Über das Stickstoffhexoxyd und Isostickstofftetroxyd von F. Raschig.

Von

ERNST MÜLLER.

Vor beinahe zwei Jahren habe ich in einer Abhandlung¹ „Über die Bildung von Stickoxyden bei der elektrischen Funkenentladung unter flüssiger Luft“ ausführlich die Analyse grüner Substanzen beschrieben, welche sich bei der elektrischen Funkenentladung unter flüssiger Luft bilden, oder welche nach F. RASCHIG² beim Einleiten von Stickoxydgas in flüssigen Sauerstoff entstehen.

Die Untersuchung ergab folgendes:

1. Bei -118° , der kritischen Temperatur für Sauerstoff, war das Verhältnis von Stickstoff zu Sauerstoff in beiden grünen Verbindungen ungefähr wie 1:1.5.

2. Bei tieferen Temperaturen war es unmöglich die Substanzen zu analysieren, weil es nicht gelang, den mechanisch durch Adsorption der Substanz beigemengten Sauerstoff von dem eventuell aus der Substanz abgespaltenen Sauerstoff zu unterscheiden.

3. Die Analysenmethode von F. RASCHIG ist eben nach Punkt 2 nicht einwandfrei. RASCHIG fand das Verhältnis von Stickstoff zu Sauerstoff zunächst³ wie 1:5 entsprechend der Zusammensetzung NO_5 ; später⁴ erteilte er seiner Substanz die von mir schon früher⁵ aufgestellte, aber wieder aufgegebene Formel NO_3 .

Kürzlich ist nun eine neue Abhandlung⁶ „Über Stickstoffhexoxyd und Isostickstofftetroxyd“ von F. RASCHIG erschienen, in welcher er zu dem Schlusse kommt: „daß der mattgrüne Körper, der erhalten wird, wenn man Stickoxyd in flüssigen Sauerstoff einleitet, Stickstoffhexoxyd NO_3 ist. Beim Auswaschen mit flüssigem Stick-

¹ *Z. anorg. Chem.* **83** (1912), 324.

² *Zeitschr. angew. Chem.* **24** (1911), 1320.

³ *Zeitschr. angew. Chem.* **24** (1911), 1320.

⁴ *Zeitschr. angew. Chem.* **24** (1911), 1912.

⁵ *Zeitschr. angew. Chem.* **24** (1911), 1179.

⁶ *Z. anorg. Chem.* **84** (1913), 115.

stoff gibt er einen Teil seines Sauerstoffes ab und geht in NO_2 oder N_2O_4 , Isostickstofftetroxyd, über“.

Ich möchte im folgenden auf die Untersuchungen von F. RASCHIG etwas näher eingehen. Zunächst auf die Substanz, welche entsteht, wenn der grüne Körper mit flüssigem Stickstoff ausgewaschen wird.

Wie aus meiner Abhandlung „Über die Bildung von Stickoxyden bei der elektrischen Funkenentladung unter flüssiger Luft“ zu ersehen ist, habe ich selbst schon die grüne Substanz mit flüssigem Stickstoff ausgewaschen¹ und diese dann bei -140° analysiert. Die Zusammensetzung der Substanz zeigte dabei das Atomverhältnis $\text{N}:\text{O} = 1:1.1\text{--}1.28$. Ich hatte diese Werte als Analysenbelege für den grünen Körper ausgeschaltet, weil noch Stickstoff von der Substanz adsorbiert sein konnte.²

RASCHIG verfährt bei seiner Analyse wie folgt:

„Es wurde eine sehr große Menge der Substanz hergestellt und in einem WEINHOLDSchen Gefäß bis zur Trockne verdunsten lassen. Der Rückstand wurde mit etwa der 100fachen Menge flüssigen Stickstoffs übergossen und vermittels eines Glasstabes gut darin verrührt. Dann ließ man wieder abdunsten, mischte erneut mit flüssigem Stickstoff und wiederholte dies noch zweimal. Der Erfolg war der, daß nach der dritten Zumischung ein Gas entwich, das nur noch 10% Sauerstoff hatte und nach der vierten ein solches mit 6% Sauerstoff. Jetzt ließ man wiederum abdunsten, bis die Temperatur, die während dem Abdunsten des Stickstoffs sich gleichmäßig auf -188° gehalten hatte, auf -180° gestiegen war. Von diesem Zeitpunkt an wurde das Gas aufgefangen, um gemessen und dann analysiert zu werden. Als beinahe 2 l Gas entwichen waren, war die Temperatur auf -110° gestiegen und das vorher mattblaue Pulver in tiefblaues N_2O_3 und weißes N_2O_4 übergegangen. Nun ließ man durch einen Tropftrichter eine bestimmte Menge konzentrierter Schwefelsäure zufließen, in der sich der Rückstand glatt auflöste. Die Analyse dieser Nitrose, einmal im Nitrometer, das andere Mal mit Permanganat, gab über ihre Zusammensetzung Aufschluß. Sie enthielt 0.7890 g Stickstoff und 1.5940 g Sauerstoff.

Das entbundene Gas enthielt 13.8% Sauerstoff. Da der Stickstoff, wie er am Schlußstadium, beim vierten Auswaschen, über der Substanz stand, nur 6% Sauerstoff erhalten hatte, so muß das Plus mit 7.8% Sauerstoff aus der Substanz entwichen sein, wobei das

¹ Z. anorg. Chem. 83 (1912), 327.

² Z. anorg. Chem. 83 (1912), 332.

mattblaue Pulver in den tiefblauen Rückstand von N_2O_3 und N_2O_4 übergang. Diese 7.8 % Sauerstoff hatten ein Gewicht von 0.2019 g. Füge ich diese der Zusammensetzung des Rückstandes zu, so erhalte ich mit 0.7890 g Stickstoff und 1.7959 g Sauerstoff die Zusammensetzung der mattblauen Substanz. Aus diesen Zahlen ergibt sich das Atomverhältnis $\text{N}:\text{O} = 1:1.99$ oder rund $1:2$. Die Zusammensetzung der mattblauen Substanz war also NO_2 oder N_2O_4 .

Aber selbstverständlich kann hier nicht das altbekannte Stickstofftetroxyd vorgelegen haben. Denn dieses bildet bei niedrigen Temperaturen farblose Krystalle, welche bei -9° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, die noch bei 0° farblos bleibt, bei höheren Temperaturen aber gelb bis braun wird und bei $+22^\circ$ siedet.“ — „Es kann vielmehr kein Zweifel daran sein, daß in unserer mit Stickstoff gewaschenen mattblauen Substanz das Isostickstofftetroxyd vorliegt, dessen Existenz auf anderem Weg von mir schon nachgewiesen wurde.“

Der Gehalt an Sauerstoff in der mit flüssigem Stickstoff ausgewaschenen Substanz setzt sich also nach RASCHIG zusammen aus dem Sauerstoffgehalt der Nitrose und dem Sauerstoffgehalt des entweichenden Gases. Das Gas, welches bei der vierten Zumischung von flüssigem Stickstoff aus dem WEINHOLDSchen Gefäß entwich, hatte nur 6 % Sauerstoff. Die 2 l Gas, welche von -180° bis -110° aufgefangen wurden, enthielten 13.8 % Sauerstoff. Die Differenz $13.8 - 6\% = 7.8\%$ Sauerstoff sollten aus der grünen Substanz stammen.

Diese Rechnung wäre vollkommen richtig, wenn bei der Mischung zweier verschiedener Flüssigkeiten die Zusammensetzung des Dampfes dieser Mischung gleich wäre der Zusammensetzung der zurückbleibenden Flüssigkeit. Für den oben erwähnten Fall also: Wenn bei einer Mischung von flüssigem Stickstoff mit flüssigem Sauerstoff, welche Dämpfe von 6 % Sauerstoff und 94 % Stickstoff entweichen läßt, das Flüssigkeitsgemisch gleichfalls 6 % Sauerstoff enthielte.

