

## 254. Ergebnisse der Tieftemperaturforschung

### XXVIII. Die Schmelzkurve des Stickstoffs bis 250 Atm und des Stickstoffmonoxyds bis 75 Atm<sup>1)</sup>

von **Klaus Clusius, Ulrich Piesbergen** und **Eva Varde**

(11. IX. 59)

Die grossen Isotopieeffekte beim Dampfdruck des Stickoxyds<sup>2)</sup> haben uns veranlasst, seine thermodynamischen Eigenschaften möglichst lückenlos zu erfassen. In der vorliegenden Arbeit wird daher die Schmelzkurve dieser eigenartigen Verbindung untersucht, die noch unbekannt zu sein scheint. Gasförmiges Stickoxyd ist unter Druck recht zersetzlich, wie die klassischen Arbeiten von BRINER gezeigt haben<sup>3)</sup>. Bei gewöhnlicher Temperatur nimmt die Disproportionierung nach



mit der 3,3ten Potenz des Druckes zu. Die Halbwertszeit beträgt bei 100 Atm etwa 66 Tage, bei 200 Atm 14 Tage und bei 300 Atm nur noch 5,5 Tage. Auch flüssiges Stickoxyd scheint nicht beliebig lange metastabil zu bleiben, sondern fällt gleichfalls langsamer Zersetzung anheim<sup>4)</sup>. Aus diesen Gründen ist auch das Koexistenz-Diagramm gasförmig-flüssig der Verbindung nicht bekannt bzw. mit den üblichen Methoden wahrscheinlich gar nicht messbar.

Der von uns überstrichene Druckbereich erstreckt sich nur bis 75 Atm. Bei Drucken von 200 Atm fanden sich innerhalb von 2 Stunden bereits Anzeichen einer merklichen Disproportionierung. Man erkannte sie an einer kräftigen, grünlichen Verfärbung des Kondensats und der Verstopfung der Druckkapillaren bei Temperaturen, bei denen ein Gefrieren der reinen Substanz noch nicht zu erwarten war. Wir mussten uns daher mit tieferen Drucken begnügen. Der Verzicht auf hohe Drucke bedeutete keine Beschränkung der eigentlichen Aufgabe, die in der Festlegung der mit dem Schmelzvorgang verbundenen Volumenänderung bestand. Dafür reicht die Kenntnis der Anfangsneigung der Schmelzkurve aus, die sich auch bis 75 Atm genügend genau messen lässt.

Zur Erprobung der Versuchsanordnung wurde die Schmelzkurve des Stickstoffs bis 250 Atm gemessen, für die schon Erfahrungen vorliegen.

**Messtechnisches.** – 1. Es wurde eine früher entwickelte Methode benutzt, die sehr zuverlässige Resultate liefert. Sie ist an anderer Stelle ausführlich beschrieben und hat sich auch dieses Mal bestens bewährt<sup>5)</sup>. Die Messung geschieht nach folgendem Prinzip: Das verflüssigte Gas befindet sich unter vorgegebenem Druck in einer kleinen, thermisch sehr gut isolierten Kupferbombe,

<sup>1)</sup> Tieftemperaturforschg. XXVII. Atom-, Schmelzwärmen und Entropien der kondensierten Isotope <sup>20</sup>Ne und <sup>22</sup>Ne: Z. f. Naturforschg., im Druck.

<sup>2)</sup> K. CLUSIUS & K. SCHLEICH, *Helv.* **41**, 1342 (1958); **42**, 232 (1959); K. CLUSIUS & M. VECCHI, *Helv.* **42**, 1921 (1959); K. CLUSIUS, M. VECCHI, A. FISCHER & U. PIESBERGEN, *Helv.* **42**, 1975 (1959).

<sup>3)</sup> E. BRINER & N. BOUBNOFF, *C. r. hebdom. Séances Acad. Sci.* **156**, 228 (1913); *J. Chim. physique* **11**, 599 (1913); *Arch. phys. nat.* [4] **36**, 171, 376 (1913); O. SCHEUER, *Ber. Wien. Akad.* **123**, IIa, 1036 (1914).

<sup>4)</sup> E. BRINER, H. BIEDERMANN & A. ROTHEN, *J. Chim. physique* **23**, 174 (1926).

die von einem dünnwandigen Behälter ummantelt ist. Letzterer enthält ein verflüssigtes Gas, das zwei Aufgaben erfüllt. Einmal dient sein Dampfdruck zur Temperaturbestimmung, zum andern lässt sich die Temperatur des Systems durch Abzug kleiner Gasmengen schrittweise senken. Sobald jedoch die Schmelztemperatur erreicht ist, scheidet sich feste Phase in der Druckbombe ab und die freiwerdende Schmelzwärme bewirkt das Auftreten eines Haltepunktes der Temperatur bzw. des Dampfdruckes. Dieser Vorgang lässt sich scharf erkennen.

