

Über die Sublimationsdruckkurve des Stickstoffpentoxyds

von

Franz Russ und Ernst Pokorny.

(Aus der k. k. Staatsgewerbeschule chemisch-technischer Richtung in Wien.)

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

Messungen des Sublimationsdruckes von Stickstoffpentoxyd liegen unseres Wissens in der Literatur nicht vor. Die Kenntnis desselben erschien dem einen von uns im Hinblick auf die Synthese dieses Stoffes aus den Elementen durch elektrische Entladungen¹ wünschenswert. Da aber N_2O_5 schon bei Atmosphärendruck wenige Grade oberhalb des Eispunktes meßbar rasch und unreversibel in Untersalpetersäure ($N_2O_4 \rightleftharpoons NO_2$) und Sauerstoff dissoziiert, so werden die üblichen Methoden der Dampfdruckbestimmungen in Temperaturgebieten, in welchen Zersetzung eintritt, zu hohe Werte des Sublimationsdruckes vortäuschen.

Indem wir die Eigenschaft des Stickstoffpentoxyds, den Zerfall des Ozons zu beschleunigen,² zweckmäßig ausnützten, konnten wir eine statische Methode ausarbeiten, welche die durch Dissoziation bedingte Fehlerquelle vermeidet. Verfolgt man die zeitliche Druckänderung, welche ein Gemenge von Pentoxyddampf und ozonhaltigem Sauerstoff über festen Pentoxyd als Bodenkörper bei konstantem Volumen und konstanter

¹ Ehrlich und Russ, Monatshefte für Chemie, 32, 917 (1911).

² Ebenda, 974.

Temperatur erfährt, so erhält man Kurven von der in Fig. 1 dargestellten Form. Der Kurvenzug *a* entspricht der durch Ozonzerfall allein bedingten Drucksteigerung; in *b* ist alles Ozon in Sauerstoff umgewandelt und nun beginnt, entsprechend der einsetzenden Dissoziation des N_2O_5 , Drucksteigerung längs *c*; hierdurch wird das Gleichgewicht N_2O_5 fest $\rightleftharpoons N_2O_5$ Dampf gestört; N_2O_5 verdampft nach, wodurch eine weitere Drucksteigerung hinzutritt. Im Wendepunkte des Kurvenzuges *a b c* aber liegt in der Gasphase neben Sauerstoff nur Pentoxyd vor. Wird in diesem Zeitpunkte durch Einführung eines geeigneten Absorptionsmittels (mit Sauerstoff gesättigtes Wasser) nur Pentoxyd gelöst und so-

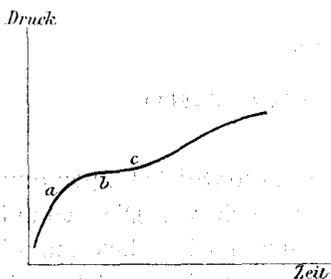


Fig. 1.

dann das Volumen des Gasrestes gemessen, so entspricht bei normaler Dampfdichte des N_2O_5 ¹ die Differenz zwischen dem bekannten Anfangs- und dem ermittelten Endvolumen dem vom N_2O_5 -Dampf eingenommenen Raume und somit dem Dampfdrucke des Pentoxyds.² Das Temperaturgebiet, innerhalb dessen diese Methode

anwendbar ist, ist nach oben durch den Wert der Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons, nach unten durch die Natur des Lösungsmittels für das Pentoxyd begrenzt. Versuche ergaben, daß oberhalb 17.5° die Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons Werte erreicht, die ein Erfassen des Wendepunktes in meßbarer Zeit nicht mehr zulassen. Für Temperaturen unterhalb 0° fand sich keine geeignete Absorptionsflüssigkeit mit definiertem Dampfdrucke. Aus diesem Grunde sind die Sublimationsdrucke für Temperaturen unter dem Eispunkte nach der üblichen Strömungsmethode bestimmt worden.

¹ Daß dem Pentoxyd im Gaszustand bei Zimmertemperatur normale Dampfdichte zukommt, ergibt sich aus den Versuchen von Ehrlich und Russ l. c.

² Die Menge des Bodenkörpers muß so bemessen sein, daß sein Volumen gegenüber dem Gasvolumen vernachlässigt werden kann.

Statische Methode.

Der diesem Arbeitsprinzip dienende Apparat ist in Fig. 2 wiedergegeben. *A* ist der durch die Hähne 1, 2 und 3 begrenzte Meßraum. Sein Volumen wurde durch Auswägen zu 218.0 cm^3 bestimmt. Die aus dem Thermostaten ragenden Röhren hatten 2 mm lichte Weite, so das der schädliche Raum 1—2—*c* nur 1.4 cm^3 , respektive 0.6% des Gesamtvolumens betrug.

Das Manometer *M* besaß einen Meßbereich von 100 mm . Der lichte Querschnitt des Rohres wurde zu 0.27 cm^2 bestimmt. Die Quecksilberkuppen waren zirka 5 mm hoch mit Paraffinöl überschichtet, um sie vor dem Angriff des N_2O_5 und Ozons zu schützen. Der Raum zwischen Hahn 2 und der Nulllage der Flüssigkeitssäule betrug 3.4 cm^3 . Er wurde, ebenso wie der durch Verschiebung der Quecksilberkuppe bedingte Volumzuwachs, bei der Reduktion der Druckwerte auf konstantes Volumen in Rechnung gesetzt.

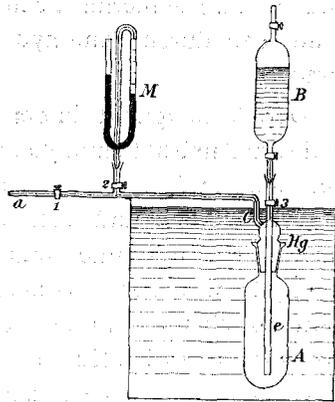


Fig. 2.

B ist der Behälter für das zur Absorption des Pentoxyds verwendete Wasser. Letzteres war stets für die betreffende Arbeitstemperatur mit Sauerstoff gesättigt. Die in den Raum *A* eingelassenen Wassermengen wurden durch Wägung festgestellt.