Das ist aber keineswegs der Fall. Läßt man ein Gemisch von flüssigem Stickstoff mit flüssigem Sauerstoff, also z. B. flüssige Luft verdampfen, so enthält das entweichende Gas immer beträchtlich weniger Sauerstoff, als das zur entsprechenden Zeit entnommene Flüssigkeitsgemisch. Bei der Diskussion nach einem Vortrag, den ich in der Chemischen Gesellschaft zu Heidelberg über diesen Gegenstand hielt, wandte zwar F. RASCHIG ein, daß sich ein Gemisch von viel flüssigem Stickstoff mit wenig flüssigem Sauerstoff ebenso ver-

hielte, wie z. B. hochprozentiger Alkohol, daß also das entweichende Gas genau dieselbe Zusammensetzung wie das rückständige Flüssigkeitsgemisch besitze.

Diese Angabe ist jedoch gleichfalls irrig; E. C. C. BALLY¹ untersuchte auf Veranlassung von W. RAMSAY die Zusammensetzung der gasförmigen und flüssigen Bestandteile von Gemischen aus flüssigem Stickstoff und flüssigem Sauerstoff. Seine Kurven geben ein Bild der Destillation irgend eines Gemisches von flüssigem Sauerstoff und flüssigem Stickstoff bei Atmosphärendruck.

Aus seinen Analysen ist zu ersehen, daß, wenn aus einem Flüssigkeitsgemisch von Stickstoff und Sauerstoff

Gas mit 2.18% Sauerstoff entweicht, die rückständige Flüssigkeit
8.1% Sauerstoff enthält,

Gas mit 4.38% Sauerstoff entweicht, die rückständige Flüssigkeit
15.25% Sauerstoff enthält,

Gas mit 6.80% Sauerstoff entweicht, die rückständige Flüssigkeit
21.60% Sauerstoff enthält,

Gas mit 9.33% Sauerstoff entweicht, die rückständige Flüssigkeit
27.67% Sauerstoff enthält.

Ließ das Flüssigkeitsgemisch beim Auswaschen der grünen Substanz Gase mit 6% Sauerstoff entweichen, so mußte nach E. C. C. BALLY dieses Flüssigkeitsgemisch 19.6% Sauerstoff enthalten haben. F. RASCHIG fand 13.8% Sauerstoff, also 5.8% weniger als er normalerweise finden sollte. Auf das Minus von 5.8% komme ich noch zurück.

Aus dem Vorhergehenden ist mit Sicherheit zu ersehen, daß es von F. RASCHIG völlig unzulässig war, aus der Differenz an Sauerstoff von 7.8% (13.8%—6%) auf den Sauerstoffgehalt seines grünen Körpers zu schließen. Die Differenz an Sauerstoff ergibt sich aus dem Sauerstoffgehalt des Gases, welches aus dem flüssigen Stickstoff entweicht (6%), der zum Auswaschen der grünen Substanz verwendet wird und dem Sauerstoffgehalt des flüssigen Stickstoff-Sauerstoffgemisches (13.8%), das bei der Verbindung zurückbleibt. Dieses Gemisch verdampfte natürlich bei der Temperaturerhöhung von -180° auf -110° vollkommen und lieferte 2 l Gas (Stickstoff) mit 13.8% Sauerstoff.

¹ *Phil. Mag.* Juni 1900.

Nach RASCHIG hatten die 7.8% Sauerstoff ein Gewicht von 0.2019 g. Dieser Betrag darf, wie sich aus obigem ergibt, nicht zu dem auf chemischem Weg ermittelten Sauerstoffgehalt der mit flüssigem Stickstoff ausgewaschenen Substanz hinzugefügt werden.

Die Analyse dieser Substanz ergab nach RASCHIG¹ auf 0.7890 g Stickstoff 1.5940 g Sauerstoff entsprechend dem Atomverhältnis $N:O = 1:1.76$.

Die von mir erhaltenen Werte für Sauerstoff lagen beträchtlich näher an 1.5 (1.67; 1.49; 1.35; 1.52; 1.53).²

Auch diese Differenzen lassen sich leicht erklären:

F. RASCHIG schreibt:³ „Als beinahe 2 l Gas entwichen waren, war die Temperatur auf -110° gestiegen und das vorher mattblaue Pulver in tiefblaues N_2O_3 und weißes N_2O_4 übergegangen.“ RASCHIG nimmt, wie man sieht an, das weiße N_2O_4 wäre erst beim Auswaschen der grünen Substanz mit flüssigem Stickstoff entstanden. Ich habe den grünen Körper selbst häufig nach der Methode von RASCHIG durch Einleiten von Stickoxyd in flüssigen Sauerstoff dargestellt und das weiße N_2O_4 bemerkt. Ich beobachtete aber manchmal weiter, daß die weißen Nadeln des N_2O_4 schon bei der Darstellung der grünen Verbindung nach RASCHIG dieser beigemischt waren (mit der Lupe deutlich sichtbar).