Beim Stickstoff wurde als Thermometergas gleichfalls Stickstoff benutzt. Der Verlauf eines Versuchs ist auf Fig. 1 gezeigt, deren unterer Teil den Dampfdruck im Mantelraum und oberer Teil den Druck in der Kupferbombe angibt. Das langsame Sinken des Dampfdruckes während

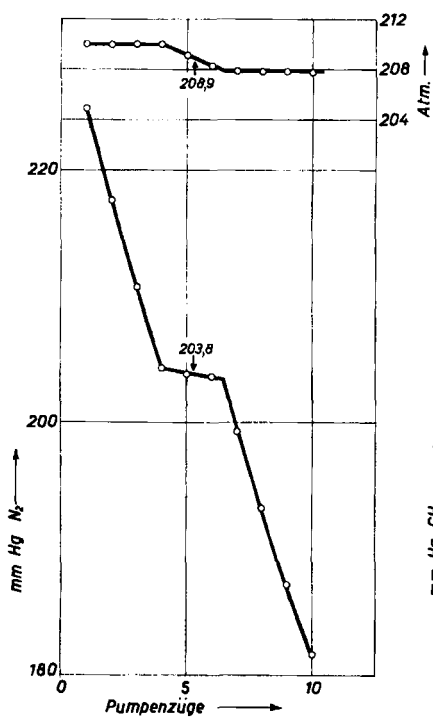


Fig. 1. Erstarrung von Stickstoff unter Druck  
Thermometergas Stickstoff.  
Keine Unterkühlung

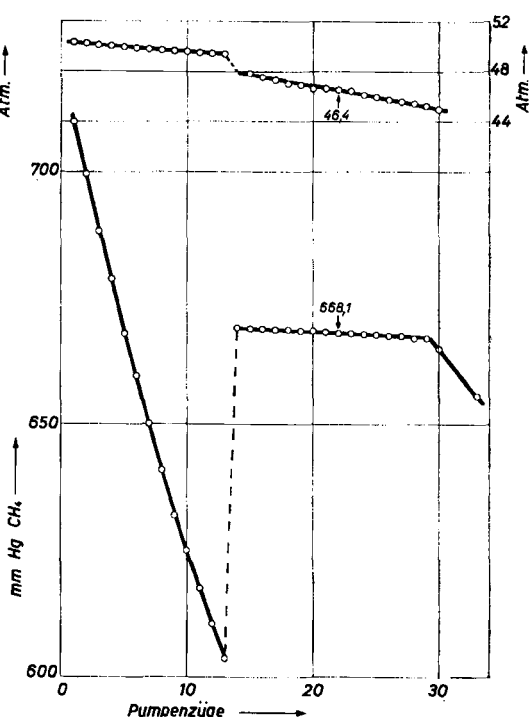


Fig. 2. Erstarrung von Stickoxyd unter Druck  
Thermometergas Methan.  
Starke Unterkühlung

der Kristallisation ist durch die gleichzeitige Druckabnahme im System bedingt, die ihrerseits von der Volumenabnahme des flüssigen Kondensates beim Übergang in die feste Phase herrührt. Dieser Umstand tut der Genauigkeit keinen Abbruch, da entsprechende Stellen beider Kurven ohne weiteres aufeinander bezogen werden dürfen, wie die Pfeile andeuten.

Beim Stickoxyd wäre wegen der Unterkühlbarkeit der flüssigen Phase die Verwendung der gleichen Substanz als Thermometergas sehr unzweckmässig. Da beim Abzug des Thermometergases die Temperatur im Mantelraum im ersten Augenblick stark sinkt, würde die Aufhebung der Unterkühlung mit grösserer Leichtigkeit im Mantelraum eintreten als in der Bombe. Dies ist um so wahrscheinlicher, als der ganze Temperaturbereich der bis 75 Atm. reichenden Schmelzkurve noch keinen Grad umfasst und flüssiges Stickoxyd regelmässig um 1 bis 2 Grad unterkühlt werden kann. Wir haben daher als Thermometergas Methan verwendet, womit zugleich wegen des steileren Verlaufs der Dampfdruckkurve eine Erhöhung der relativen Genauigkeit um mehr

<sup>5)</sup> K. CLUSIUS & K. WEIGAND, Z. physik. Chem. B. 46, 1 (1940).

als das doppelte verbunden ist. Fig. 2 zeigt einen Versuch beim Stickoxyd. Man erkennt die starke Unterkühlung des Systems, die spontan aufgehoben wird. Während der Methandampfdruck in diesem Augenblick rasch *steigt, sinkt* zugleich der Druck in der Bombe dank dem mit der Kristallisation verbundenen Volumenschwund unvermittelt. Auch hier erfolgt der Temperaturausgleich innerhalb des Systems so rasch, dass sich der Schmelzdruck in der Bombe eindeutig dem Dampfdruck des Thermometergases zuordnen lässt.