Zwecks Erzeugung des erforderlichen Bodenkörpers in *A* wurde der Apparat mittels Schliff *a* an die in der vorangehenden Mitteilung¹ beschriebene Anordnung zur Darstellung von reinem Pentoxyd angeschlossen. Der das Pentoxyd führende Ozonstrom trat bei *a* in den Apparat ein und verließ denselben durch *e* bei Hahn 3, wo für die Dauer der Destillation ein Natronkalkrohr vorgesehen war, um das Eindringen von

¹ Diese Monatshefte, 34, Juli 1913.

Feuchtigkeit in den Behälter *A* zu vermeiden und um das entweichende Ozon zu zerstören. Nachdem eine genügende Menge Stickstoffpentoxyd durch Kühlung mit fester Kohlensäure kondensiert war, wurde nach Ausschaltung des Destillationskolbens¹ ein langsamer Ozonstrom durch *A* geleitet. Dann wurden die Hähne 1 und 3 geschlossen und der Apparat bis zu Hahn 3 in einen Thermostaten getaucht.

Das thermische Gleichgewicht stellt sich innerhalb weniger Minuten ein. Die hiernach bemerkbare mäßigere Druckzunahme ist auf den durch Pentoxyd bewirkten Ozonzerfall zurückzuführen.

Der Wendepunkt in der Zeitdruckkurve (vgl. Fig. 1), der anzeigt, daß neben Pentoxyd nur Sauerstoff vorliegt, ist nicht sehr scharf ausgeprägt. Doch ist eine genaue Einhaltung desselben nicht erforderlich und auch nicht günstig, da die Absorption immerhin einige Minuten dauert. Man muß, um Zersetzung des Pentoxyds während derselben zu vermeiden, die Absorption schon zu einem Zeitpunkt einleiten, in dem noch nicht alles Ozon verbraucht ist. Zu dem Zwecke wurden die in Intervallen von 5 bis 10 Minuten gemachten und reduzierten Ablesungen graphisch dargestellt. Kurz bevor dem Diagramme zufolge der Wendepunkt zu erwarten war, wurde der Behälter *B* angesetzt und eine größere Menge Wasser in *A* eingebracht.²

Nachdem der Druckausgleich vollzogen war, wurde der Stand am Manometer abgelesen und der Wasserbehälter rückgewogen. Dann wurde in der Gasphase auf Ozon und in der Absorptionsflüssigkeit auf salpetrige Säure geprüft. Nur wenn die Prüfung auf Ozon positiv, auf salpetrige Säure negativ ausfiel, demnach Zersetzung des Stickstoffpentoxyds nicht vorliegen konnte, wurden die Messungen als brauchbar verwertet.

¹ Siehe Fig. 2 der vorigen Mitteilung.

² Es ist notwendig, sofort einen größeren Überschuß an Wasser einzupressen, damit die Reaktionswärme nicht örtliche Zersetzung hervorruft. Es ist vorteilhaft, die Kondensation des Pentoxyds im oberen Teile des Kolbens zu bewerkstelligen, was durch entsprechend tiefes Untertauchen von *A* in den mit fester Kohlensäure beschickten Behälter leicht zu erreichen ist. Die Auflösung des Stickstoffpentoxyds erfolgt dann ohne merkliche Temperaturerhöhung nur durch die spülende Wirkung der Wasserdämpfe.

Der Fehler, den die Löslichkeit des Ozons in Wasser bedingen kann, kommt bei der geschilderten Arbeitsweise für das Resultat kaum in Betracht.

Der nach erfolgter Absorption abgelesene Gasdruck entspricht dem, um den Dampfdruck der Lösung vermehrten Druck des Sauerstoffes. Angaben über den Dampfdruck so verdünnter Salpetersäuren, wie sie unsere Lösungen darstellen (1.5% bis 7.7% HNO_3), liegen nicht vor. Da der HNO_3 -Partialdruck dieser Säuren, wie eine Extrapolation der von Saposchnikoff¹ an konzentrierten Säuren gemessenen Drucke lehrt, zu vernachlässigen ist, so kann die Dampfdruckerniedrigung, welche das Wasser erfährt, in bekannter Weise mittelst des Raoult'schen Satzes berechnet werden. Deshalb wurden die Konzentrationen der gebildeten Salpetersäuren titrimetrisch bestimmt.

Bezeichnet man mit p_1 den Gasdruck knapp vor der Absorption, mit p_2 den um den Dampfdruck der Absorptionsflüssigkeit verminderten Gasdruck nach beendeter Absorption, mit V_A das Volumen des Behälters A , mit V_W das unter Berücksichtigung der Räumigkeit des Wassers aus dem Wassergewichte berechnete Volumen der eingebrachten Flüssigkeit, so ergibt sich für den Dampfdruck P des Stickstoffpentoxyds die Beziehung:

$$P: p_1 = \left[V_A - (V_A - V_W) \frac{p_2}{p_1} \right] : V_A$$

und hieraus der Sublimationsdruck zu

$$P = p_1 - p_2 + \frac{V_W}{V_A} \cdot p_2.$$

Die geschilderte Arbeits- und Berechnungsweise soll im folgenden an einem beliebigen herausgegriffenen Versuche zahlenmäßig erläutert werden.

¹ Z. phys. Chemie, 53, 233 (1905).

Versuch Nr. 2 bei 8·7° C.

