

Über die Darstellung und den Schmelzpunkt von Stickstoffpentoxyd

von

Franz Russ und Ernst Pokorny.

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

(Mit 1 Textfigur.)

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

1. Die Darstellung des Stickstoffpentoxyds in einer Reinheit, wie sie z. B. für die Bestimmung der physikalischen Konstanten dieses Stoffes erforderlich ist, gelingt nach den älteren in der Literatur angegebenen Methoden hauptsächlich deshalb nicht, weil dieselben der Eigenschaft des Pentoxyds, sehr leicht in Stickstofftetroxyd und Sauerstoff zu zerfallen, nur ungenügend Rechnung tragen. Schon Deville,¹ der als Erster das Pentoxyd aus Silbernitrat und Chlor gewann, bemerkt, daß die nach seiner Methode erhaltenen Krystalle nur bei Temperaturen unterhalb $+ 8^{\circ}$ C. längere Zeit haltbar sind. Die älteren Methoden zur Gewinnung des Pentoxyds arbeiten aber durchwegs bei Temperaturen, bei denen die Zerfallsgeschwindigkeit bereits sehr erhebliche Werte annimmt. So wird die Deville'sche Reaktion bei 95° eingeleitet und bei 55 bis 60° fortgesetzt; bei Odet und Vignon,² die an Stelle von Chlor POCl_3 verwenden, setzt die Reaktion bei 60 bis 70° ein. Aus einer Mischung von weitgehend entwässerter Salpetersäure mit Phosphorpentoxyd konnte Weber³ schon

¹ Deville, Ann. chim. phys., III, 28, 241 (1850).

² Odet und Vignon, C. r. 69, 1142 (1869), 70, 96 (1870).

³ Weber, Pogg. Ann., 147, 113 (1872) und J. pr. Ch., 6, 342 (1873).

bei 35° N_2O_5 erhalten und so den Zerfall gegenüber Deville und Odet und Vignon vermindern. Schließlich hat Berthelot¹ die immerhin nicht unbeträchtliche Zersetzung des Anhydrids, die bei Weber auftritt, durch zweckmäßigeren Kühlung noch weiter zu verringern versucht.

In allen genannten Fällen wird das N_2O_5 in einer gekühlten Vorlage in Form von Krystallen kondensiert und ist mit mehr oder weniger N_2O_4 , bei Berthelot-Weber auch mit Hydrat verunreinigt, dessen Zersetzung durch Phosphorpentoxyd unter den genannten Umständen nicht quantitativ durchzuführen ist und welches bei der Destillation mit übergeht. Zwar gibt Berthelot an, daß bei seiner Arbeitsweise zunächst ganz reines N_2O_5 überdestilliert und sich erst später eine braune, hydrathaltige Flüssigkeit kondensiert. Doch liegt, wie unsere Versuche über den Schmelzpunkt des N_2O_5 zeigen werden, keine Gewähr für die Reinheit des Berthelot'schen Produktes vor.

Den eben besprochenen Verfahren gegenüber bedeutet eine von Helbig angegebene Methode einen Fortschritt. Helbig beobachtete zunächst, daß NO_2 durch Ozon spontan entfärbt und zu N_2O_5 oxydiert wird.² Zur Darstellung des Pentoxyds³ leitet er über flüssiges, auf der Temperatur einer Eis-Kochsalzmischung gehaltenes Tetroxyd Ozon und kondensiert das Pentoxyd in einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage. Es ist ersichtlich, daß bei der Helbig'schen Methode das Pentoxyd stets in Temperaturgebieten verweilt, bei denen es beständig bleibt.⁴

Das Pentoxyd kann schließlich direkt aus seinen Elementen durch Einwirkung elektrischer Entladungen gewonnen werden, wenn man, wie Ehrlich und Russ⁵ nachwies, die Entladungen so führt, daß Ozon stets gegenwärtig ist.

¹ Berthelot, Bull. Soc. chim., 21, 53 (1874) und Ann. chim. phys., V, 6, 203 (1875).

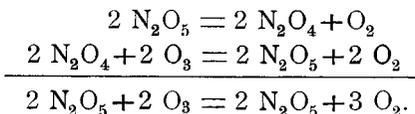
² Helbig, Atti Lincei, 11, II, 311 (1902).