Die Bombendrucke wurden an zwei Präzisionsmanometern mit Doppelskala der Firma HAENNI & CIE. AG, Jegenstorf, abgelesen, von denen das eine einen Messbereich bis 120 Atm, das andere bis 300 Atm hatte. Die Anzeigen der beiden BOURDON-Federn jedes Instruments stimmten innerhalb 0,5 Atm überein und wurden gemittelt. Die Dampfdrucke des Thermometergases mussten rasch abgelesen werden, wozu ein Kathetometer sich wenig eignet. Das Quecksilbermanometer mit 15 mm weiten Schenkeln war daher unmittelbar vor einer Präzisions-Spiegelglasskala mit 0,5 mm-Teilung angebracht, so dass die Drucke auf  $\pm 0,1$  mm Hg angegeben werden konnten. Oberer und unterer Meniskus wurden von zwei Beobachtern in regelmäßigen Intervallen gleichzeitig abgelesen, während ein dritter den Stand des Hochdruckmanometers kontrollierte.

2. Früher haben wir für Schmelzpunkt und Dampfdruck des Stickoxyds die Temperaturangaben von JOHNSTON & GIAUQUE<sup>6)</sup> benutzt. Bei der Auswertung unserer Versuche wurde rasch klar, dass eine Diskrepanz zwischen den Temperaturen dieser Autoren und der Skala des National Bureau of Standards für die Dampfdrucke des Methans<sup>7)</sup> besteht. Wir haben daher die Differenz in der kürzlich beschriebenen Anordnung<sup>8)</sup> gemessen und den in Tab. 1 vermerkten Zusammenhang in dem hier interessierenden Temperaturbereich festgestellt. Die Methantensionen liefern dicht oberhalb des Tripelpunktes des Stickoxyds Temperaturen, die um 0,075° höher liegen als die Angaben der Stickoxyddampfdrucke, wenn man folgende Gleichungen der amerikanischen Autoren zugrunde legt:

$$\text{CH}_4^7): \log p_{(\text{mm})} = 7,55073 - 483,22/T - 3,0686 \cdot 10^{-3}T \quad (2)$$

$$\text{NO}^6): \log p_{(\text{mm})} = 9,562128 - 776/T - 2,364 \cdot 10^{-3}T \quad (3)$$

Tabelle 1. *Dampfdruck- und Temperaturvergleich Methan – Stickoxyd*<sup>6)</sup>

Nr.	p(CH <sub>4</sub> ) mm Hg	T(CH <sub>4</sub> )	p(NO) mm Hg	T(NO)	T(CH <sub>4</sub> ) – T(NO)
1	718,52	110,991	201,25	110,918	0,073
2	696,70	110,621	191,06	110,547	0,074
3	681,11	110,352	183,87	110,275	0,077
4	670,60	110,168	179,08	110,089	0,079
5	649,23	109,787	169,75	109,714	0,073
6	637,05	109,565	164,37*)	109,489*)	0,076
Im Mittel: 0,075°					
*) Tripelpunkt des NO.					

Im Interesse einer einheitlichen Darstellung der Versuchsergebnisse wurden alle nach Gl. 2) berechneten Methantemperaturen um 0,075° erniedrigt. Dadurch werden die Temperaturen mit der NO-Skala in Übereinstimmung gebracht. Übrigens besteht für den Siedepunkt des Methans zwischen den Angaben von HENNING & STOCK<sup>8)</sup> (111,79° K) und dem Wert des N. B. S.<sup>7)</sup> (111,67° K) sogar eine Diskrepanz von 0,12°. Um diesen Betrag würde sich der Temperaturunterschied gegen die Angaben des Stickoxyddampfdruck-Thermometers noch erhöhen (!), wenn man die Methandampfdrucke nach HENNING & STOCK auswerten wollte. Alle diese Diskrepanzen

<sup>6)</sup> H. L. JOHNSTON & W. F. GIAUQUE, J. Amer. chem. Soc. **51**, 3194 (1929).

<sup>7)</sup> G. T. ARMSTRONG, F. G. BRICKWEDDE & R. B. SCOTT, J. Research Nat. Bureau Standards **55**, 39 (1955).