Außentemperatur zu Beginn 14° C., zu Ende des Versuches 15° C.

| Zeit in Minuten | Barometerstand reduziert in <i>mm</i> Hg | Überdruck in <i>mm</i> Hg beobachtet | Überdruck in <i>mm</i> Hg korrigiert |
|--------------------|--|--|--|
| Ozonzerfall | | | |
| 0 | 737·0 | — | — |
| 2 | 737·0 | 19·0 | 20·1 |
| 6 | 737·0 | 25·25 | 26·8 |
| 10 | 737·0 | 29·25 | 31·1 |
| 15 | 737·0 | 32·5 | 34·5 |
| 25 | 737·0 | 27·25 | 39·6 |
| 30 | 737·0 | 39·0 | 41·4 |
| 35 | 736·9 | 40·0 | 42·6 |
| 45 | 736·9 | 43·0 | 45·7 |
| 50 | 736·9 | 44·0 | 46·8 |
| 60 | 736·9 | 46·0 | 49·5 |
| 70 | 736·9 | 47·5 | 50·6 |
| 80 | 736·9 | 48·75 | 51·8 |
| 90 | 736·9 | 49·25 | 52·4 |
| 95 | 736·8 | 49·5 | 52·6 |
| Absorption | | | |
| 120 | 736·8 | 33·75 | 36·1 |

Zur Absorption verwendet: 26·18 *g* Wasser.Titration: 1·4770 *g* HNO₃ entsprechend 5·640% HNO₃.Wasserdampfension: 8·41 *mm* Hg.Dampfdruckerniedrigung: 0·26 *mm* Hg.Dampfdruck der Lösung = 8·41 - 0·26 = 8·15 *mm* Hg.

$$p_1 = 736·8 + 52·6 = 789·4 \text{ mm Hg,}$$

$$p_2 = 736·8 + 36·15 - 8·15 = 764·8 \text{ mm Hg,}$$

$$V_A = 218·03 \text{ cm}^3,$$

$$V_W = 26·18 \text{ cm}^3.$$

$$P = 116·4 \text{ mm Hg.}$$

In Tabelle I findet sich eine Zusammenstellung des Versuchsmaterials. Versuch I a bei 0° C. wurde aus später zu erörternden Gründen ohne Ozon durchgeführt.

Tabelle I.

$V_A = 218.03 \text{ cm}^3$.

| Versuchsnummer | Temperatur in °C | Barometerstand reduz. in mm Hg | Druck im Meß- gefäß | | Zur Absorption ver- wendete Wasser- menge in Gramm | Gramme HNO_3 in der Absorptions- flüssigkeit | Konzentration der Säure in Prozent HNO_3 | Wasserdampfension in mm Hg | Dampfdruck- erniedrigung in mm Hg | Dampfdruck der Lösung in mm Hg | Gasdruck im Meß- gefäß nach der Absorption, korr. | Sublimationsdruck des N_2O_5 in mm Hg | P Mittelwerte |
|----------------|------------------|-----------------------------------|-------------------------|-------|--|---|---|-------------------------------|---|-----------------------------------|---|--|--------------------|
| | | | vor | nach | | | | | | | | | |
| | | | P_1 der Absorption | | | | | | | | | | |
| 1 a 1 | 0.0 | 744.9 | 768.9 | 765.9 | 17.55 | 1.3555 | 7.72 | 4.60 | 0.20 | 4.4 | 761.5 | 54.6 | 54.6 |
| 1 | 0.25 | 746.6 | 790.2 | 783.3 | 12.52 | 0.8318 | 6.65 | 4.66 | 0.17 | 4.49 | 778.8 | 56.1 | 56.1 |
| 2 | 8.7 | 736.8 | 789.45 | 772.9 | 26.18 | 1.4770 | 5.64 | 8.41 | 0.26 | 8.15 | 764.8 | 116.4 | 116.6 |
| 3 | 8.7 | 729.4 | 781.0 | 825.4 | 40.79 | 0.6238 | 1.5 | 8.41 | 0.07 | 8.34 | 817.1 | 116.8 | 116.6 |
| 4 | 12.25 | 744.5 | 789.5 | 786.0 | 40.40 | 2.1847 | 5.4 | 10.65 | 0.32 | 10.33 | 775.7 | 157.7 | 157.7 |
| 5 | 12.30 | 740.0 | 790.6 | 781.4 | 39.44 | 1.6726 | 4.24 | 10.69 | 0.25 | 10.44 | 771.0 | 159.1 | 159.1 |
| 6 | 15.0 | 734.5 | 789.6 | 802.1 | 49.06 | 1.3757 | 2.80 | 12.73 | 0.20 | 12.53 | 789.6 | 196.2 | 196.75 |
| 7 | 15.0 | 729.4 | 792.4 | 783.2 | 49.68 | 2.3861 | 4.8 | 12.73 | 0.34 | 12.39 | 770.8 | 197.3 | 196.75 |
| 8 | 17.5 | 733.1 | 803.1 | 789.4 | 59.16 | 0.8958 | 1.5 | 14.91 | 0.13 | 14.78 | 774.6 | 239.0 | 240.9 |
| 9 | 17.5 | 732.8 | 795.7 | 789.7 | 62.40 | 1.6529 | 2.65 | 14.91 | 0.22 | 14.69 | 775.0 | 242.8 | 240.9 |

1 Bei Versuch 1 a $V_A = 283.4 \text{ cm}^3$.

Die nach der statischen Methode ermittelten Sublimationsdrucke lassen sich durch die Dampfdruckformel¹

$$\log P_{mm} = -\frac{3161 \cdot 2}{T} + 1 \cdot 75 \log T - 0 \cdot 00606 T + 10 \cdot 771$$

darstellen, wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle II.

| T | P berechnet | P gefunden |
|-------|------------------|-----------------|
| 273·0 | 55·0 | 54·6 |
| 273·2 | 56·4 | 56·1 |
| 281·7 | 117·5 | 116·6 |
| 285·3 | 158·3 | 159·1 |
| 288·0 | 196·8 | 196·8 |
| 290·5 | 240·2 | 240·9 |

Dynamische Methode.

Für die Temperaturen unter 0° C. wurde die Durchströmungsmethode gewählt. Eine gemessene Menge Sauerstoff wurde durch ein mit Stickstoffpentoxyd gefülltes und auf konstanter Temperatur gehaltenes Gefäß so geleitet, daß Sättigung eintrat. Das gesättigte Gas durchstrich mit Wasser gefüllte Vorlagen. Durch Titration der gebildeten Salpetersäure wurden die Mole N_2O_5 bestimmt. Der Dampfdruck P ist dann durch

