

Chemistry. — *Untersuchung über die Komplexität des Stickstoffs.* II. Von A. SMITS, H. GERDING und FRL. W. HERTOGH. (Communicated by Prof. P. ZEEMAN.)

(Communicated at the meeting of May 31, 1930.)

Zwei Umstände waren Ursache zur Wiederholung und Ausbreitung unserer Versuche über die Komplexität des Stickstoffs ¹⁾. Der erste war die Ueberlegung, dass die Temperaturschwankungen unseres Stickstoffbades wahrscheinlich zu einem Minimum reduziert werden konnten, wenn nach dem Hineinsenken unserer Gefäße *A* und *B* in reinen flüssigen Stickstoff so viel Kupferpulver hinein geschüttelt wurde, dass die obengenannten Gefäße 2 cm unter dem Kupferpulver standen.

Diese Ueberlegung auf sich selbst würde eine Wiederholung veranlasst haben. Dabei kam aber noch eine Publikation von E. JUSTI (*Die Naturwissenschaften* 18, 227, (1930)), in welcher mitgeteilt wurde, dass sich aus flüssigem Stickstoff bei Erstarrung reiner Para-Stickstoff abscheidet, der sich bei Schmelzung noch einige Zeit aufrecht erhält, welches sich durch einen Dampfdruckunterschied kundgeben sollte.

Weil wir uns nicht des flüssigen Wasserstoffes bedienen konnten, war es zur Kontrollierung der Versuche JUSTI's notwendig unseren Apparat ein wenig abzuändern, damit durch Verdampfung des flüssigen Stickstoffs dieser zur Erstarrung gebracht werden konnte.

Diese Abänderung ist aus unterstehender Fig. 1 in Vergleich mit der

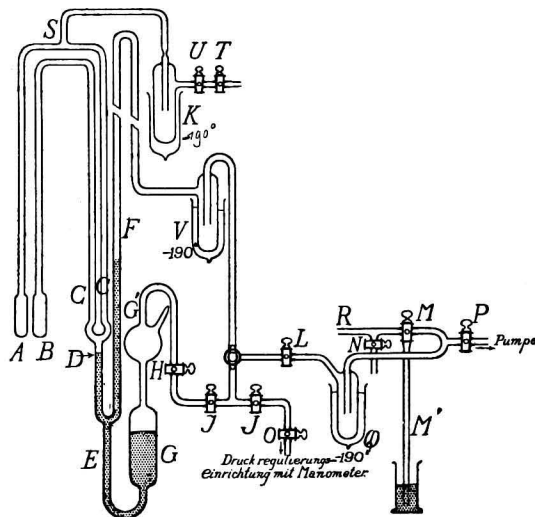


Fig. 1.

¹⁾ SMITS und DE GRUYTER, *Proc. Kon. Akad. v. Wetenschappen*, 33, 86 (1930).

entsprechenden Figur aus unserer letzten Publikation leicht zu entnehmen. Erstens sind die Röhren, aus welchen die Gefässe *A* und *B* geschmolzen sind, bis auf 80 cm verlängert, und zweitens ist bei *S* ein *T*-Stück angeschmolzen, mittelst welches das Gefäss *A* mit einer Pumpe grosser Kapazität verbunden wurde, so dass wenn *A* in ein Gefäss mit unter vermindertem Druck siedender Luft, oder flüssigem Stickstoff getaucht war, der Druck oberhalb des flüssigen Stickstoffs in dem Gefäss *A* leicht unterhalb des Tripelpunktdruckes erniedrigt werden konnte.

Erstens haben wir nun die Versuche, welche in der ersten Publikation über diesen Gegenstand mitgeteilt wurden und zum Ziel hatten möglichst rasch den Effekt einer Destillation zu beobachten, wiederholt. Wie früher wurde der Versuch auf folgende Weise ausgeführt. Als der gesammte Stickstoff sich in *A* befand, wurde das Dewargefäss um *A* gesenkt, während *B* tief in einem anderen Dewargefäss mit flüssigem Stickstoff stand; nun wurde mit einer Druckdifferenz von ± 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, während in *F* der bekannte Atmosphärendruck herrschte, die Dampfdruckdifferenz zwischen dem Destillate und dem Atmosphärendruck nach sehr kurzen Zeitintervallen gemessen.

Im Allgemeinen wurde dasselbe Verhalten wie früher gefunden, welches aus der hier folgenden Kurve, Fig. 2, deutlich hervorgeht.

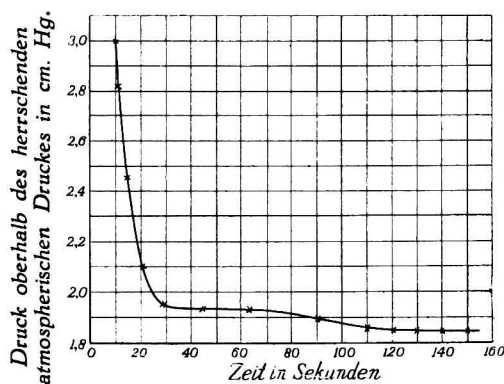


Fig. 2.

Die Kurve enthält im Allgemeinen einen um 0.5 bis 1.0 mm Hg oberhalb des Endwertes gelegenen Teil, wo der Druck praktisch ± 30 Sekunden konstant bleibt.

