

**Chemistry.** — *Untersuchung über die Komplexität des Stickstoffs.* Von  
A. SMITS und J. DE GRUYTER. (Communicated by Prof. J. D. VAN  
DER WAALS Jr.)

(Communicated at the meeting of January 25, 1930).

1. Nun es BONHOEFFER und HARTECK <sup>1)</sup> so wie EUCKEN und HILLER <sup>2)</sup> gelungen ist die Komplexität des Wasserstoffs experimentell zu beweisen und Daten zu erhalten, woraus Verfasser <sup>3)</sup> den Typus des Pseudo-Systems ableiten konnte, lag es auf der Hand Stickstoff zu untersuchen, um so mehr, weil mein Kollege H. A. KRAMERS mir mitteilte, dass sich auf Grund quantenmechanischer Betrachtungen erwarten lässt, dass der Stickstoff, ebenso wie der Wasserstoff, aus zwei Molekülarten zusammengestellt ist.

Während aber bei Wasserstoff die Lage des totalen inneren Gleichgewichts oberhalb 170° abs. sich beinahe nicht mehr ändert, wird dieses Verhalten bei dem Stickstoff ungefähr ab 3° abs. erwartet.

Nennen wir auch hier wieder die  $\alpha$  Molekülart den Para- und die  $\beta$  Molekülart den Ortho-Zustand des Stickstoffs, so wird oberhalb 3° abs.

$K_{\text{tot}} = \frac{(\beta)}{(\alpha)} = 2$  sein. Der unär sich verhaltende Stickstoff wird also ein Gemisch von zwei Pseudokomponenten in innerem Gleichgewicht darstellen.

Es fragt sich nun wie rasch das innere Gleichgewicht sich einstellt. Wenn dieses nicht zu schnell geht und die zwei Pseudokomponenten genug in Flüchtigkeit von einander verschieden sind, wird es möglich sein durch die Methode der fraktionierten Destillation, wie SMITS diese schon oft bei ähnlichen Versuchen anwandte, die Komplexität zu beweisen. Wenn nämlich der Stickstoff vollkommen rein ist, und dessen ungeachtet zeigt die abdestillierte Fraktion bei derselben Temperatur einen, sei es auch vorübergehend, höheren Dampfdruck, als der Rest, so ist die Komplexität bewiesen. Nun ist die Methode der fraktionierten Destillation eine sehr scharfe Methode zur Kontrolle der Reinheit und daher ist diese Methode zum Nachweis der Komplexität nur überzeugend, wenn die Druckdifferenz mit der Zeit oder nach Zufügung eines Katalysators schliesslich wieder vollkommen verschwindet, und also jede Fraktion am Ende denselben Dampfdruck, wie der Rest zeigt.

2. Die hier folgenden Untersuchungen bezweckten zu prüfen, ob sich die Komplexität des Stickstoffs bei der Siede-temperatur des flüssigen Stickstoffs nachweisen lässt.

<sup>1)</sup> Nat. Wissenschaften 17, 182 (1929). Z. f. phys. Chem. Abt. B 4, 113 (1929).

<sup>2)</sup> Nat. Wissenschaften 17, 182 (1929). Z. f. phys. Chem. Abt. B 4, 142 (1929).

<sup>3)</sup> These Proceedings 32, 603, 951, 1118 (1929).

Äusserst reiner Stickstoff wurde in einem aus Jenaer Apparatenglas angefertigten Apparat, Fig. 1, bereitet. Der Stickstoff wurde in dem grossen Fraktionierkolben *A* aus 140 gr.  $\text{NaNO}_3$ , 140 gr.  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  und 400 gr.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , unter Zufügung von 10 cc. Ammoniaklösung, in 900 cc. Wasser gelöst, durch sehr vorsichtiges Erhitzen, entwickelt.