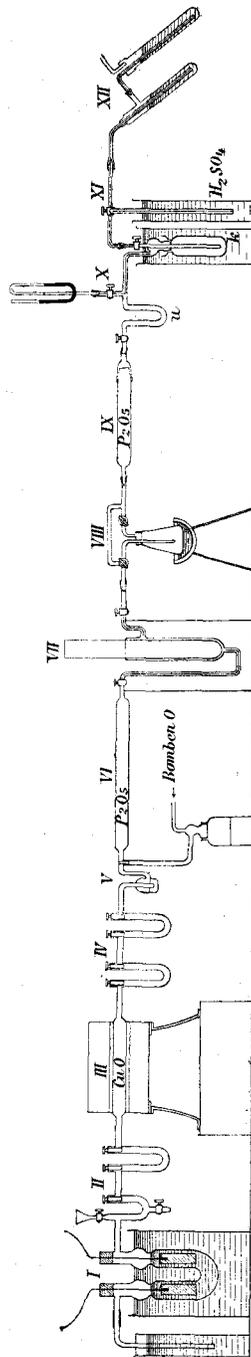
$$P = b \frac{[N_2O_5]}{[O_2] + [N_2O_5]}$$

gegeben, wenn b den Gesamtdruck im Sättigungsgefäß und die geklammerten Ausdrücke die Mole, respektive Volumprocente N_2O_5 und O_2 im gesättigten Gas bedeuten.

¹ Über die in die Nernst'sche Dampfdruckformel eingesetzten Zahlenwerte vgl. S. 1043 ff.

Versuchsanordnung und Arbeitsweise.

Die Versuchsanordnung ergibt sich aus Fig. 1. Der Sauerstoff wurde elektrolytisch aus 15 prozentiger Natronlauge zwischen Nickelelektroden im Gefäß I erzeugt. Zur Bestimmung der Sauerstoffmenge dienten ein in den Stromkreis eingeschaltetes Präzisionsamperemeter, respektive ein Kupfercoulometer. Auf die Reinigung und Trocknung des Sauerstoffes wurde besonderer Wert gelegt. Er durchstrich der Reihe nach (II bis VI) ein mit Glasperlen und Schwefelsäure beschicktes und ein mit Natronkalk und Chlorcalcium gefülltes U-Rohr, ein Kupferoxyd enthaltendes und erhitztes Glasrohr, ein Natronkalk- und ein Chlorcalciumrohr, einen Blasenähler mit Schwefelsäure und ein zirka 30 cm langes Phosphorpentoxydrohr. An letzteres wurde die aus den Teilen VII bis IX bestehende Anordnung zur Darstellung von Stickstoffpentoxyd¹ angeschlossen. Auf dieses System folgte das eigentliche Sättigungsgefäß K, dem noch ein U-Rohr vorgeschaltet war. Letzteres diente zur Vorkühlung, respektive Vorsättigung des Gasstromes. Der Kolben K war 25 cm lang, 4 cm weit und zur Vergrößerung der



¹ Diese Monatshefte, 34, Juli 1913

Oberfläche des kondensierten Stickstoffpentoxyds mit Glasperlen gefüllt. Das Manometer diente zur Bestimmung des Gasdruckes im Sättigungsgefäß. An letzteres war unter Zwischenschaltung eines Zweiweghahnes XI das Absorptionssystem XII angesetzt. Die Darstellung des N_2O_5 erfolgte in der bereits beschriebenen Weise¹ unter Benützung von ozonisiertem Bombensauerstoff, der mittels eines zwischen V und VI geschalteten Zweiweghahnes getrocknet in die Ozonröhre trat. War in *K* eine genügende Menge Stickstoffpentoxyd durch Kühlung mit fester Kohlensäure kondensiert, so wurden VIII und IX ausgeschaltet und das Sättigungssystem direkt mittels Schliff an das Siemensrohr angesetzt. Nun wurde sämtliches Ozon aus dem Gefäße verdrängt und das Dewargefäß mit fester Kohlensäure durch ein solches mit dem betreffenden Temperaturbad ersetzt. Der Temperatenausgleich wurde bei geschlossenen Hähnen vor sich gehen gelassen. Indessen wurde der Zweiweghahn (XI) und das Absorptionssystem (XII) angesetzt. Das Verbindungsstück zwischen Sättigungsgefäß und Absorptionssystem war kapillar und so kurz, daß die Gefahr einer Zersetzung des N_2O_5 auf dem Wege zur Absorption vermieden wurde. Übrigens wurde immer ein aliquoter Teil der Absorptionsflüssigkeit nach Beendigung jedes Versuches mit $KMnO_4$ -, beziehungsweise ZnJ_2 -Stärkelösungen auf einen Gehalt an HNO_2 untersucht. Die ebenfalls kapillare Abzweigung des Zweiweghahnes war nach abwärts gebogen und tauchte in ein Standgefäß mit konzentrierter Schwefelsäure.

Nach zirka $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ stündigem Temperatenausgleich wurde zunächst einige Minuten lang ein Strom von elektrolytisch entwickeltem Sauerstoff durch *K* geleitet, um die Rohrleitungen mit dem N_2O_5 gesättigten Gas zu erfüllen; der Zweiweghahn war hierbei so gestellt, daß der Gasstrom durch die Schwefelsäure ging. Durch Vergrößern oder Verringern der Höhe der Schwefelsäuresäule wurde der Strömungsdruck im Sättigungsgefäß so eingestellt, daß er gerade genügte, um den Widerstand des Absorptionssystems zu überwinden. Dann wurde durch Drehung des Zweiweghahnes die Verbindung des

¹ Vgl. die vorangehende Mitteilung.

Gefäßes *K* mit dem Absorptionssystem hergestellt und gleichzeitig durch Einschaltung des Coulometers die Messung der Sauerstoffmenge begonnen.

Die analytische Bestimmung des sublimierten Pentoxyds geschah durch Titration der in der Vorlage entstandenen Salpetersäure mit $\frac{n}{20}$ NaOH und Phenolphthalein als Indikator.

1 cm^3 der Lauge entsprach 0·002813 g, respektive 0·5836 cm^3 N_2O_5 (0°, 760 mm). Das zur Absorption dienende Wasser war frei von Kohlensäure. Die Dauer der Strömung wurde derart bemessen, daß die Versuchsfehler, die hauptsächlich durch die Genauigkeit der Titrationsmethode bedingt sind, außer Betracht kamen.