In der auf elektrischem Wege von mir hergestellten Substanz konnte ich die weißen Nadeln von Stickstofftetroxyd niemals nachweisen.

Das der grünen Substanz mechanisch beigemengte N_2O_4 bleibt natürlich beim Auswaschen mit flüssigem Stickstoff unverändert und verschiebt bei der Analyse derselben das Verhältnis $N:O$ zugunsten von 1:2 (vgl. auch S. 238).

Zieht man die Beimengung von N_2O_4 bei dem grünen Körper in Betracht, so ergibt sich sofort, daß in diesem das Verhältnis $N:O$ jedenfalls kleiner als 1:1.76 (s. oben) sein muß und daß die von mir ermittelten Werte, die um 1:1.5 liegen, die richtigeren sind.

Jedenfalls ist vollkommen einwandfrei festgestellt, daß die Zusammensetzung der mit flüssigem Stickstoff ausgewaschenen grünen Verbindung keineswegs dem Atomverhältnis $N:O = 1:2$ entspricht. Somit kann in dieser Substanz auch kein Isostickstofftetroxyd vorliegen.

Nun noch ein paar Worte zum „Stickstoffhexoxyd“.

¹ *Z. anorg. Chem.* **84** (1913), 119.

² *Z. anorg. Chem.* **83** (1912), 327, 331.

³ *Z. anorg. Chem.* **84** (1913), 119.

In meiner ausführlichen Abhandlung hatte ich gezeigt, daß RASCHIG'S Analysenmethode¹ durchaus nicht einwandfrei ist, weil ich am Schluß meiner Untersuchungen fand, daß feste Substanzen, sogar 20° oberhalb des Siedepunktes des Sauerstoffs recht beträchtliche Mengen dieses Gases adsorbieren können, das bei weiterer Temperaturerhöhung schließlich entweicht.²

RASCHIG gibt nun in seiner neuesten Abhandlung allerdings zu, daß der Sauerstoff, aus dessen Entwicklung er auf die Verbindung NO_3 schloß, auch adsorbiert gewesen sein könne, schreibt jedoch weiter: „Aber wenn man diese Annahme machen will, so kann man sich jede Analyse ersparen. Denn da wir im vorliegenden Fall ein zuverlässiges Mittel zur Unterscheidung von chemisch gebundenem und absorbiertem Sauerstoff nicht kennen, so bedeutet die Annahme von letzterem nichts anderes, als einen Verzicht auf die Ergründung der Zusammensetzung der vorliegenden Substanz; und auch MÜLLER hätte sich in diesem Falle die viele Arbeit, die er dem Gegenstand gewidmet hat, ersparen können.“

Letzteres trifft freilich zu. Aber leider kam ich damals erst am Ende meiner Untersuchungen zu der Erkenntnis, daß das Adsorptionsvermögen fester Substanzen für flüssige Gase, selbst bei Temperaturen, welche weit über dem Siedepunkte des verflüssigten Gases liegen, so beträchtlich ist.

Wie wichtig diese Feststellung ist und wie notwendig meine Einwendungen zu RASCHIG'S Analysenmethode waren, ergibt sich deutlich aus seiner eigenen, neuesten Abhandlung.

F. RASCHIG wäscht seine grüne Substanz mit flüssigem Stickstoff aus, läßt diesen verdampfen, wartet, bis das Thermometer auf -180° , also 16° über den Siedepunkt des Stickstoffs gestiegen war und fängt dann das sich weiter entwickelnde Gas — 2 l Stickstoff mit 13.8% Sauerstoff — auf. Die 13.8% Sauerstoff werden dann zu den Analysenwerten gerechnet, der Stickstoff, dessen Menge ja beträchtlich größer ist, wird vernachlässigt.