Das Gas wurde dann sukzessiv durch drei Waschflaschen *B*, *C* und *D*; durch eine gesättigte Lösung von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in starker Schwefelsäure im Volumverhältnis 3 : 1, dann durch zwei Waschflaschen *E* und *F* mit starker Natronlauge, sodann durch zwei Waschflaschen *G* und *H* mit starker Schwefelsäure und endlich durch eine Kondensationsflasche *I*, wie wir diese nennen, welche in ein Dewargefäss mit flüssiger Luft getaucht

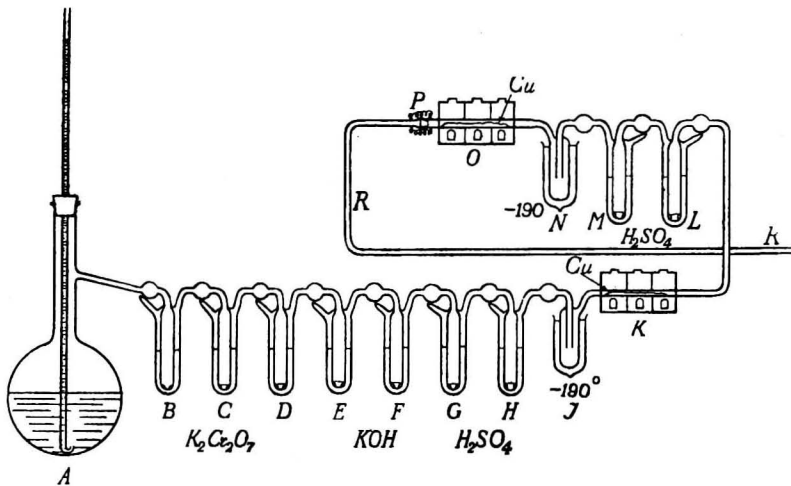


Fig. 1.

ist, geführt. An dieser Stelle gelangt, könnte der Stickstoff noch Spuren Stickstoffoxyd, Sauerstoff und vielleicht auch noch Spuren Wasserstoff enthalten und darum wurde er durch ein mit Kupfer beschicktes Rohr aus Supremaxglas, das sich mit Jenaer-apparatenglas verschmelzen lässt, und das in einem Fletscher-Ofen *K* mässig erhitzt wurde, geleitet.

Das Experiment lehrte, dass das Kupfer an der Eintrittsstelle oxydiert wurde, und das also, wenn Wasserstoff anwesend war, dieses durch die Spuren Stickstoffoxyd oder Sauerstoff überkompensiert wurde. Nach den Ofen *K* verlassen zu haben, wurde das Gas zum zweiten Male derselben Reinigung unterworfen, indem es erst wieder durch zwei Waschflaschen *M* und *L* mit konzentrierter Schwefelsäure, dann durch eine Kondensationsflasche *N*, in flüssiger Luft getaucht, und schliesslich wieder in den Ofen *O*, über erhitztes Kupfer geleitet wurde. Bei *P* befindet sich ein Schriff von Supremax-glas auf Jena-normal-glas, weil unser Druckapparat (Fig. 2) auch von Jena-normal-glas angefertigt war und wir Kautschuk-verbindungen umgehen wollten.

Das Rohr  $R$  ist an das Rohr  $P$  in Fig. 1 angeschmolzen. Während der Gasentwicklung war der Hahn  $M$  geschlossen und  $N$  geöffnet, wobei das Gas durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure entwich und dort mit einer Phosphorpipette auf Sauerstoff untersucht wurde.

Der Druckapparat Fig. 2, ist in wesentlichem dem Apparat ähnlich, welcher SMITS in 1913 für die Untersuchungen TERWEN's anfertigen liess. Der Apparat lässt auf einfache Weise den Einfluss der fraktionierten Destillation studieren, d.h. er stellt uns in die Lage 1<sup>o</sup>. nach fraktionierter Destillation, den Dampfdruck-Unterschied zwischen der abdestillierten Fraktion und den Rest zu bestimmen, und 2<sup>o</sup>. den absoluten Dampfdruck zu messen. Nehmen wir nämlich einen Augenblick an, dass z.B. flüssiger Stickstoff von  $A$  nach  $B$  destilliert wird, dann lässt sich durch aufpressen von Quecksilber in den Schenkeln  $C$  und  $C'$  des Differentialmanometers die Dampfdruck-differenz messen.