Die Berechnung des Sublimationsdruckes erfolgte dann entsprechend der p. 1034 gegebenen Beziehung nach

$$P = (b_0 + p) \cdot \frac{0 \cdot 5836 n}{q \cdot 176 \cdot 08 + 0 \cdot 5836 n}$$

Hier bedeuten b_0 den mittleren reduzierten Barometerstand während der Dauer des Versuches, p den Überdruck im Sättigungsgefäß, n die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{n}{20}$ NaOH, q die im Coulometer abgeschiedenen Gramme Kupfer.

Die Temperaturbäder unter 0° wurden durch Kryohydrate, hergestellt durch inniges Vermengen von fein zerkleinertem Eis mit verschiedenen Salzen, erhalten, und zwar:

- 10·7° aus KCl + Eis,
- 21·0° » NaCl + Eis,
- 26·5° » NH_4NO_3 + NaCl + Eis,
- 30° » NH_4NO_3 + NaCl + Eis,
- 34·5° » $MgCl_2$ + Eis.

Feste Kohlensäure mit wenig Äther verrührt, lieferte die Temperatur von –80°.

Die Temperaturmessung geschah mit Hilfe eines Pentanthermometers. Dadurch, daß die Salz-Eismischung von Zeit

zu Zeit aufgerührt wurde, konnte die Temperatur in versilberten Dewargefäßen mehrere Stunden lang auf $0\cdot5^\circ$ konstant gehalten werden.

Die maximale Geschwindigkeit, bei welcher noch zuverlässig Sättigung eintritt, wurde durch Versuchsreihen ermittelt, indem die Strömungsgeschwindigkeit so lange verkleinert wurde, bis sich nahezu konstante Werte ergaben. Andererseits wurden einige Bestimmungen mit Vorsättigung durchgeführt, wobei der Gasstrom vor Eintritt in das eigentliche Sättigungsgefäß im vorgeschalteten U-Rohr bei etwas höherer Temperatur über N_2O_5 strich.

Die folgende Zusammenstellung z. B. zeigt eine Versuchsreihe bei $t = -0\cdot1^\circ C$.

| Strömungsgeschwindigkeit in cm^3 Sauerstoff pro Stunde: | P in mm Hg: |
|--|-----------------|
| 729 | 46·25 |
| 417 | 49·49 |
| 313 | 50·80 |
| 208 | 50·89 |
| 208 (mit Vorsättigung) | 50·96 |

Hier ergibt sich der Sublimationsdruck als Mittel der letzten zwei Zahlen zu $P = 50\cdot93$ mm .

In der folgenden Tabelle III sind die Versuchsdaten für das Temperaturgebiet -30° bis $+10\cdot5^\circ$ zusammengestellt. Die durch fetten Druck hervorgehobenen Sublimationsdrucke wurden mit Vorsättigung des Gasstromes gewonnen.

Bei -80° war eine exakte Bestimmung wegen Versagens der analytischen Methoden nicht durchführbar. Der Dampfdruck hat hier, wie sich durch Extrapolation ergibt, die Größenordnung von 10^{-8} mm . Es wurde durch einen Versuch (Nr. 11) bloß der negative Nachweis erbracht, daß die Sublimationsspannung bei dieser Temperatur weniger als $0\cdot02$ mm Hg beträgt.

Tabelle III.

| Versuchsnummer | Temperatur in ° C. | Stromstärke in Amper. | Zeit in Minuten | Kubikzentimeter Sauerstoff pro Stunde | Abgeschiedenes Kupfer in Gramm | Gesamtsauerstoff in Kubikzentimeter | Kubikzentimeter $\frac{n}{20}$ NaOH | Kubikzentimeter N_2O_5 | b_0 in mm Hg | p in mm Hg | P in mm Hg | Sublimationsdruck Mittelwerte |
|----------------|--------------------|--------------------------|-----------------|---|-----------------------------------|--|--|-----------------------------|----------------|--------------|--------------|----------------------------------|
| 29 | 10·55 | 1 | zirka 150 | 208 | 1·789 | 314·94 | 115·4 | 67·23 | 729·6 | 22·0 | 132·22 | 132·2 |
| 24 | 8·7 | 1 | » 150 | 208 | 3·071 | 540·78 | 159·6 | 93·14 | 735·5 | 23·0 | 111·45 | 111·2 |
| 25 | 8·7 | 0·8 | » 120 | 166 | 1·976 | 347·88 | 102·2 | 59·64 | 735·9 | 22·0 | 110·90 | |
| 19 | 0·0 | 1 | » 150 | 208 | 3·111 | 547·73 | 17·15 | 40·04 | 736·0 | 20·0 | 51·50 | 51·5 |
| 6 | -0·1 | 1·5 | 135 | 312 | — | 704·7 | 86·0 | 50·19 | 742·8 | 8·75 | 49·97 | 50·96 |
| 12 | -0·1 | 1 | 240 | 208 | — | 835·20 | 102·0 | 59·53 | 744·9 | 20·0 | 50·89 | |
| 13 | -0·1 | 1 | 122 | 208 | — | 424·56 | 52·0 | 30·35 | 743·9 | 20·0 | 50·96 | |
| 20 | -0·1 | 1 | » 90 | 208 | 1·832 | 322·63 | 40·1 | 23·40 | 732·5 | 20·5 | 50·93 | |