Die Konstanz unseres Stickstoffbades war dank sei dem Kupferpulver sehr gut, denn mit unserem Widerstandsthermometer konnten innerhalb 5 Minuten nur Temperaturschwankungen kleiner als 0.001° konstatiert werden. Doch auch jetzt wollen wir wegen der Kleinheit des Effekts das erhaltene Resultat nicht als ein Beweis, sondern nur als eine mögliche Anweisung hinsichtlich der Komplexität des Stickstoffs betrachten.

Nach diesen Versuchen haben wir untersucht, ob Stickstoff, welcher sofort nach der Schmelzung bis zu einer bestimmten Temperatur erhitzt worden ist, bei dieser Temperatur einen anderen Dampfdruck zeigt als flüssiger Stickstoff, welcher noch nicht in festem Zustand existierte. Dazu wurde auf der schon angegebenen Weise erst in den zwei Gefässen *A* und *B* vollkommen reiner Stickstoff kondensiert und das Quecksilber bis in den Röhren *C* und *C'* gepresst. Darauf wurde das Gefäss *A* in einen Weinhold-Gefäss mit flüssigem Stickstoff gebracht und mit einem vorher um das Rohr des Gefässes *A* geschobenen von einem umgebogenen Rührchen versehenen Kautschuk-Stöpsel gut verschlossen. Dieses Rührchen wurde mit einer Kapselpumpe verbunden, so dass der Stickstoff des Bades unter stark vermindertem Druck siedete. Nach einigen Minuten wurde dann, nachdem das Kondensationsgefäss *K* in flüssiger Luft getaucht war, auch das Rohr der Hahn *T* mit einer Kapselpumpe verbunden, so dass bei Oeffnung der Hähne *U* und *T* der Druck in dem mit reinem flüssigen Stickstoff gefüllten Gefäss *A* stark erniedrigt werden konnte und leicht ein Druck unterhalb des Tripelpunktdruckes des Stickstoffs erreicht werden konnte, wobei der Stickstoff plötzlich ganz fest wurde und danach in festem Zustande langsam verdampfte. Nach etwa 5 Minuten wurden die Hähne *U* und *T* geschlossen, der Druck im Weinholdgefäss auf 1 Atm. gebracht und beide Gefässe *A* und *B* in denselben Stickstoffbad hineingesenkt und eine grosse Menge Kupferpulver hinzugefügt.

Bei Ableseung des Quecksilberspiegels in den zwei Manometerschenkel *C* und *C'* ergab sich, dass der Dampfdruck des flüssigen Stickstoffs in *A* und *B* innerhalb einer Minute vollkommen derselbe war. Bei Wiederholung wurde stets dasselbe gefunden, so dass die von JUSTI mitgeteilte Erscheinung sicherlich dem Arbeiten mit nicht genügend gereinigtem Stickstoff zugeschrieben werden muss ¹⁾.

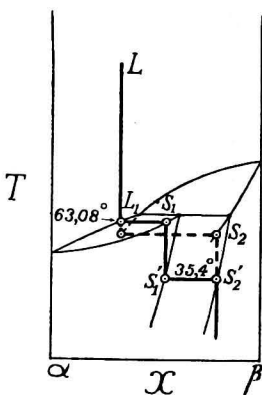


Fig. 3.

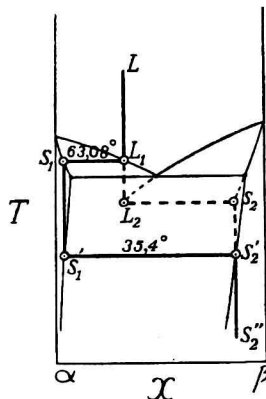


Fig. 4.

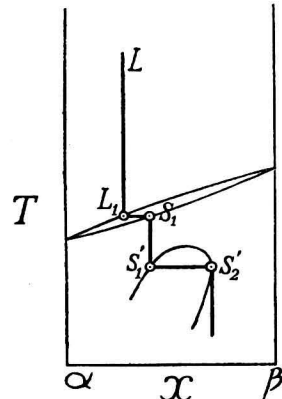


Fig. 5.

¹⁾ Inzwischen gelangten P. HARTECK und H. WERNER auch zu dem Ergebnis dass das Resultat von JUSTI nicht richtig war. *Naturwissenschaften* 18, 282 (1930).

JUSTI hat danach zugegeben, dass seine Versuche fehlerhaft waren. *Naturwissenschaften* 18, 390 (1930).

Schliesslich sei hier noch bemerkt, dass wenn die Lage des totalen Gleichgewichts sich bei Stickstoff in jeder Phase oberhalb $3^{\circ}_{\text{abs.}}$ praktisch nicht mehr ändert, die Linien für die inneren Gleichgewichte in den möglichen T, X -Figuren parallel zu der T -Achse gezeichnet werden müssen, wie das in den Fig. 3, 4 und 5 geschehen ist.

In unserer ersten Mitteilung wurde diesem Umstand keine Rechnung getragen und deshalb sind diese T, X -Figuren hier nochmals angegeben. Hoffentlich werden die Resultate der Experimente mit intensiv getrocknetem Stickstoff uns veranlassen wieder auf dieses Thema zurückzukommen.

*Laboratorium für allgemeine und anorganische
Chemie der Universität.*

Amsterdam, Mai, 1930.