Herrscht in  $F$  vakuum oder ist der Druck dort bekannt, so findet man

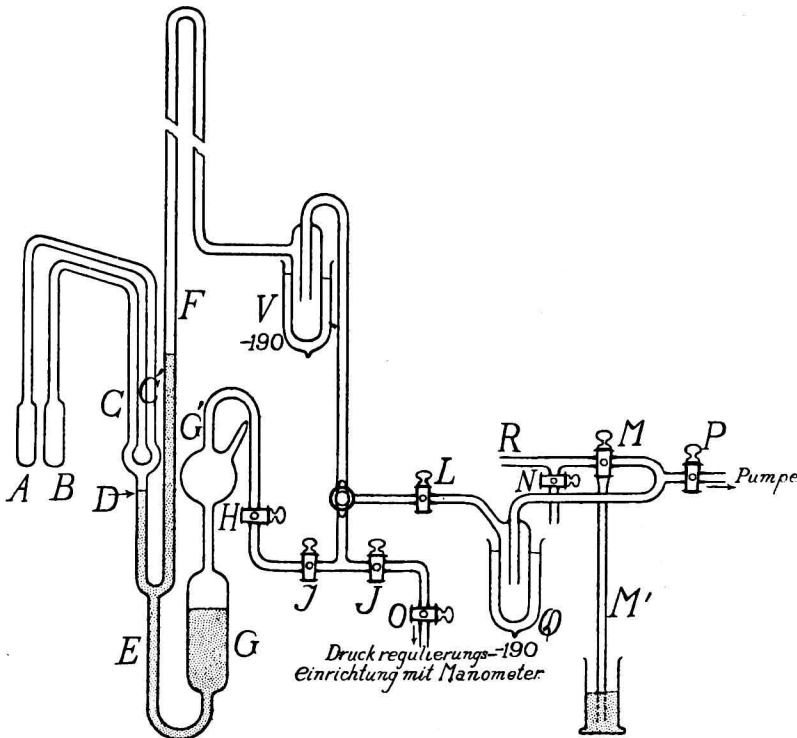


Fig. 2.

aus der Höhe-differenz der Quecksilberoberflächen in einer der beiden Schenkeln des Differential-manometers und in dem Rohr  $F$  den absoluten Dampfdruck.

Vor der Füllung wurde der äusserst gut gereinigte Apparat, nachdem das Gefäss  $G$  von reinem, trockenem Quecksilber versehen war, bei ge-

geschlossenem Hahn mit Sicherheitsrohr *M*, durch *P* mittels einer Diffusion-Quecksilberpumpe evakuiert, während der Hahn *O* geschlossen aber die Hähne *H*, *I*, *J*, *L*, geöffnet und *K* so gestellt war, dass die drei Röhren kommunizierten. Das Quecksilber das jetzt in *E* und *G* gleich hoch stand, wurde einige Zeit zum Sieden erhitzt, wobei die Kugel *G'* als Luftkühler fungierte.

Wenn die Luft auf diese Weise ausgetrieben war, wurde *N* geschlossen und *M* darauf vorsichtig geöffnet, wobei der ganze Apparat sich mit Stickstoffgas bis zu einem Druck ein wenig oberhalb 1 Atm. füllte, denn bei einem kleinen Ueberdruck entwich das Gas durch das in Quecksilber getauchte Sicherheitsrohr *M'*. Darauf wurde *M* wieder geschlossen, *N* und *P* geöffnet und der Apparat also wieder evakuiert, während das Gas wieder durch *N* entwich. Diese Manipulation wurde drei oder vier Mal wiederholt und dann wurde zur definitiven Füllung geschritten. Dazu wurden erst um die Kondensationsgefässe *Q* und *V* Dewargefässe mit flüssiger Luft gebracht und der Dreiweghahn *K* so gedreht, dass das Rohr nach den Hähnen *I* und *J* abgesperrt war. Der Hahn *O* wurde darauf mit der einen Manometer enthaltenden Druckregulierungseinrichtung verbunden, um in der Lage zu sein den Gasdruck auf die Quecksilberoberfläche in *G* so zu regulieren, dass das Quecksilber links ungefähr auf der Höhe *E* blieb, so dass der Weg durch *F* nach den Gefässen *A* und *B* frei war.