<sup>8)</sup> F. HENNING & A. STOCK, Z. Physik **4**, 226 (1921).

beeinflussen die Auswertung unserer Messungen nicht, da es dabei wesentlich auf den Differentialquotienten  $dp/dT$  ankommt, der für die verschiedenen Dampfdruckformeln praktisch derselbe ist.

**Gasdarstellung.** – 1. *Stickstoff* wurde durch Erhitzen von Natriumazid gewonnen und so weitergereinigt, wie es bereits beschrieben wurde<sup>2)</sup>. Sein Tripelpunktswert war völlig scharf und lag bei 94,0 mm Hg.

2. *Stickoxyd* wurde vorhandenen Vorräten entnommen. Vor den Messungen wurde es durch Sublimation und Rektifikation nachgereinigt. Der Tripelpunktswert war mit dem von CLUSIUS & SCHLEICH<sup>9)</sup> beobachteten Wert 164,37 mm Hg identisch.

3. *Meihan* wurde einer Bombe entnommen und sehr sorgfältig gereinigt. Zuerst erfolgte eine Wäsche mit 30-proz. Kalilauge, darauf Trocknen mit festem KOH und Sublimation zwischen Bädern mit flüssigem Sauerstoff und flüssigem Stickstoff. Dabei wurden gelegentlich Inertgase abgezogen. Doch ist es unmöglich, durch Sublimation der festen Phase die letzten Reste Stickstoff und Wasserstoff zu beseitigen, weil sie sich im Gitter leicht lösen. Sie wurden daher durch eine Rektifikation mit einer Füllkörperkolonne, die in ein Bad von flüssigem Sauerstoff tauchte, beseitigt. Der Tripelpunktswert der Mittelfraktion lag scharf bei  $87,75 \pm 0,05$  mm Hg in guter Übereinstimmung mit früheren Messungen: CLUSIUS & BÜHLER<sup>9)</sup> 87,69 mm Hg; N. B. S.<sup>7)</sup> 87,60 mm Hg und STAVELEY & GUPTA<sup>10)</sup> 87,75 mm Hg.

### Ergebnisse und Diskussion

1. *Stickstoff* ist wiederholt untersucht worden, wobei die Autoren entweder bis 200 Atmosphären oder bis nahezu 10000 Atmosphären gingen. Die Zielsetzung ist in beiden Fällen verschieden. Bei den Hochdruckversuchen steht das Problem eines «kritischen Schmelzpunktes» im Vordergrund. Aus ihnen lässt sich die Anfangsneigung der Schmelzkurve nur mit geringer Genauigkeit festlegen, wie man an der Streuung der Ergebnisse sieht:

	Druckbereich	Anfangsneigung ( $dp/dT$ ) in Atm/Grad
SIMON, RUHEMANN & EDWARDS <sup>11)</sup>	bis 4870 kg/cm <sup>2</sup>	42,2
BRIDGMAN <sup>12)</sup> . . . . .	bis 6000 kg/cm <sup>2</sup>	46,3
ROBINSON <sup>13)</sup> . . . . .	bis 9400 kg/cm <sup>2</sup>	50,1
MILLS & GRILLY <sup>14)</sup> . . . . .	bis 3500 kg/cm <sup>2</sup>	45,0

Diese Werte sind zur Ermittlung des Volumensprungs beim gewöhnlichen Schmelzpunkt ungeeignet.

Anders steht es mit den Versuchen bei niederen Drucken, von denen jetzt drei Messreihen vorliegen. KEESOM & LISMAN<sup>15)</sup> fanden die bis 110 kg/cm<sup>2</sup> gültige Beziehung:

$$\text{KEESOM \& LISMAN: } \log(933,4 + p) = 3,05365 \log T - 2,52738 \quad (p \text{ in kg/cm}^2), \quad (4)$$

während VERSCHOYLE<sup>16)</sup> bis 205 Atm einen linearen Verlauf angegeben hatte:

$$\text{VERSCHOYLE: } t \text{ } ^\circ\text{C} = -209,95 + 2,16 \cdot 10^{-2}p \quad (p \text{ in Atm}). \quad (5)$$

<sup>9)</sup> K. CLUSIUS & H. H. BÜHLER, Z. Naturforschg. **9a**, 776 (1954).  
<sup>10)</sup> L. A. K. STAVELEY & A. K. GUPTA, Trans. Farad. Soc. **45**, 50 (1949).  
<sup>11)</sup> F. SIMON, M. RUHEMANN & W. A. M. EDWARDS, Z. physik. Chem. (B) **6**, 331 (1930).  
<sup>12)</sup> P. W. BRIDGMAN, Physic. Review (2) **46**, 930 (1934).  
<sup>13)</sup> D. W. ROBINSON, Proc. Roy. Soc. (London) A **225**, 393 (1954).  
<sup>14)</sup> R. L. MILLS & E. R. GRILLY, Physic. Review **99**, 480 (1955).  
<sup>15)</sup> W. H. KEESOM & J. H. C. LISMAN, Comm. Leid. 232b; Physica **1**, 735 (1933/34).  
<sup>16)</sup> T. T. VERSCHOYLE, Phil. Trans. Roy. Soc. (London) A, **230**, 201 (1932).

