nach sehr kurzer Zeit auf, um erst beim Schütteln des Gefässes wieder einzusetzen. In einem, wiederum mit einem Mantel versehenen cylindrischen Gefäss (s. Fig. 2), das in flüssiger Luft von -197° stand, condensirten wir Sauerstoff. In dem Gefäss befand sich ein unten erweitertes, oberhalb der Oeffnung mit einigen Löchern versehenes Glasrohr. Der Spielraum zwischen dem cylindrischen Gefäss und der Erweiterung des Rohres betrug 1 mm. Sobald der verflüssigte Sauerstoff die Mündung des Rohres erreichte, wurde der Sauerstoffstrom abgestellt und Stickstoff zugelassen, bis das cylinderförmige Gefäss vollständig mit flüssigem Stickstoff gefüllt war. Das innere Rohr war so hoch eingestellt¹⁾, dass die Mengen Sauerstoff und Stickstoff wieder unge-



Fig. 2.

fähr im Verhältniss der Molekulargewichte standen. Nunmehr liessen wir wie früher Wasserstoff in den Mantelraum treten, entfernten das in der Figur oben befindliche glockenförmige Glasrohr und führten in das innere Rohr das Sauerstoff-Thermometer ein. Wir maassen erst die Temperatur des Sauerstoffes zu -195.95° , dann durch Heben des Thermometers diejenige des Stickstoffes zu -195.82° . Als wir jetzt die beiden Flüssigkeiten durch Auf- und Abbewegen des inneren Glasrohres mischten, stieg die Temperatur bis auf -195.4° , und zwar gleichmässig im oberen und unteren Theil der Flüssigkeit.

¹⁾ Durch ein am oberen Ende eingeklemmtes (in der Zeichnung fortgelassenes) Holzstückchen.

Später trat unter dem Einfluss des äusseren Bades wieder langsam Abkühlung ein. Auch bei diesem, vielleicht etwas weniger genauen, aber ganz einwandfreien Versuch ergab sich also beim Mischen äquimolekularer Mengen flüssigen Sauerstoffes und Stickstoffes eine Temperaturerhöhung von etwa $\frac{1}{2}^{\circ}$.

Da sich flüssiger Sauerstoff und Stickstoff ohne erhebliche Mischung übereinander schichten lassen, so gestaltete sich die Bestimmung der Volumänderung experimentell sehr einfach. An ein unten geschlossenes cylindrisches Gefäss von etwa 15 ccm Inhalt (Fig. 3) schloss sich oben ein 2 mm weites Glasrohr an. In



Fig. 3.

dem Gefäss befand sich ein kleiner, als Schwimmer dienender hohler Glaskörper, der so hergestellt war, dass er in Wasser gerade schwebte, d. h. etwa die Dichte 1 besass. Er hatte rings $\frac{1}{2}$ mm Spielraum und schwamm auf dem zunächst condensirten Sauerstoff ($D=1.2$), während der später verflüssigte Stickstoff ($D=0.8$) sich über ihm sammelte. Die Trennungsfläche zwischen dem blauen Sauerstoff und dem farblosen Stickstoff blieb ganz scharf erkennbar. Wir condensierten Stickstoff (die Mengen der beiden Stoffe waren wieder etwa äquimolekular gewählt) bis zu einer am engen Rohr angebrachten Marke, warteten einige Zeit, damit alles die Temperatur des Kühlbades, -197° , annehmen konnte und mischten dann Sauerstoff und Stickstoff durch Schütteln des ganzen Apparates. Das obere Ende des Rohres war dabei natürlich luftdicht verschlossen. Fallen des Flüssigkeitsmeniscus im engen Rohr zeigte das Auftreten einer Volumcontraction an, deren Grösse durch nachheriges Ausmessen des Gefässes mit Wasser zu 0.4 Volumprocent bestimmt wurde. Wegen der gleichzeitig eintretenden Temperaturänderung ist die wahre Contraction sicher etwas grösser. Damit steht im Einklang, dass in einer ganz kürzlich, nach Beendigung unserer Versuche erschienenen Arbeit von Inglis und Coates¹⁾ die Volumcontraction beim Zusammengeben gleicher Theile Sauerstoff und Stickstoff bei -198° aus Dichtebestimmungen zu etwa 0.6 pCt. berechnet wird.

Es erfolgen also beim Mischen äquimolekularer Gewichte flüssigen Sauerstoffes und Stickstoffes bei -197° eine Temperatursteigerung von etwa $\frac{1}{2}^{\circ}$ und eine Volumverminderung von ungefähr $\frac{1}{2}$ pCt.; so geringfügige, durch Associationsverschiebung zu erklärende Aenderungen sind auch beim Vermengen sicherlich indifferenten Stoffe, z. B. von Kohlenwasserstoffen, nicht ungewöhnlich.

¹⁾ Journ. chem. Soc. 89, 886 [1906].