Bei der Analyse des „Stickstoffhexoxyds“, welches in flüssigem Sauerstoff suspendiert war, wurde von F. RASCHIG, nachdem die Temperatur über den Siedepunkt des Sauerstoffs kam, das sich weiter entwickelnde Gas als aus der grünen Substanz stammend angenommen und in Rechnung gezogen.³ Aber: was dem Sauerstoff

¹ *Z. anorg. Chem.* **83** (1912), 332.

² *Z. anorg. Chem.* **83** (1912), 333.

³ *Z. anorg. Chem.* **83** (1912), 332.

recht ist, wäre dem Stickstoff billig. RASCHIG würde dann für die mit Stickstoff ausgewaschene Substanz das Atomverhältnis $N:O = 2:1$ finden.

RASCHIG vernachlässigt aber den sich entwickelnden Stickstoff und erklärt sich somit, wenigstens für den Stickstoff, mit meinen Einwendungen einverstanden.

Die Formel eines „Stickstoffhexoxyds NO_3 “ für die grüne Substanz ist z. Z. durch keine brauchbare Analyse erwiesen.

Ich komme nun zu der wichtigen Frage: Was ist die grüne Verbindung? Ich glaube dieselbe mit größter Wahrscheinlichkeit im nachfolgenden beantworten zu können.

Ich habe gezeigt,¹ daß festes, weißes Stickoxyd in keiner Weise mit flüssigem Sauerstoff reagiert. Überlegt man sich die Reaktionsweise von gasförmigem NO mit flüssigem Sauerstoff, so kommt man zu folgendem Schluß: Gasförmiges Stickoxyd, das ja ca. 200° heißer ist, als flüssiger Sauerstoff, wird beim Einleiten in diesen zunächst etwas gasförmigen Sauerstoff entwickeln, der mit dem Stickoxyd unter Bildung von NO_2 , das sich z. T. in N_2O_4 umwandelt, reagieren kann. Dieses Stickstofftetroxyd wird eine feste Blase bilden, die im Innern noch warmes NO enthält. Das NO wird sich mit noch nicht polymerisiertem NO_2 zu N_2O_3 vereinigen und schließlich ebenfalls eine feste zweite Schicht bilden. Als innerste Schicht wird sich endlich unverändertes NO absetzen, das ja erst bei -167° schmilzt und bei -150° siedet.

Wir hätten somit drei Schichten: Äußerste Schicht aus N_2O_4 und NO_2 , schwach gelb gefärbt, mittlere Schicht aus blauem N_2O_3 bestehend und innerste Schicht aus weißem NO. Die Mischfarbe von blau und gelb konnte die grüne Farbe der Substanz bedingen.

War diese Vorstellung richtig, so mußte sie sich auch experimentell verwirklichen lassen. In der Tat gelang das Experiment vollkommen.

Ein Reagenzglas wurde mit flüssiger Luft gefüllt, einen Augenblick in flüssiges N_2O_3 getaucht und wieder in flüssige Luft gebracht: Das Glas war außen mit einer schön indigoblauen Schicht von N_2O_3 überzogen. Nun wurde dieses Reagenzglas mit dem blauen Überzug in flüssiges N_2O_4 bzw. NO_2 eingetaucht und sofort wieder aus der Flüssigkeit herausgezogen. Hierdurch bildete sich auf der

¹ Z. anorg. Chem. 83 (1912), 334.

N_2O_3 -Schicht ein Überzug von N_2O_4 . Diese beiden Schichten ergaben als Mischfarbe genau dasselbe Grün, wie es bei der elektrischen Funkenentladung unter flüssiger Luft erhalten wird.

Man könnte nun einwenden, daß aus festem N_2O_3 und flüssigem N_2O_4 eine chemische Verbindung entstanden sein könnte; jedenfalls aber nicht NO_3 . Ich änderte daher den Versuch in der Weise ab, daß ich auf zwei Reagenzgläser, die leicht ineinander gesteckt werden konnten, die beiden Schichten einzeln erzeugte; auf dem weiteren eine Schicht von N_2O_4 , auf dem engeren eine solche von N_2O_3 und hierauf die engere Röhre in die weitere steckte. Auch hier, wobei ja die beiden Schichten nicht miteinander reagieren konnten, war die Mischfarbe grün.