Linear verläuft nun die Schmelzkurve sicherlich nicht. Wir haben daher unsere Ergebnisse, die in Tab. 2 verzeichnet sind, durch eine Reihenentwicklung dargestellt, wie sie schon TAMMANN mit gutem Erfolg benutzte:

$$\text{Diese Arbeit: } T = 63,140 + 2,221 \cdot 10^{-2}p - 2,26 \cdot 10^{-6}p^3 \quad (p \text{ in Atm}). \quad (6)$$

Tabelle 2. Schmelzdrucke und Temperaturen des Stickstoffs

Punkt	Schmelzdruck p Atm	Tension N <sub>2</sub> Therm. mm Hg	Schmelztemp. T° gem.	Schmelztemp. T° ber.	T° gem. - T° ber.
12	246,9	230,8	68,482	68,486	-0,004
13	227,6	216,5	68,069	68,078	-0,009
5	208,9	203,8	67,684	67,681	+0,003
14	202,0	199,2	67,540	67,532	+0,008
6	189,5	190,8	67,269	67,268	+0,001
15	172,3	179,9	66,903	66,900	+0,003
7	154,8	169,1	66,523	66,524	-0,001
16	132,1	156,3	66,047	66,035	+0,012
1	105,0	141,4	65,450	65,447	+0,003
8	100,5	138,8	65,341	65,349	-0,008
17	93,8	135,8	65,214	65,203	+0,011
9	83,0	130,2	64,968	64,967	+0,001
2	76,9	127,4	64,842	64,835	+0,007
10	66,2	122,2	64,602	64,600	+0,002
3	51,2	115,2	64,266	64,271	-0,005
11	44,6	112,2	64,120	64,126	-0,006
18	29,4	105,8	63,788	63,791	-0,003
4	20,6	102,0	63,584	63,597	-0,013
19 <sub>Trip</sub>	0,12	94,1	63,141	63,137	+0,004

1. Messtag Punkte 1-4; 2. Messtag Punkte 5-11; 3. Messtag Punkte 12-19.

Die Funktion ist zusammen mit allen bisherigen Beobachtungen auf Fig. 3 dargestellt. Die Übereinstimmung mit den Leidener Werten ist ausgezeichnet, während VERSCHOYLE's Ergebnisse bei tiefen und hohen Drucken zu klein sind. Für die anfängliche Neigung der Schmelzkurve ergeben sich aus den Interpolationsgl. (4) bis (6) folgende Werte:

Die Übereinstimmung der Anfangsneigungen ist für derartige in verschiedenen Laboratorien und nach verschiedenen Methoden ausgeführte Messungen durchaus befriedigend. Es verdient auch hervorgehoben zu werden, dass der mit einer Hochdruckapparatur von MILLS & GRILLY<sup>14)</sup> beobachtete Wert mit unserem Ergebnis identisch ist. Setzt man die Schmelzwärme des Stickstoffs<sup>17)</sup> zu 172,3 cal/Mol an, so ergibt sich mit unserem Werte für (dp/dT) aus der CLAUDIUS-CLAPEYRON'schen Beziehung die Volumendifferenz am Schmelzpunkt zu

$$v_{\text{flüssig}} - v_{\text{fest}} = \frac{172,3 \cdot 41,3}{63,14 \cdot 45,0} = 2,50 \text{ cm}^3/\text{Mol} \quad (7)$$

<sup>17)</sup> Literatur s. K. CLAUDIUS, A. SPERANDIO & U. PIESBERGEN, Z. Naturforschg. **14a**, 793 (1959).