| Versuchsnummer | Temperatur in ° C. | Stromstärke in Amper. | Zeit in Minuten | Kubikzentimeter Sauerstoff pro Stunde | Abgeschiedenes Kupfer in Gramm | Gesamtsauerstoff in Kubikzentimeter | Kubikzentimeter % ₂₀ NaOH | Kubikzentimeter N ₂ O ₃ | b ₀ in mm Hg | p in mm Hg | P in mm Hg | Sublimationsdruck Mittelwerte |
|----------------|--------------------|--------------------------|-----------------|---|-----------------------------------|--|---|--|-------------------------|------------|------------|----------------------------------|
| 34 | -10·7 | 0·6 | zirka 120 | 126 | 1·499 | 263·96 | 11·1 | 6·48 | 740·8 | 23·5 | 18·31 | 18·6 |
| 39 | -10·7 | 0·5 | » 160 | 104 | 1·631 | 287·15 | 12·5 | 7·29 | 738·6 | 21·75 | 18·84 | |
| 8 | -21 | 1·5 | 140 | 312 | — | 730·80 | 10·25 | 5·98 | 746·1 | 18·25 | 6·20 | 6·3 |
| 14 | -21 | 1 | 170 | 208 | — | 591·60 | 8·55 | 4·99 | 739·4 | 19·75 | 6·35 | |
| 21 | -21 | 1 | » 60 | 208 | 1·262 | 222·28 | 3·25 | 1·90 | 733·8 | 22·0 | 6·39 | 6·21 |
| 22 | -21 | 0·8 | » 250 | 166 | 4·143 | 729·53 | 10·35 | 6·04 | 734·9 | 21·0 | 6·21 | |
| 15 | -26·5 | 1 | 65 | 208 | — | 226·20 | 1·7 | 0·99 | 742·2 | 20·75 | 3·33 | 3·3 |
| 23 | -26·5 | 0·8 | » 120 | 166 | 1·943 | 342·14 | 2·55 | 1·49 | 736·2 | 21·0 | 3·28 | |
| 31 | -30 | 0·75 | 136 | 156 | 1·885 | 331·95 | 1·70 | 0·99 | 731·2 | 23·0 | 2·25 | 2·3 |
| 32 | -30 | 0·6 | 220 | 126 | 2·672 | 470·45 | 2·5 | 1·46 | 732·45 | 22·25 | 2·33 | |
| 11 | -80 | 1·5 | 180 | 312 | — | 939·6 | > 0·05 | > 0·03 | 743·1 | 17·25 | < 0·02 | < 0·02 |

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse der nach den beiden Methoden durchgeführten Sublimationsdruckmessungen stellen sich wie folgt dar:

Tabelle IV.

Sublimationsdruck in mm Hg.

| t° | Dynamische Methode | Statische Methode |
|-------------|---------------------|-------------------|
| -30 | 2·3 | — |
| -26·5 | 3·3 | — |
| -21 | 6·3 | — |
| -10·7 | 18·6 | — |
| - 0·1 | 50·9 | — |
| 0·0 | 51·5 | — |
| + 0·25 | (52·8) ¹ | 56·1 |
| + 8·7 | 111·2 | 116·6 |
| +10·55 | 132·2 | — |
| +12·25 | — | 157·7 |
| +12·3 | — | 159·1 |
| +15·0 | — | 196·8 |
| +17·5 | — | 240·9 |

Wie aus der Tabelle und noch besser aus einer graphischen Darstellung ersichtlich, stehen die nach verschiedenen Methoden ermittelten Sublimationsdruckkurven nicht miteinander in Einklang. Die statischen Werte erscheinen gegenüber den nach der Strömungsmethode bestimmten zu hoch; die Differenzen von durchschnittlich 5% des Dampfdruckwertes überschreiten die beiderseitigen Versuchsfehler, so daß die Annahme von Mittelwerten nicht zulässig erscheint, und dies um so mehr, als die mit der Temperatur ansteigenden Abweichungen nur in einer Richtung liegen.

¹ Durch Interpolation bestimmt.

Diese einseitige Abweichung ließe sich leicht erklären, wenn es bei den statischen Versuchen zu einer teilweisen Dissoziation des N_2O_3 gekommen wäre. Diese erscheint aber durch die geschilderte Arbeitsweise mit Ozon ausgeschlossen. Es wäre bei Annahme einer, gegenüber der Sublimationsgeschwindigkeit merklichen Dissoziationsgeschwindigkeit eher zu erwarten, daß die dynamische Methode höhere Werte als die statische ergeben wird. Die gegenteilige Tatsache spricht dafür, daß die Dissoziationsgeschwindigkeit im Temperaturgebiet unserer dynamischen Versuche nicht merklich in Betracht kommt.¹

Daß schließlich durch die Gegenwart von Ozon störende Nebenreaktionen, die zur Bildung eines Körpers mit meßbarer Dampfspannung führen könnten, nicht eintreten, lehrt Versuch 1 a der Tabelle I, der ohne Ozon, mit Sauerstoff allein, durchgeführt wurde und dessen Meßergebnis sich in die Reihe der anderen statischen Bestimmungen fügt.

Zwanglos finden die ermittelten Abweichungen ihre Erklärung in einem geringfügigen, für die Sättigung nicht ausreichenden Gehalt des Bodenkörpers an Monohydrat HNO_3 .²

¹ Daß N_2O_3 selbst bei $0^\circ C.$ dissoziiert, wird durch den manometrisch leicht meßbaren Ozonzerfall bei dieser Temperatur in Gegenwart von N_2O_3 bewiesen, während reines Ozon nach Warburg, Ann. Phys. [4] 9, 1286 [1902] und Chapman und Jones, J. Ch. Soc., 97, 2463 [1910] noch bei Zimmertemperatur praktisch vollständig beständig ist. Doch führte bei den Strömungsversuchen die Dissoziation selbst bei $+8.7^\circ C.$ nicht zu analytisch nachweisbaren Mengen an N_2O_4 .

² Die höchst bestimmte Differenz zwischen statischen und dynamischen Versuchen ist bei $8.7^\circ C.$ 5.6 mm , respektive 5% . Schreibt man diese Druckdifferenz dem Monohydrat zu, so entspricht dieselbe bei dem Volumen des Meßgefäßes von zirka 200 cm^3 $0.004 \text{ g } HNO_3$. Es brauchten demnach den $1.5 \text{ g } N_2O_3$, die durchschnittlich als Bodenkörper verwendet wurden, nur 0.25% Hydrat beigemischt sein, um die Differenz zwischen den beiden Versuchsreihen zu erklären. Zur Erzeugung dieser $0.004 \text{ g } HNO_3$ genügt aber, wie sich aus den geometrischen Dimensionen des Meßgefäßes errechnet, bereits eine Wasserschicht von $6 \cdot 10^{-5} \text{ mm}$ Dicke. Einer Arbeit von A. Saposchnikoff (Z. phys. Ch., 53, 233) läßt sich entnehmen, daß der Dampfdruck des Monohydrats bei $15^\circ C.$ zirka 47 mm beträgt. Hieraus und aus dem Berthelot'schen Wert der Verdampfungswärme für HNO_3 im Betrage von 7250 cal (Landolt-Börnstein Tabellen, 4. Aufl., p. 835) berechnet sich nach der Gleichung von Clausius-Clapeyron für $8.7^\circ C.$ ein Hydratdampfdruck von 11 mm Hg . Da die beob-