³ Helbig, Atti Lincei, 12, I, 211 (1903).

⁴ Die Ergebnisse einer Wiederholung der Helbig'schen Methode sollen später veröffentlicht werden.

⁵ Ehrlich und Russ, Monatshefte für Chemie, 32, 917 (1911).

Bei der Verfolgung der hierbei ablaufenden Reaktionen zeigte sich u. a., daß der Zerfall des Ozons durch N_2O_5 beschleunigt wird, respektive daß N_2O_5 vor seinem Zerfall durch Ozon auf Kosten des letzteren geschützt werden kann, etwa nach

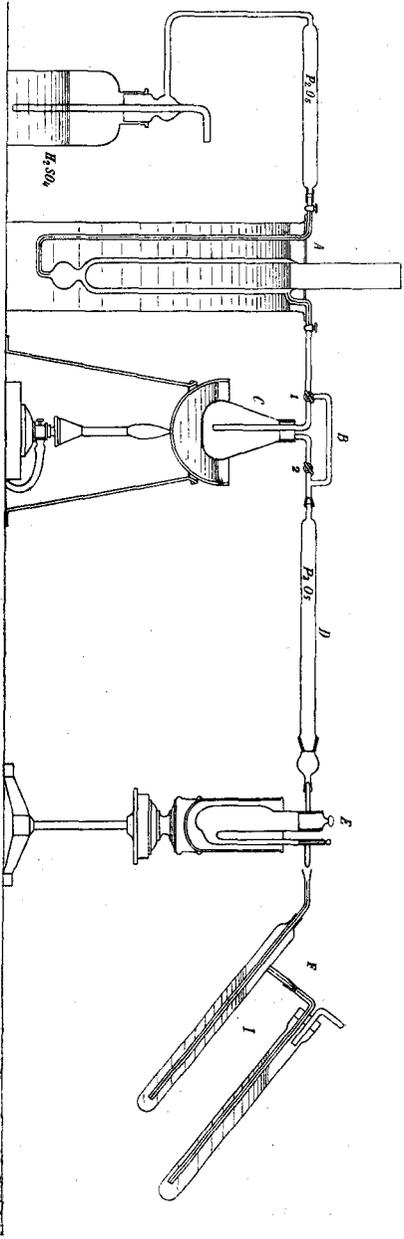


Hiedurch erscheint es nun möglich, auch mit Hilfe der Berthelot-Weber'schen Methode zu reinem N_2O_5 zu gelangen, wenn man die Destillation im Ozonstrom vornimmt. Sorgt man überdies dafür, daß die mit Ozon beladenen Destillationsgase durch P_2O_5 streichen, so gelingt es auch die letzten Anteile an HNO_3 , die bei der Destillation mit übergehen, zu dehydratisieren. Das Pentoxyd kann bei $-80^\circ C$. praktisch vollständig kondensiert werden.

2. Nach mehreren Vorversuchen verblieben wir bei der in der Figur skizzierten Versuchsanordnung.

A ist eine Siemens'sche Ozonröhre, die bei Verwendung von strömendem Bombensauerstoff zirka 9 Gewichtsprozent Ozon liefert. Ein Schliff verbindet die Ozonröhre mit dem Destillationskolben *C* von 300 cm^3 Inhalt. Daran schließt sich ein 30 cm langes mit Phosphorpentoxyd gefülltes Rohr, welches zwecks auswechselbarer Füllung auf einer Seite eine aufgeschliffene Kappe besitzt. Hierauf folgt das Kondensationsgefäß *E*. Der Zweiweghahn 1 gestattet, den aus der Siemensröhre austretenden Gasstrom entweder durch den Destillationskolben *C* oder unter Ausschaltung desselben durch *B* und *D* in *E* zu leiten.

Die Arbeitsweise gestaltet sich nun, wie folgt: Stärkste Salpetersäure ($d = 1.52$ Kahlbaum) wird in *C* wie bei Berthelot-Weber unter Eis-Kochsalzkühlung mit Phosphorpentoxyd in kleinen Portionen so lange vermischt, bis die Masse teigig wird und sich P_2O_5 darin unverändert hält, wozu etwas mehr als die gleiche Gewichtsmenge dieses Stoffes notwendig ist.