	Druckbereich	Anfangsneigung (dp/dT) in Atm/Grad
VERSCHOYLE (1932) . . . . .	bis 212 kg/cm <sup>2</sup>	46,3
KEESOM & LISMAN (1933/34) . .	bis 110 kg/cm <sup>2</sup>	43,6
diese Arbeit (1959) . . . . .	bis 255 kg/cm <sup>2</sup>	45,0

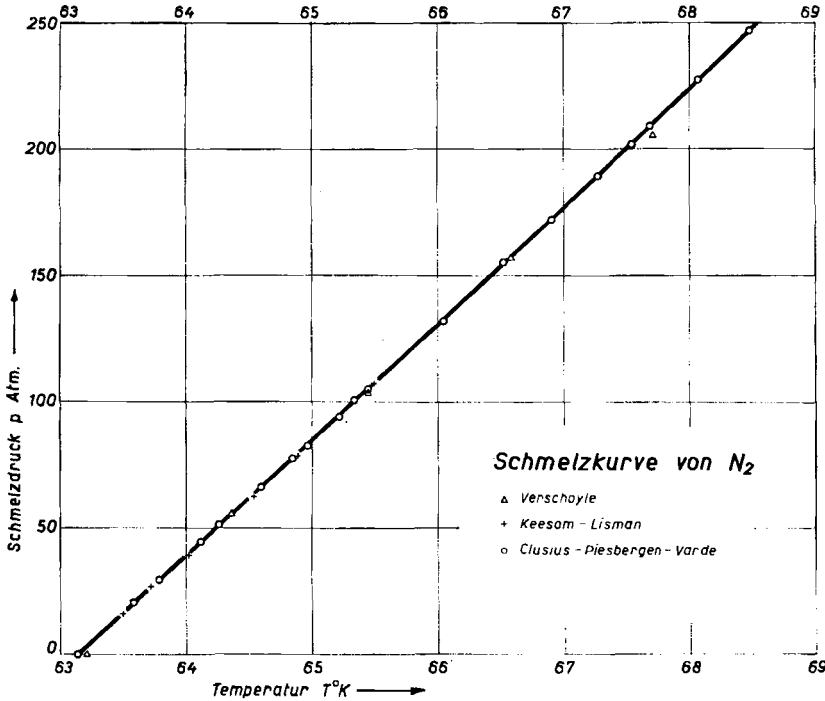


Fig. 3. Schmelzkurve von Stickstoff. Ausgezogene Kurve nach Gl. 6

Mit der Dichte  $\rho_{\text{flüssig}} = 0,8710$  für den flüssigen Stickstoff am Schmelzpunkt<sup>18)</sup> wird  $v_{\text{flüssig}} = 32,17 \text{ cm}^3$ ,  $v_{\text{fest}} = 29,67$  und  $\rho_{\text{fest}} = 0,9443$ . KEESOM & LISMAN fanden  $\rho_{\text{fest}} = 0,947$ .

2. Die Ergebnisse für *Stickoxyd* sind in Tab. 3 vereinigt und auf Fig. 4 graphisch dargestellt. Die Schmelzkurve folgt der Funktion

$$T = 109,487 + 1,235 \cdot 10^{-2} p - 4,83 \cdot 10^{-6} p^2 \quad (p \text{ in Atm}) \quad (8)$$

Gegenüber dieser nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgeglichenen Beziehung liegen sämtliche Werte des 1. und 2. Messtages um 0,002° tiefer, die des 3. Messtages um 0,003° höher. Diese geringe systematische Abweichung ist vermutlich auf einen minimalen Unterschied im Reinheitsgrad zurückzuführen, dem wir aber nicht weiter nachgegangen sind. Sie illustriert die beim Stickoxyd ganz ungewöhnlich grossen Schwierigkeiten, dieses Gas rein darzustellen und in reinem Zustand zu behalten.

<sup>18)</sup> E. MATHIAS, H. KAMERLINGH ONNES & C. A. CROMMELIN, *Comm. Leid.* 145c; *Proc. Kon. Akad. Amsterdam* 17, 953 (1915).

Aus Gl. (8) folgt für den Schmelzpunkt ein Neigungswert  $(dp/dT) = 81,0 \text{ Atm/Grad}$ . Daraus ergibt sich unter Benutzung der von JOHNSTON & GIAUQUE<sup>6)</sup> bestimmten Schmelzwärme die Volumendifferenz zu

$$v_{\text{flüssig}} - v_{\text{fest}} = \frac{549,5 \cdot 41,3}{109,49 \cdot 81,0} = 2,56 \text{ cm}^3/\text{Mol} \quad (9)$$

Die Dichte der Flüssigkeit wurde von ADWENTOWSKI<sup>19)</sup> & CHEESMAN<sup>20)</sup> ermittelt. Wir benutzen die Werte des letzteren Beobachters, der allerdings nur ausgeglichene