Ein solcher wird zwar bei beiden Methoden seiner absoluten Größe nach nicht sehr verschieden sein können, da in allen Fällen annähernd gleiche Mengen Pentoxyd in den Meßgefäßen kondensiert wurden; die relative Wirkung auf die Dampfdruckmessungen wird aber bei den statistischen Bestimmungen mehr ins Gewicht fallen als bei den Strömungsversuchen, die mit einer drei- bis viermal so großen Gasmenge durchgeführt wurden.¹ Schließlich wird in Temperaturgebieten, in denen sich HNO_3 zersetzt, eine weitere Dampfdruckerhöhung vorgetäuscht werden, während mit fallender Temperatur die durch den Dampfdruck des Hydrats bedingte Abweichung immer stärker zurücktreten muß. Aus diesen Gründen erscheinen die statisch ermittelten Drucke im Vergleich zu den dynamischen mit einem größeren Fehler behaftet.

Anwendung der Nernst'schen Dampfdruckformel auf die Meßergebnisse.

In der Dampfdruckformel:²

$$\log P = -\frac{\lambda_0}{4 \cdot 571 T} + 1 \cdot 75 \log T - \frac{\epsilon}{4 \cdot 571} T + C \quad (1)$$

bedeuten P den Sublimationsdruck, λ_0 die Sublimationswärme beim absoluten Nullpunkt, $-\epsilon$ die Differenz der Temperatur-

achtete Differenz aber nur 6 mm beträgt, so ist zu schließen, daß der Hydratgehalt des Bodenkörpers nicht ausreicht, um bei 8° und darüber Sättigung zu erzielen.

¹ Es liegen auch dynamische Bestimmungen vor, bei welchen nur geringe Gasmengen zur Verwendung gelangten, doch gehören diese einem tieferen Temperaturgebiete, bei welchem der Dampfdruck von Monohydrat jedenfalls zu vernachlässigen ist, an.

² Nernst, Theoretische Chemie, 7. Auflage, p. 236. Göttinger Nachrichten, 1906, Heft 1. Der Faktor 1·75 im Glied $1 \cdot 75 \log T$, die durch R (Gas-konstante) dividierte Differenz der Molwärmern von Gas und Kondensat beim absoluten Nullpunkt, wäre den neueren Forschungen gemäß durch den Wert

$\frac{5}{R} = 2 \cdot 5$ zu ersetzen. Im folgenden wird mit dem alten Wert gerechnet.

koeffizienten von Gas und Kondensat, C die »chemische Konstante«.

Zur numerischen Auswertung der Sublimationsdrucke ist die Kenntnis der drei individuellen Konstanten λ_0 , ε und C erforderlich. Hierfür stehen zwei Wege offen:

Einerseits können dieselben durch Rechnung aus drei Dampfdruckwerten gewonnen werden; doch ist dieser Weg nur einwandfrei, wenn die P - T -Kurve bis zu hinreichend niedrigen Druckgebieten vorliegt.

Andrerseits besitzen sämtliche Konstanten eine wohldefinierte physikalische Bedeutung. So ist ε im Sinne obiger Definition durch die Gleichung:

$$\varepsilon = \frac{1}{2T} (c - n \cdot 1.5) \quad (2)$$

bestimmt, in der c die Molwärme des Kondensats bei der Temperatur T und n die Anzahl der im Molekül des Dampfes vorhandenen Atome bedeuten.

Ist ε bekannt, so errechnet sich λ_0 aus einem bekannten Wert der Verdampfungswärme λ_T nach:

$$\lambda_T = (\lambda_0 + 3.5 T - \varepsilon T^2) \left(1 - \frac{p}{\pi_0} \right) \quad (3)$$

π_0 ist der kritische Druck.

C , die chemische Konstante, hat sich bei den bisher untersuchten Fällen in der Größe von zirka 3 ergeben, wenn P in Atmosphären ausgedrückt wird.

Für die numerische Auswertung der Konstanten λ_0 und ε des Stickstoffpentoxyds ist Kenntnis der spezifischen Wärme und der Verdampfungswärme dieses Stoffes erforderlich.

Angaben über die spezifische Wärme von N_2O_5 liegen unseres Wissens nicht vor. Für die Sublimationswärme existiert bloß ein einziger von Berthelot¹ auf indirektem Wege gewonnener Wert bei $+10^\circ C$.

$$\lambda_{10} = 13100 \text{ cal.}$$

¹ Berthelot, Ann. chim. phys., V., 6, 170 (1875).

Zur Kontrolle dieser Zahl ziehen wir die aus den gemessenen Sublimationsdrucken nach der Gleichung von Clausius-Clapeyron

$$\lambda = 4 \cdot 571 \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{P_2}{P_1}$$

errechneten Sublimationswärmen heran und finden, indem wir die bei $+10 \cdot 5^\circ$ C. dynamisch durchgeführte Einzelbestimmung unberücksichtigt lassen,¹ folgende Werte für λ :

| T | P | λ |
|-------|-------|-----------|
| 252 | 6·3 | 13750 |
| 262·3 | 18·6 | 13530 |
| 273 | 51·5 | 13500 |
| 281·7 | 111·2 | |

Die Differenz zwischen Berthelot's experimentell bestimmten Wert und dem thermodynamisch berechneten beträgt kaum 3%, so daß wir den ersteren den weiteren Betrachtungen zugrunde legen können.

Um uns über die spezifische Wärme des festen N_2O_5 zu orientieren, haben wir dieselbe nach der Mischungsmethode zwischen -80° und $+5^\circ$ C. wie folgt ermittelt.

Eine bekannte Menge der Substanz (zirka 1·5 g) wurde in eine Glaskapsel kondensiert, die Kapsel abgeschmolzen und diese nach mehrstündiger Kühlung mit fester Kohlensäure in ein mit Wasser von $+5^\circ$ gefülltes Dewar-Gefäß, das als Kalorimeter diente, eingetragen. Unter Berücksichtigung der spezifischen Wärme des Thüringerglases² ergaben zwei Versuche die Werte:

$$0 \cdot 2297 \text{ und } 0 \cdot 2500 \\ \text{im Mittel} = 0 \cdot 24.$$

Die Molwärme zwischen -80° und $+5^\circ$ beträgt hier nach zirka 25·9.