Hierauf wird der Kolben *C* an *B* angesetzt, Ozon mit einer Geschwindigkeit von zirka 1·5 bis 2 *l* pro Stunde durchgeleitet und der Kolben am Wasserbade langsam angewärmt. Die Destillation muß so geführt werden, daß in dem aus dem Kondensationsgefäß austretenden Gasstrom noch Ozon enthalten ist. Dies wird bei unserer Versuchsanordnung dann erzielt, wenn die Temperatur von 30° erst nach zirka einer halben Stunde erreicht wird. Bei dieser Temperatur wird die anfangs feste Masse im Kolben flüssig und es geht die Hauptmenge des N_2O_5 über; von 35° an wird die Temperatur konstant gehalten. Eine Steigerung über 35° wird vermieden, weil die verfügbare Menge Ozon zur Oxydation der Mengen nitroser Gase, die bei dieser Temperatur durch erhöhten N_2O_5 -Zerfall entstehen, nicht mehr ausreicht.

Zu starke Gasentwicklung (Schäumen) in *C* ist durch Kühlen mit Eis oder kaltem Wasser zu mäßigen, da sonst auch N_2O_4 in *E* kondensiert wird und Ozon auf das feste Kondensat nur oberflächlich oxydierend einwirkt.¹

Verwendet man Luft statt Sauerstoff, so ist in Anbetracht der geringeren Ozonkonzentration die Destillation noch vorsichtiger zu führen.

Die Verwendung fester Kohlensäure zur Kondensation statt einer Eis-Kochsalzmischung ist bei der vorliegenden Methode notwendig, weil der Sublimationsdruck des N_2O_5 , wie sich aus der nachfolgenden Mitteilung ergeben wird, bei -21° zirka 7 *mm* Hg beträgt. Die diesem Partialdruck entsprechende Menge N_2O_5 würde bei Verwendung einer Eis-Kochsalzkühlung verloren gehen. Nun ist der N_2O_5 -Partialdruck der resultierenden Destillationsgase sehr gering, so daß ein Verlust von der angegebenen Größe die Ausbeute stark beeinträchtigen würde. Andererseits ist die Verwendung flüssiger Luft zur Kondensation² überflüssig, da der Sublimationsdruck schon bei -80° in der Größenordnung 10^{-3} *mm* Hg liegt.³

¹ In solchen Fällen erscheint das Produkt beim Entnehmen aus der Kältemischung gelblich gefärbt.

² Helbig, l. c.

³ Vgl. die nachfolgende Mitteilung.

Unter Einhaltung der geschilderten Arbeitsweise erhält man aus zirka 15 cm^3 HNO_3 in ungefähr 2 Stunden 2 bis 3 g N_2O_5 . Das sind von dem gesamten, in der Säure enthaltenen Anhydrid nur 10 bis 15%; doch kann man die Ausbeute erhöhen, indem man den Inhalt des Destillationskolbens unter Kühlung aufrührt und die Destillation fortsetzt. Ein vollständiges Ausbringen des Anhydrids ist aber schon deshalb nicht erzielbar, weil N_2O_5 von P_2O_5 in hohem Maße zurückgehalten wird. Durch leichtes Anwärmen des Rohres *D* kann man noch einen Teil des hier verbliebenen N_2O_5 gewinnen.

Das Pentoxyd setzt sich in der Vorlage in Form einer weißen Kruste ab. Bei langsamem Gasstrom erfolgt die Abscheidung in langen nadelförmigen Krystallen. Ein Charakteristikum des hydratfreien N_2O_5 ist die geringe Adhäsion an den Gefäßwänden, die schon Weber erwähnt.

Läßt eine Anzeichen auf Hydratgehalt schließen, so kann man mit Leichtigkeit vollkommene Reinigung erzielen, indem man ein zweites Mal im Ozonstrom über P_2O_5 sublimiert. Diese Operation kann sehr rasch erfolgen.

3. Zur Prüfung der Reinheit des erhaltenen Produktes wurde einerseits die Menge des erhaltenen Kondensats direkt im U-Rohr gewogen, andererseits wurde das Kondensat mittels eines Ozonstromes in mit Wasser gefüllte Vorlagen geleitet. Die gebildete HNO_3 wurde titrimetrisch mit $\frac{n}{5}\text{NaOH}$ bestimmt.