Tabelle 3. Schmelzdrucke und -temperaturen des Stickoxyds

Punkt	Schmelzdruck p Atm	Tension CH <sub>4</sub> -Therm. mm Hg	Korrigierte Schmelztemp. T° gemessen	Schmelztemp. T° berechnet	T° gem. - T° ber.
2	75,9	688,0	110,397	110,397	0,000
3	66,2	681,4	110,282	110,283	-0,001
4	56,0	674,5	110,162	110,164	-0,002
10	52,3	672,5	110,127	110,120	+0,007
1	46,4	668,1	110,049	110,050	-0,001
11	41,6	665,0	109,994	109,992	+0,002
5	38,0	662,2	109,944	109,949	-0,005
12	34,7	660,5	109,914	109,910	+0,004
6	27,8	655,5	109,825	109,827	-0,002
13	27,0	655,3	109,819	109,817	+0,002
14	20,0	650,6	109,736	109,732	+0,004
7	17,2	648,3	109,695	109,698	-0,003
15	12,2	645,3	109,639	109,637	+0,002
8	9,0	642,8	109,595	109,598	-0,003
16 <sub>Trip</sub>	0,22	637,2	109,493	109,490	+0,003
9 <sub>Trip</sub>	0,22	636,9	109,487	109,490	-0,003

1. Messtag Punkt 1; 2. Messtag Punkte 2-9; 3. Messtag Punkte 10-16.

Ergebnisse mitteilt. Die Extrapolation auf den Schmelzpunkt gibt für die Flüssigkeitsdichte  $\rho_{\text{flüssig}} = 1,335$ . Daraus folgen die Molvolumina  $v_{\text{flüssig}} = 22,48 \text{ cm}^3$  und  $v_{\text{fest}} = 19,92 \text{ cm}^3$  bzw.  $\rho_{\text{fest}} = 1,506$ . Eine neue Bestimmung der Flüssigkeitsdichte erscheint angezeigt.

3. In Tab. 4 sind schliesslich die wichtigsten Schmelzdaten der zwei Gase Stickstoff und Sauerstoff<sup>21)</sup> und ihrer einfachsten Verbindung, Stickoxyd, zusammengestellt. Letztere hat einen Quotienten  $\rho_{\text{fest}}/\rho_{\text{flüssig}}$ , der der Grösse nach zwischen den bei den Edelgasen und den zweiatomigen Gasen auftretenden Werten liegt. Man wird daraus mit einigem Vorbehalt und unter Vernachlässigung aller gitterstrukturellen Unterschiede folgern, dass sich am Assoziationszustand des Stickoxyds trotz der auffallend hohen Schmelzwärme bei der Erstarrung nichts wesentliches ändert. Es ist noch zu bemerken, dass die Stickstoff- und Sauerstoffatome im festen Stick-

<sup>19)</sup> K. ADWENTOWSKI, Z. kompr. flüssige Gase **13**, 24 (1911).

<sup>20)</sup> G. H. CHEESMAN, J. chem. Soc. **1932**, 890.

<sup>21)</sup> J. H. C. LISMAN & W. H. KEESOM, Comm. Leid. 239a; Physica **2**, 901 (1935).

oxyd beträchtlich dichter gepackt sind als in den festen Elementen selbst. Diese Tatsache dürfte mit der Assoziation des Stickoxyds zusammenhängen und nicht durch eine besondere Kleinheit der NO-Molekel bedingt sein. Denn die Zähigkeit von Stickoxydgas ist recht genau das Mittel der Zähigkeiten von Stickstoff und Sauerstoff.

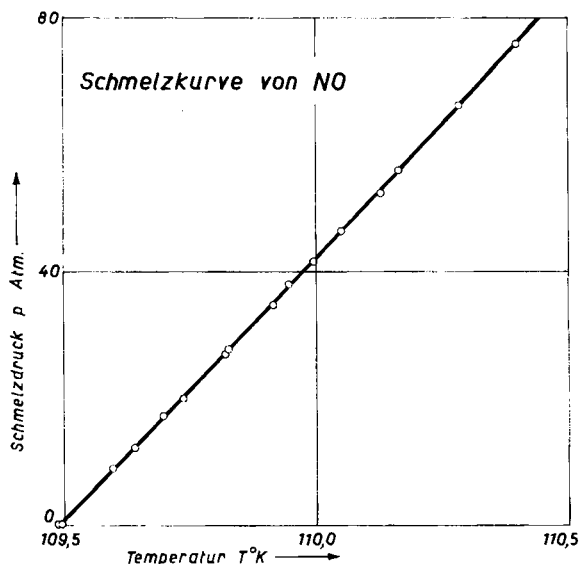


Fig. 4. Schmelzkurve von Stickoxyd. Ausgezogene Kurve nach Gl. 8

Tabelle 4. Schmelzparameter von N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und NO