Nun stellte man um das Gefäss *A* ein Dewargefäss mit flüssigem Stickstoff, schloss Hahn *N* und öffnete vorsichtig *M*, wobei mit einem kleinen Ueberdruck erreicht werden konnte, dass ein langsamer Stickstoffstrom in *A* kondensierte. Es leuchtet ein, dass das letzte Dewar-gefäss *V* mit flüssiger Luft dazu diente, dem, übrigens äusserst reinen, Stickstoff Spuren Hahnfettdampf zu entziehen.

Nachdem Gefäss *A* ganz mit flüssigem Wasserstoff gefüllt war, wurde das Quecksilber bis zu *D* aufgedrückt und dort gehalten, während zur absoluten Druckmessung der Raum oberhalb der Quecksilbersäule in *F* hoch evakuiert oder mit der Atmosphäre von bekanntem Druck in Verbindung gebracht wurde.

3. Nach verschiedenen orientierenden Versuchen wurde erst mittels des Differentialmanometers der Dampfdruck des Destillats und des Restes nach der Destillation mit der Zeit verfolgt. Dazu wurde auch um *B* ein Dewargefäss mit flüssigem Stickstoff gebracht. Liess man nun das Dewargefäss mit flüssigem Stickstoff um *A* etwas sinken, so stieg die Temperatur in *A* ein wenig, die Quecksilberoberfläche in *D* sank einige cm und der Stickstoff destillierte schnell von *A* nach *B*. Als die Hälfte des Stickstoffs überdestilliert war und die Flüssigkeitsoberflächen in *A* und *B* gleich hoch waren, dann wurde das Quecksilber rasch bis in die Schenkeln *C* und *C'* des Differentialmanometers aufgedrückt, *A* und *B* zusammen in einem grossen versilberten Dewargefäss mit flüssigem Stickstoff gestellt und der Stand der Quecksilberoberflächen in *C* und *C'* wie auch in *F* in

gewissen Zeitintervallen an der Scale mit einer Loupe abgelesen. Alle Versuche verliefen in derselben Weise und das mittlere Resultat ist in unterstehender kleiner Tabelle wiedergegeben.

Zeitdauer nach Ende der Destillation	Dampfdruck Destillat- Dampfdruck Rest in cm Hg
1'	0.10
8'	0.05
12'	0.00
120'	0.00

Man sieht hieraus, dass der Dampfdruck des Destillats nach einer Minute 1 mm. Hg. höher, als der Dampfdruck des Restes gefunden wurde und dass schon nach 12 Minuten oder vielleicht noch eher, die Dampfdrucke des Destillats und des Restes vollkommen gleich waren.

Das letzte, auf sich selbst genommen, beweist, dass es uns gelungen war den Stickstoff in *sehr reinem Zustand* zu erhalten. Der anfänglich etwas höhere Dampfdruck des Destillats kann nun eine besondere Bedeutung haben und würde darauf hinweisen können, dass es hier gelungen ist, bei der Destillation ein Destillat zu erhalten, das etwas reicher an der meist flüchtigen Pseudokomponente war als der Rest. Die Tatsache, dass diese Differenz klein ist und schnell verschwindet würde uns vermuten lassen, dass die Einstellung des inneren Gleichgewichts *ziemlich rasch* vor sich geht. Es ist dabei natürlich auch noch möglich, dass die Pseudokomponenten in Flüchtigkeit sehr wenig verschieden sind.