Als Absorptionssystem diente das von Fischer und Massenez¹ angegebene. (*F* in Fig. I.) Das Ozon passierte zwecks Entfernung der durch die Entladung eventuell gebildeten Stickoxyde ein mit Schwefelsäure gefülltes Perrohr, an das zur Trocknung ein P_2O_5 -Rohr angeschlossen war.

Das zur Absorption verwendete Wasser war kohlenensäurefrei. Die Titration erfolgte in einem aliquoten Teile mit Phenolphthalein als Indikator. Die verwendeten Meßgefäße wurden geeicht.

¹ Fischer und Massenez, Z. anorg. Ch., 52, 202 (1907).

1 cm^3 Lauge enthielt 0·008471 g NaOH
 und entsprach 0·011427 g N_2O_5 , respektive $2\cdot1143\cdot10^{-4}$ Mole HNO_3 .

Nachstehend 3 Analysenergebnisse:

Nr.	g N_2O_5 gewogen	ccm NaOH	g N_2O_5 gefunden	Differenz
1	2·2144	193·0	2·2054	— 0·4 ‰
2	1·5766	137·5	1·5712	— 0·3 ‰
3	2·4313	212·5	2·4282	— 0·1 ‰

Die Abweichungen liegen innerhalb der möglichen Titrationsfehler. Das erhaltene Produkt kann demnach als praktisch hydratfrei angesehen werden.

Das nach dieser Methode gewonnene reine Stickstoffpentoxyd zeigt die von früheren Forschern beschriebenen charakteristischen Eigenschaften. Unsere Beobachtungen über die Zersetzlichkeit des N_2O_5 stehen mit den älteren Literaturangaben in Einklang.¹ Hingegen können wir die Daten über den Schmelzpunkt des Pentoxyds nicht bestätigen.

4. Über den Schmelzpunkt liegen in der Literatur² folgende Angaben vor:

Deville 29—30° C.

Weber . . .zirka 30° C.

Berthelot 29·5° C.

Helbig 30—30·5° C.

Ein Schmelzen in diesem Temperaturgebiet konnten auch wir beobachten, falls das Erhitzen in gegen die Atmosphäre offenen, gegen das Eindringen von Luftfeuchtigkeit nicht geschützten Gefäßen durchgeführt wurde. Hierbei trat stets mehr oder weniger Zersetzung des festen N_2O_5 unter Abspaltung roter Dämpfe und Verfärbung der Schmelze ein. Bei dieser Art der Schmelzpunktbestimmung ist es nicht zu vermeiden, daß

¹ Licht beschleunigt den Zerfall; so tritt in einem unversilberten, mit Eiswasser gefüllten Dewargefäß nach einiger Zeit Zersetzung ein, während diese in einem Gefäß mit Silberspiegel nicht beobachtet wurde.

² L. c.

das Produkt hydrathältig wird, da das Pentoxyd aus der Atmosphäre begierig Wasser aufnimmt.

Wir gingen daher so vor, daß wir vollkommen trockenes Pentoxyd im Ozonstrome in Glasröhren kondensierten, diese abschmolzen und bei tiefer Temperatur aufbewahrten.

Zur Schmelzpunktbestimmung verwendeten wir stets Substanzmengen von zirka 1 bis 2 g. Die Erhitzung erfolgte durch Eintauchen der Röhren in Wasser bestimmter Temperatur. Hierbei konnte innerhalb des Temperaturgebietes von 30 bis 40° ein definierter Schmelzpunkt niemals beobachtet werden. In allen Fällen trat zunächst unter schwacher Rotfärbung Sintern und oberflächliches Zerfließen der Masse ein; sodann bei höherer Temperatur in kürzerer, bei tieferer Temperatur in längerer Zeit unter zunehmender Zersetzung totale Verflüssigung unter Verfärbung der flüssigen Phase und Gasentwicklung.

Das Erstarren der Schmelze erfolgte erst nach starker Unterkühlung und dann sichtlich in zwei Partien; zunächst schieden sich Krystalle ab, mit wachsender Abkühlung erstarrte die ganze Masse. Nach dem Erstarren konnte Verflüssigung bei tieferer Temperatur innerhalb sehr viel kürzerer Zeit erzielt werden.