Nun war es ja besonders die grüne Farbe der von RASCHIG und mir gewonnenen Substanzen — die keine seither bekannte Stickstoff-Sauerstoffverbindung besitzt —, welche uns veranlaßte, dieselbe als ein neues Oxyd des Stickstoffs anzusprechen.¹

Mit dem im vorhergehenden von mir beschriebenen Experiment, bei welchem Gemische von Stickoxyden dieselbe grüne Farbe zeigten, wie die von F. RASCHIG und mir auf verschiedenem Wege erhaltenen grünen Verbindungen, wird es äußerst wahrscheinlich, daß diese gleichfalls Gemische von N_2O_3 , N_2O_4 bzw. NO_2 und NO darstellen.

Mit dieser Auffassung stimmen auch alle übrigen Eigenschaften der grünen Körper überein:

1. Änderung der Farbe von grün zu blau beim Belichten.

Oben wurde gezeigt, daß die grüne Farbe als Mischfarbe von blau (N_2O_3) und gelb (N_2O_4 u. NO_2) aufzufassen ist. Die gelbe Farbe der N_2O_4 Schicht ist bedingt durch den Gehalt des weißen N_2O_4 an noch nicht polymerisiertem gelbrotem NO_2 . Beim Belichten tritt völlige Polymerisation des NO_2 zu N_2O_4 ein, wobei die gelbe Farbe verschwindet. Das beim Belichten entstandene rein weiße N_2O_4 ergibt mit dem indigoblauen N_2O_3 als Mischfarbe — himmelblau.²

2. F. RASCHIG fand bei der Analyse seiner mit flüssigem Stickstoff ausgewaschenen Substanz in dem entweichenden Gas (2 l) 13.8 % Sauerstoff. Wie ich oben (S. 4) ausführlich darlegte, hätte das Gas mindestens 19.6 % Sauerstoff enthalten sollen. Das Minus von 5.8 % kann man nur damit erklären, daß dem Gasgemisch (2 l)

¹ Vgl. F. RASCHIG, *Z. anorg. Chem.* **84** (1913), 115 und E. MÜLLER, *Z. anorg. Chem.* **83** (1912), 325.

² Vgl. *Z. anorg. Ch.* **83** (1912), 324.

ein Teil seines Sauerstoffs durch Stickoxydgas, welches aus der grünen Substanz stammte und schon bei -158° siedete, entzogen wurde. Aus dem Stickoxyd konnte dabei NO_2 bzw. N_2O_4 und N_2O_3 entstehen.

3. Weiter sprechen die von mir früher erhaltenen Analysenwerte, bei denen das Atomverhältnis N:O zwischen 1:1.1 bis 1:1.67 schwankt, gleichfalls für ein Gemisch von N_2O_4 , N_2O_3 und NO.

Wurde der überschüssige Sauerstoff durch starkes Evakuieren oder mittels flüssigen Stickstoffs entfernt, so fand das beigemengte NO keinen Sauerstoff, mit welchem es sich hätte verbinden können. Die Analyse ergab dann als Verhältnis von N:O Zahlen wie 1:1.1 bis 1:1.4. Blieb überschüssiger Sauerstoff bei der Substanz, dann konnte sich noch ein Teil des NO in NO_2 bzw. N_2O_4 oder N_2O_3 verwandeln. Das Verhältnis von N:O wurde dann zwischen 1:1.53 bis 1:1.67 gefunden.

Zusammenfassung.

Der grüne Körper, der erhalten wird, wenn man Stickoxyd in flüssigen Sauerstoff leitet, oder wenn man eine elektrische Hochspannungsflamme unter flüssiger Luft brennen läßt, ist kein Stickstoffhexoxyd. Er besteht vielmehr aus einem Gemisch von NO_2 , N_2O_4 , N_2O_3 und NO.

Beim Auswaschen mit flüssigem Stickstoff gibt die grüne Substanz keinen Sauerstoff ab und geht nicht in NO_2 oder N_2O_4 Isostickstofftetroxyd über.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Januar 1914.