Nun ist es sehr schwierig über solche kleine Druckunterschiede Sicherheit zu erlangen. Es ist wahr, dass die Temperatur des Restes eben vor dem Ende der Destillation höher war, als die des Destillats; der Dampfdruck des Restes war nämlich bei der Destillation etwa 5 cm. Hg höher, als der des Destillats, und dabei destillierten wir absichtlich so viel, dass die Flüssigkeitsoberflächen in den vollkommen ähnlichen Gefässen *A* und *B* gleich hoch waren, damit der Temperaturverlauf in der siedenden Stickstoffcolumnne, welche sich in dem Dewargefäss befand, keine Fehler verursachen sollte <sup>1)</sup>.

Wir meinten, dass dieses sehr erwünscht war, weil  $\frac{dp}{dT}$  der Dampfdruckkurve in diesem Temperaturgebiet ungefähr 40 cm. Hg. und die Druckänderung per 0.001° also ungefähr 0.004 cm. Hg beträgt.

Wir haben die Versuche auch noch in der Weise geändert, dass nicht

<sup>1)</sup> Später haben wir bemerkt, dass diese Vorsichtsmassregel nicht nötig gewesen war, denn ein Einfluss kleiner Höhedifferenzen des flüssigen Stickstoffs in *A* und *B* war nicht zu beobachten.

von *A* nach *B*, sondern von *B* nach *A* destilliert wurde, doch immer war das Resultat dasselbe, *immer zeigte das Destillat anfangs einen zu hohen Dampfdruck.*

Es wurde bei diesen Versuchen die Temperatur des Stickstoffbades mittels eines Widerstandsthermometers kontrolliert. Aus den hier erwähnten Versuchen bekommt man den Eindruck, dass, wenn wirklich die Komplexität des Stickstoffs die beobachteten vorübergehenden Dampfdruckdifferenzen verursacht, die Einstellung des inneren Gleichgewichts mit ziemlich grosser Geschwindigkeit stattfindet.

Es schien daher lohnend den Versuch in der Weise abzuändern, dass noch rascher der Effekt einer Destillation beobachtet werden konnte. Als der gesammte Stickstoff sich in *A* befand, wurde das Dewargefäss um *A* wieder gesenkt, während *B* tief in einem anderen Dewargefäss mit flüssigem Stickstoff stand, und mit einer Druckdifferenz von  $\pm 15$  cm. Hg möglichst schnell eine kleine Menge nach *B* destilliert, darauf wurde auch *A* wieder tief in das Dewargefäss gesenkt, wobei das Quecksilber wieder in den beiden Schenkeln des Differentialmanometers hinaufstieg, und nun wurde nicht die Dampfdruckdifferenz zwischen dem Destillate und dem Reste, sondern der absolute Druck des Destillats nach sehr kurzen Zeitintervallen gemessen.

Ehe wir das Resultat dieser Versuche mitteilen, wollen wir einen Augenblick überlegen, was erwartet werden kann, wenn tatsächlich bei sehr raschem Arbeiten ein Destillat von vorübergehend etwas geänderter Zusammensetzung erhalten wird. Die Destillation fand unter einem Ueberdruck von circa 15 cm. Hg. statt. Nach dem Hochheben des Dewargefässes

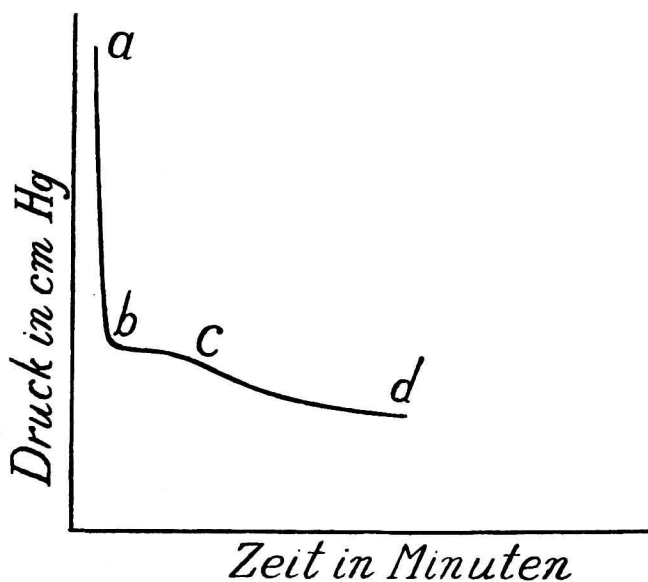


Fig. 3.

um *A* hatte eine schnelle Kondensation in *A* und *B* statt und der Dampfdruck sank mit grosser Geschwindigkeit.