Diese Erscheinungen lassen sich am einfachsten derart deuten, daß das durch die Zersetzung entstehende N_2O_4 , beziehungsweise NO_2 mit N_2O_5 einen Mischkörper bildet, dessen Schmelzpunkt abhängig ist von der Verteilung dieser beiden Stoffe, jedenfalls aber niedriger liegt als der des reinen N_2O_5 . Totale Verflüssigung tritt ein, wenn mit fortschreitender Zersetzung eine solche Menge des flüssigen Mischkörpers gebildet wird, daß das unzersetzte N_2O_5 sich darin lösen kann. Daß der Eintritt der Verflüssigung durch teilweise Zersetzung des N_2O_5 bedingt ist, geht aus dem Vergleiche folgender Versuche hervor. Bei frisch dargestelltem N_2O_5 trat in geschlossenen Röhren bei 34° C. totale Verflüssigung nach 9 Minuten, bei 30·5° C. aber erst nach 15 Minuten ein, obwohl in beiden Fällen der Wärmeausgleich, wie besondere Bestimmungen ergaben, in 3 bis 4 Minuten beendet war.

Die analytische Untersuchung einer bei zirka 30 bis 30·5° flüssigen Schmelze wies einen Gehalt von 6% N_2O_4 auf.

Wir haben schließlich einige Gramme sorgfältig getrockneten Stickstoffpentoxyds nach der Methode von Helbig¹ dargestellt und in einem gegen die Atmosphäre offenen, gegen das Eindringen von Luftfeuchtigkeit durch Phosphorpenoxyd geschützten U-Rohr erhitzt. Das Erhitzen erfolgte durch Eintauchen des Rohres in Wasserbäder verschiedener Temperatur. Hierbei wurde nur Sublimation, die oberhalb 35° rapid einsetzte, aber niemals Schmelzen beobachtet. Wurde das Schutzrohr entfernt, so bildeten sich durch das Eindringen von Feuchtigkeit Tröpfchen von Salpetersäure, die ein Schmelzen vortäuschten und sich unter Verfärbung bald zersetzten.

Sämtliche Versuche lehren, daß von einem definierten Schmelzpunkt und somit auch von einem definierten Siedepunkte des N_2O_5 nicht gesprochen werden kann. Was bisher als solcher angesehen wurde, kommt nicht der reinen Verbindung, sondern mehr oder weniger N_2O_4 , respektive Hydrat enthaltenden Mischkörpern zu. Den eingangs zitierten Literaturangaben über den Schmelzpunkt, sowie jenen über den Siedepunkt² (45 bis 50°) kann daher nur die Bedeutung von Zufallswerten beigemessen werden, bedingt durch die Zeretzungsverhältnisse bei den gegebenen Versuchsumständen.

Reines N_2O_5 existiert bei Atmosphärendruck in flüssiger Phase nicht; dafür spricht auch der Verlauf der Sublimationsdruckkurve,³ deren Extrapolation für zirka 34° den Druck einer Atmosphäre ergibt.

Zusammenfassung.

1. Die Berthelot-Weber'sche Methode zur Darstellung von Stickstoffpentoxyd durch fraktionierte Destillation eines Gemenges von konzentrierter Salpetersäure und Phosphorpenoxyd und nachfolgende Kondensation des N_2O_5 wurde dahin

¹ Helbig, l. c.

² Vgl. z. B. Gmelin-Kraut-Friedheim, Handbuch der anorgan. Chemie, I, 1, p. 288.

³ Vgl. die nachfolgende Mitteilung.

ausgearbeitet, daß die Destillation im Ozonstrom über Phosphor-
pentoxyd durchgeführt wird. Durch das Ozon wird die Zer-
setzung des N_2O_5 in nitrose Gase aufgehoben, durch das gleich-
zeitige Überleiten über P_2O_5 eine vollkommene Dehydratisierung
des mit dem Pentoxyd überdestillierenden Monohydrats erzielt.
Es gelingt nach dieser Methode, reines Stickstoffpentoxyd in
einer Operation zu gewinnen.

2. Das N_2O_5 läßt sich bei $-80^\circ C$. praktisch vollkommen
kondensieren.

3. Der Sublimationsdruck des reinen N_2O_5 erreicht eine
Atmosphäre, bevor Schmelzen eintritt.

4. Die Angaben über den Schmelzpunkt und den Siede-
punkt des Stickstoffpentoxyds sind aus der Literatur zu
streichen.