¹ $P = 132 \cdot 2$. Dieser Wert erscheint infolge Dissotiation zu hoch.

² Nernst, Ann. Phys. (4), 36, 395 (1911).

Auf Grund der gewonnenen Zahlen berechnet sich nun nach Gleichung (2)

$$\varepsilon = 0.0277$$

und nach Gleichung (3) unter Vernachlässigung des Gliedes $\frac{p}{\pi_0}$

$$\lambda_0 = 14450 \text{ cal.}$$

Setzt man in die Dampfdruckformel (1) für λ_0 und ε die eben abgeleiteten Werte ein, so wird

$$\log P = -\frac{14450}{4.571 T} + 1.75 \log T - \frac{0.0277}{4.571} T + C \quad (3)$$

und die »chemische Konstante«

$$C = \log P + \frac{3161.2}{T} - 1.75 \log T + 0.00606 T. \quad (4)$$

In der folgenden Zusammenstellung finden sich unter C die aus den einzelnen dynamisch ermittelten Sublimationsdrücken berechneten Konstanten:

Tabelle V.

| T | P | C |
|-------|-------|--------|
| 243 | 2.3 | 10.667 |
| 246.5 | 3.3 | 10.650 |
| 252 | 6.3 | 10.670 |
| 262.3 | 18.6 | 10.682 |
| 273 | 51.5 | 10.682 |
| 281.7 | 111.2 | 10.687 |
| 283.5 | 132.2 | 10.695 |

$$C_{\text{Mittel}} = 10.679.$$

Schließlich wird durch Einsetzen dieses Zahlenwertes in (3)

$$\log P = -\frac{3161.2}{T} + 1.75 \log T - 0.00606 T + 10.679. \quad (5)$$

Dieser Ausdruck gibt die gemessenen Drucke in sehr befriedigender Weise bis $T = 273$ wieder, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Tabelle VI.

| T | P berechnet | P gefunden |
|-------|------------------|-----------------|
| 193 | 0·001 | < 0·02 |
| 243 | 2·3 | 2·3 |
| 246·5 | 3·4 | 3·3 |
| 252· | 6·5 | 6·3 |
| 262·3 | 18·9 | 18·6 |
| 273 | 51·2 | 51·5 |
| 281·7 | 109·2 | 111·2 |
| 283·5 | 127·4 | 132·2 |

Oberhalb 0° macht sich Dissoziation des N_2O_5 geltend, die bei 0° nur kinetisch, bei $+10\cdot5^\circ$ bereits chemisch nachgewiesen werden konnte. Auch der geringfügige Hydratgehalt des Pentoxyds wird sich oberhalb 0° im Sinne einer Erhöhung der Dampfdruckwerte bemerkbar machen.

Die statisch ermittelten Sublimationsdrucke, die um zirka 5 % höher liegen als die dynamischen, lassen sich, wie in Tabelle II gezeigt wurde, ebenfalls durch Gleichung (5) ausdrücken, wenn für die chemische Konstante statt $10\cdot679$ der wenig höhere Wert $10\cdot771$ eingesetzt wird.

Nach Gleichung (5) erreicht der Sublimationsdruck des N_2O_5 eine Atmosphäre bei $34^\circ C$. Eine Überprüfung dieser Zahl ist wegen der schon bei tieferer Temperatur einsetzenden starken Dissoziation ausgeschlossen. Doch ließ sich nachweisen, daß weder bei dieser noch bei höherer Temperatur (bis $40^\circ C$.) Schmelzen bei offener Erhitzung eintrat und daß die Sublimationsgeschwindigkeit in der Nähe von 34° sehr anwächst.

Auffällig hoch erscheint die »Chemische Konstante«. In Atmosphären ausgedrückt, nimmt sie nach

$$C_{\text{Atm}} = C_{mm} - \log 760$$

den Wert 7·8 an und weicht damit wesentlich von dem normalen um 3 liegenden ab. Im Zusammenhang mit dieser Abweichung steht, daß der Quotient von molekularer Verdampfungswärme und der dem Sublimationsdruck einer Atmosphäre entsprechenden Temperatur

$$\frac{\lambda}{T_0} = \frac{12900}{273+34} = 42$$

beträgt, während nach der von Nernst »revidierten Regel von Trouton«, welche die chemische Konstante 3 beinhaltet,¹

$$\frac{\lambda}{T_0} = 9\cdot5 \log T_0 - 0\cdot007 T_0$$

21·4 ist. Nachdem das N_2O_5 im Gaszustand normale Dampfdichte besitzt, so weisen der Quotient 42, respektive die chemische Konstante 7·8 auf eine Polymerisation des Stickstoffpentoxydmoleküls im festen Zustand hin.

Zusammenfassung.

Für die Messung der Sublimationsdrucke von Stickstoffpentoxyd zwischen 0° und $+17\cdot5^\circ \text{C}$. wurde eine statische Methode angegeben, welche die durch Dissoziation des Pentoxyds bedingten Fehlerquellen vermeidet. Im Temperaturgebiet von -80° bis $+10\cdot5^\circ$ wurde die Durchströmungsmethode benützt. Die nach dieser Methode gemessenen Sublimationsdrucke lassen sich durch die Nernst'sche Dampfdruckformel

$$\log P_{mm} = -\frac{3161\cdot2}{T} + 1\cdot75 \log T - 0\cdot00606 T + 10\cdot679$$

¹ Nernst, Göttinger Nachrichten 1906, Heft 1.

darstellen. Der hohe Wert der chemischen Konstanten weist auf eine Polymerisation des Stickstoffpentoxydmoleküls im festen Zustande hin.

Die mittlere spezifische Wärme des Pentoxyds zwischen -80° und $+5^{\circ}$ C. wurde zu zirka $0\cdot24$ bestimmt.

Dem Direktor der k. k. Staatsgewerbeschule, Herrn Regierungsrat W. Kalmann, danken wir für das fördernde Interesse, das er dieser und der vorangehenden Arbeit zuteil werden ließ.