Wenn nun der Stickstoff in *B* anfänglich etwas mehr von der meist flüchtigen Komponente, als in normalem Zustande, enthält und wenn diese Verschiedenheit durch rasche innere Umsetzungen bald wieder verschwindet, so wird der Dampfdruck erst rasch bis zu einem Wert, welcher etwas oberhalb des normalen Dampfdruckes liegt und danach, mit immer abnehmender Geschwindigkeit, bis zu dem normalen Wert sinken, wie es in Fig. 3 angegeben ist.

Das Resultat eines der gut gelungenen Versuche ist in folgender Tabelle wiedergegeben.

Temp. 77.9° abs.	
Zeitdauer nach Ende der Destillation	Dampfdruck Destillat in cm Hg
5''	92.70
10''	81.00
30''	80.55
47''	80.52
1' 5''	80.53
1'20''	80.50
1'35''	80.49
1'48''	80.45
2'05''	80.45
2'20''	80.41
2'35''	80.38
2'50''	80.40
3' 5''	80.40

Tragen wir dieses Resultat in eine graphische Darstellung ein, so bekommen wir die folgende Kurve, Fig. 4. Diese Kurve stimmt in der Tat in groben Zügen mit der Kurve in Fig. 3 überein. Sie enthält einen 0.12 cm. Hg. oberhalb des Endwertes gelegenen Teil, wo der Druck praktisch 20 Sekunden konstant bleibt. Es kam auch vor, dass der Dampfdruck in obengenanntem Teil selbst ein Paar Zehntel mm. Hg. anzusteigen schien und dann erst wieder abnahm, doch in den meist gelungenen Experimenten war das nicht der Fall.

Nun könnte man meinen, dass es auch nicht gut einzusehen ist dass die Strecke *bc* *horizontal* sein kann, denn eine innere Umsetzung in der Richtung des inneren Gleichgewichts wird hier doch mit einer Abnahme des Dampfdruckes verbunden sein.

Nun ist hierbei folgendes zu bemerken. Wenn  $N_{2\alpha}$  die meist flüchtige Pseudo-komponente und  $N_{2\beta}$  die weniger flüchtige Pseudo-komponente

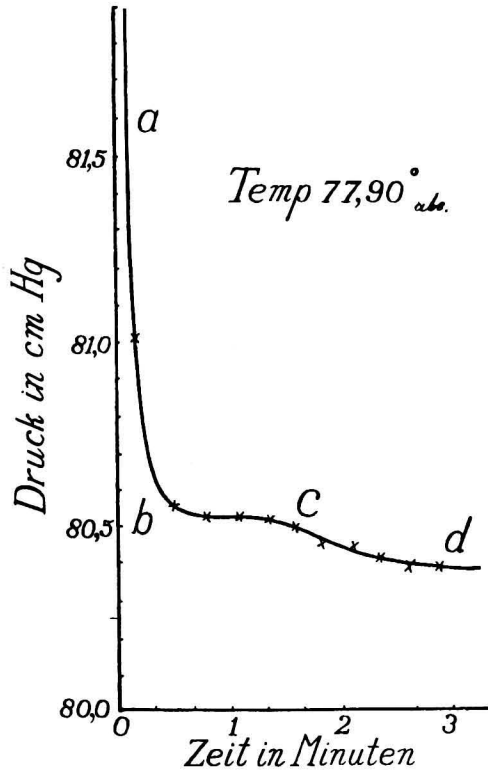


Fig. 4.

des Stickstoffs ist, so wird bei der inneren Gleichgewichtseinstellung die Umsetzung



im Destillat und in dem koexistierenden Dampf stattfinden und weil dabei der Dampfdruck abnimmt, wird eine sehr kleine Kondensation des Dampfes stattfinden müssen. Für den Fall, dass bei der Umsetzung (1) Wärme frei wird, so würde das Horizontal-sein von bc und selbst das Auftreten eines sehr schwachen Minimums und Maximums in dem Teil bc erklärlich sein. Der geringen Kondensationswärme brauchen wir hier höchstwahrscheinlich keine Rechnung zu tragen.