	Schmelzwärme L <sub>e</sub> cal/Mol	Schmelztemperatur T <sub>e</sub> °K	Neigung Atm/° (dp/dT)	Molvolumen in cm <sup>3</sup>		Dichteverhältnis $\frac{\rho \text{ fest}}{\rho \text{ flüssig}}$
				flüssig	fest	
N <sub>2</sub>	172,3	63,14	45,0	32,25	29,75	1,0842
O <sub>2</sub>	106,8	54,1	85,7	24,35	23,44	1,0388
NO	549,5	109,49	81,0	22,48	19,92	1,1285

Von den in Tab. 4 aufgeführten Gasen zeigt nicht das Stickoxyd, sondern der Sauerstoff das merkwürdigste Verhalten beim Schmelzen. Eine im Verhältnis zur kritischen Temperatur so tiefe Lage der Erstarrungstemperatur (T<sub>e</sub> liegt bei 0,352 T<sub>k</sub>!), eine so geringe Schmelzwärme und ein so auffallend kleiner Volumensprung beim Schmelzen werden bei anderen Gasen nicht angetroffen. Diese Erscheinungen mögen mit der Polymorphie des festen Sauerstoffs zusammenhängen und verdienen eine nähere Untersuchung.

Dem Schweizerischen Nationalfonds sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zu vielem Dank verpflichtet. Ferner dankt E. VARDE für das Schweizer Stipendium für Skandinavische Länder, das ihr den Aufenthalt in Zürich ermöglichte. Herrn Dr. M. VECCHI danken wir für seine Hilfe bei der Durchführung der Messungen.



*Zusammenfassung*

Die Schmelzkurve des Stickstoffs folgt bis 250 Atm der Beziehung:

$$T = 63,140 + 2,221 \cdot 10^{-2} p - 2,26 \cdot 10^{-6} p^2 \quad (p \text{ in Atm}),$$

die Schmelzkurve des Stickoxyds bis 75 Atm der Gleichung:

$$T = 109,487 + 1,235 \cdot 10^{-2} p - 4,83 \cdot 10^{-6} p^2 \quad (p \text{ in Atm}).$$

Der Schmelzvorgang ist bei beiden Gasen durch folgende Werte charakterisiert:

	Anfangs- (dp/dT) in Atm/Grad	Volumen- änderung in cm <sup>3</sup> /Mol	Phasendichte g/cm <sup>3</sup>	
			flüssig	fest
Stickstoff . . . . .	45,0	2,50	0,8710	0,9443
Stickstoffmonoxyd . . . .	81,0	2,56	1,335	1,5065

Die Stickstoff- und Sauerstoffatome nehmen im festen Stickoxyd ein erheblich kleineres Volumen als in den festen Elementen ein. Doch zeigt sich beim Schmelzen des Stickoxyds keine Besonderheit, die auf eine tiefgreifende Änderung der Assoziationsverhältnisse schliessen liesse.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

## 255. Sur la formation des aldéhydes aromatiques par pyrodécomposition des aryloxyacétophénones<sup>1)</sup>

par René Royer et Emile Bisagni

(12 IX 59)

Les aryloxyacétophénones peuvent subir une cyclodéshydratation en aryl-3-benzofurannes sous l'action de divers agents chimiques comme l'acide sulfurique en milieu acétique<sup>2)3)</sup> ou l'acide polyphosphorique à basse température<sup>4)</sup>. L'anhydride phosphorique<sup>3)</sup> ou l'acide polyphosphorique à 130°<sup>4)</sup> provoquent simultanément une isomérisation en aryl-2-benzofurannes. Toutefois, l'emploi de ces déshydratants présente l'inconvénient d'être limité à certaines structures favorables<sup>3)</sup> et, le plus souvent, le rendement des cyclisations est faible. Or, nous avons constaté qu'un chauffage prolongé, à douce ébullition, transforme la thymoxyacétophénone (V) en phényl-3-méthyl-4-isopropyl-7-benzofuranne, avec un rendement supérieur à 30%<sup>3)</sup>. Mais ce cas reste exceptionnel et, en essayant de généraliser la cyclodéshydratation thermique à diverses aryloxyacétophénones, nous avons constaté que ces composés ne peuvent être distillés à la pression normale sans subir une notable pyrodécomposition.

<sup>1)</sup> Communication présentée à l'assemblée d'été de la Société Suisse de Chimie le 12 septembre 1959 à Lausanne et publiée selon une décision spéciale du Comité de Rédaction.

<sup>2)</sup> R. ROYER & E. BISAGNI, Bull. Soc. chim. France **1959**, 521.

<sup>3)</sup> R. ROYER & E. BISAGNI, Bull. Soc. chim. France, sous presse.

<sup>4)</sup> W. DAVIES & S. MIDDLETON, Chemistry & Ind. **1957**, 599; Current Trends in Heterocyclic Chemistry, Butterworths Scientific Publications, Londres 1958, p. 58.