Während also eine Abdestillation der Hälfte ein Destillat lieferte, das bei der Temperatur des siedenden Stickstoffs die ersten Minuten einen Dampfdruck  $\pm 0.10$  cm. Hg höher, als derjenige des Restes zeigte, gab die sehr rasche Abdestillation einer sehr kleinen Quantität ein Destillat mit vorübergehend einen  $\pm 0.12$  cm. Hg. zu hohen Dampfdruck.

Diese erhaltenen Resultate stimmen nicht schlecht und würden darauf hinweisen, dass die Pseudo-komponenten des Stickstoffs, welche sehr wenig in Flüchtigkeit voneinander verschieden sein müssen, sich rasch in inneres



Gleichgewicht setzen, aber doch nicht so schnell, dass die Komplexität des Stickstoffs durch fraktionierte Destillation unnachweisbar ist.

Die gefundenen Druckdifferenzen, worauf dieser Schluss sich stützt, sind aber sehr klein. Sie kommen mit einer Temperaturdifferenz von  $\pm 0.025^\circ$  überein und obwohl in unseren Stickstoffgefäße, während sie im Stickstoffbad getaucht waren, nach unseren Messungen mit dem Widerstandsthermometer innerhalb einiger Minuten nur Temperaturdifferenzen kleiner als  $0.01^\circ$  konstatiert worden sind, wollen wir doch hier mit Nachdruck betonen, dass wir die erhaltenen Resultate noch nicht als ein Beweis, aber nur als eine Anweisung hinsichtlich der Komplexität des Stickstoffs betrachten.

Die Experimenten werden fortgesetzt und dabei wird untersucht werden, welchen Einfluss intensive Trocknung hier ausübt.

Es sei hier kurz noch bemerkt, dass die Pseudo-figur des Stickstoffs, in Abweichung von der des Wasserstoffs, ein Entmischungsgebiet in dem festen Zustande enthalten wird, weil der Stickstoff einen Umwandlungspunkt zeigt <sup>1)</sup>. Drei mögliche Typen sind hier in die  $(T, X)$  Figuren 5, 6 und 7 gezeichnet.

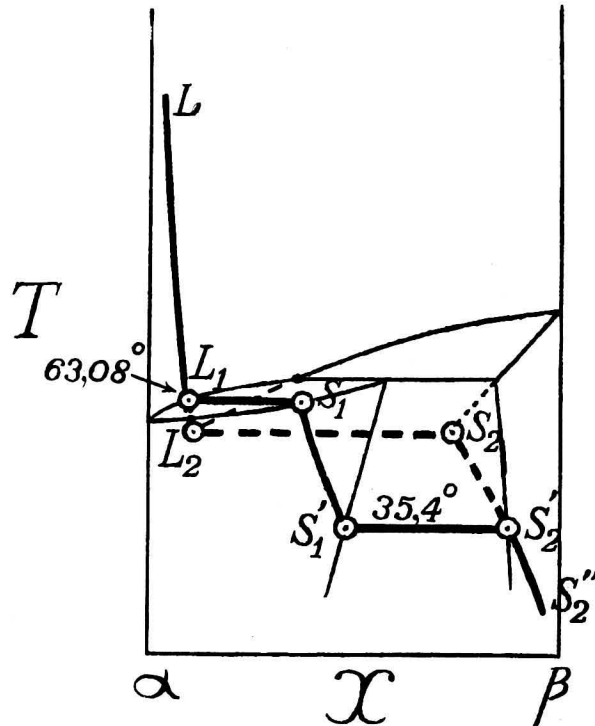


Fig. 5.

<sup>1)</sup> EUCKEN, Verh. physik. Ges. 18, 4 (1915).  
 KEESOM und KAMERLINGH ONNES, Comm. Leiden 149a.  
 CLUSIUS, Z.f. physik. Chem. B. 3, 41 (1929).

Die schwer gezogenen Linien geben wieder die Lage des unären Systems an. Von diesen Typen ist Fig. 5 wohl der meist wahrscheinliche Typus.

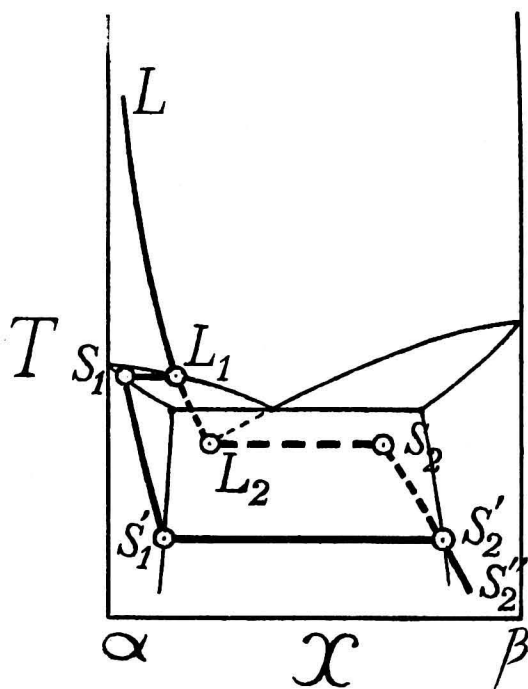


Fig. 6.

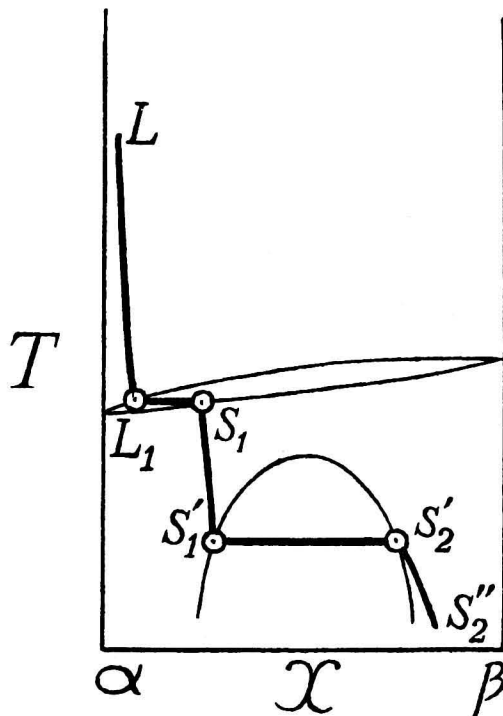


Fig. 7.

Schliesslich sei hier noch darauf hingewiesen, dass es stark verwirrend wirkt, von den zwei „Modifikationen“ des Wasserstoffs u.s.w. zu sprechen, wenn man die zwei „Molekülarten“ meint. In der physikalischen Chemie bezieht sich das Wort „Modifikation“ immer auf die verschiedenen gleichartigen Aggregatzustände desselben Stoffes. Gleichartige Aggregatzustände hatte man bis vor kurzem nur bei dem besten Zustand gefunden. Helium gab uns das erste Beispiel eines Stoffes mit zwei flüssigen Aggregatzuständen oder zwei flüssigen „Modifikationen“.

Eine „Modifikation“ ist also immer eine „Phase“ und nicht eine Molekülart oder „Pseudo-komponente“.

Im Stickstoff haben wir ein System mit vermutlich zwei „Molekülarten“ oder „Pseudo-komponenten“ und dabei hat der Stickstoff zwei feste „Modifikationen“.

Laboratorium für allgemeine  
und anorganische Chemie der Universität.

Amsterdam, Jan. 1930.