

250. Ergebnisse der Tieftemperaturforschung XXXIII.
Die Schmelzkurve von Kohlenoxyd bis 250 Atm. und sein Volumen-
sprung am Schmelzpunkt¹⁾

von **K. Clusius, U. Piesbergen und E. Varde**

(6. X. 60)

1. Die Schmelzkurve des Kohlenoxyds scheint bei sehr hohen Drucken nicht untersucht zu sein. Möglicherweise hat man einen Angriff des Gases auf die stählernen Apparate befürchtet und es ist zuzugeben, dass damit ein gewisses Gefahrenmoment verbunden ist. Ausserdem muss man mit einer Verunreinigung durch Eisencarbonyl rechnen, wodurch das Gas für genaue Messungen unbrauchbar werden würde. Kohlenoxyd reagiert bereits bei Zimmertemperatur langsam mit Eisen und zwar um so besser, je feiner verteilt das Metall und je höher der Druck ist. Kohlenoxydkompressoren, in denen Temperaturen von 100–150° auftreten, müssen stets in Sonderstählen ausgeführt werden.

Indessen lässt sich die Schmelzkurve bis zu Drucken von 200 Atm. doch verfolgen, wie VERSCHOYLE gezeigt hat²⁾. Besonders zuverlässig kann man sie im Bereich so niedriger Drucke messen, wenn man die bei uns übliche Arbeitsweise einhält³⁾. Bei ihr wird das Gas komprimiert, indem man es in geschlossener Apparatur aus dem flüssigen Zustand allmählich verdampft, so dass höhere als Raumtemperaturen überhaupt nicht auftreten. Ferner werden die Messpunkte in der Richtung fallenden Drucks aneinandergereiht, so dass der kupferne Versuchsraum, der wegen der tief liegenden Schmelzpunkte sehr kalt und daher reaktionsunfähig ist, während einer Serie nur Substanz *verliert*, aber keine Substanz aus wärmeren Apparateilen, die teilweise aus Stahl bestehen müssen, *aufnimmt*. Das Versuchsgas wurde an jedem Messtag neu verflüssigt und destilliert, wobei gebildete Carbonylsuren zurückblieben. Letztere waren sicherlich äusserst gering, wenn überhaupt vorhanden. Auf eine etwaige Veränderung der Hochdruckmanometer aus Spezialstahl wurde eigens geachtet, indem wir die Instrumente nach Beendigung der Versuche der Lieferfirma (HAENNI & CIE. AG., Jegenstorf) einschickten und erneut mit einer Druckwaage vergleichen liessen. Dabei war keine Änderung der Anzeigen gegenüber der früheren Eichung festzustellen.

2. *Gasdarstellung.* – Kohlenoxyd wurde aus Ameisensäure durch Zutropfen von konz. Schwefelsäure in einer mit Wasserstoff ausgespülten Apparatur unter gelindem Erwärmen entwickelt. Die ersten Anteile des Gases wurden verworfen, der Rest durch eine Falle mit Trockeneis-Methanol geleitet und in einer Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff auskondensiert. Dieses Rohgas wurde zwischen den Temperaturen der flüssigen Luft und des flüssigen Stickstoffs umdestilliert und schliesslich in einer Kolonne, die in flüssigen Stickstoff tauchte, rektifiziert, wobei ungefähr je $\frac{1}{3}$ als Vor- und Nachlauf verworfen wurde. – Der als Temperaturgas verwendete Stickstoff war

¹⁾ Tieftemperaturforschung XXXII: Z. Naturforsch. 15a, 728 (1960).

²⁾ T. T. VERSCHOYLE, Philos. Trans. Roy. Soc. London A 230, 189 (1931).

³⁾ K. CLUSIUS & K. WEIGAND, Z. physikal. Chem. B 46, 1 (1940).

schon zur Messung seiner Schmelzkurve⁴⁾ und Molwärme⁵⁾ benutzt worden; er wurde erneut in einer Kolonne rektifiziert und nur die Mittelfraktion verwendet.

Die Temperatur wurde wie bei der N₂-Schmelzkurve aus den Dampfdruckangaben von GIAUQUE & CLAYTON abgeleitet⁶⁾:

$$\log p(\text{mm Hg}) = -\frac{339,8}{T} + 7,71057 - 5,6286 \cdot 10^{-3}T. \quad (1)$$

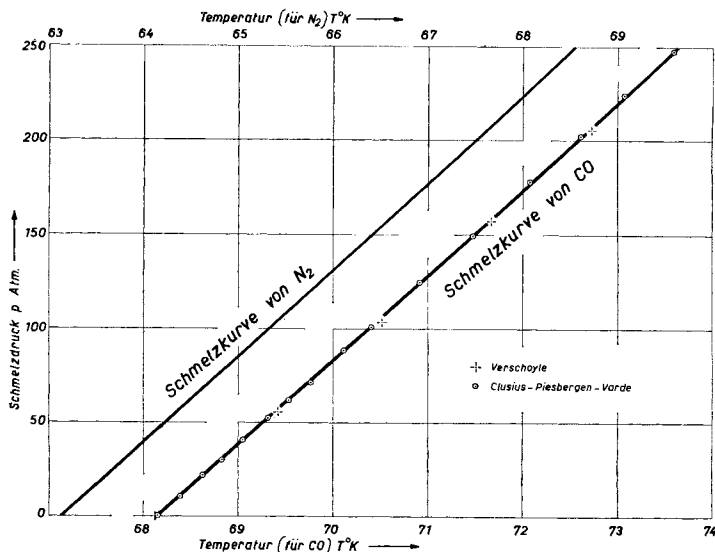
3. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 verzeichnet. Sie lassen sich durch die TAMMANN'sche Interpolationsformel

$$T = 68,146^\circ + 2,259 \cdot 10^{-2}p - 2,62 \cdot 10^{-6}p^2 \quad (2)$$

darstellen, wobei der Druck in internationalen Atmosphären gemessen ist. Aus dieser Beziehung ergibt sich die Anfangsneigung der Schmelzkurve zu $(dp/dT_e) = 44,27 \text{ Atm}/^\circ$. VERSCHOYLE²⁾ gab die Gleichung an:

$$t = -205,03^\circ + 2,25 \cdot 10^{-2}p, \quad (3)$$

aus der $(dp/dT_e) = 44,5 \text{ Atm}/^\circ$ folgt. Diese Werte werden von uns ganz gut bestätigt, wenn auch in Gl. (3) das quadratische Glied vernachlässigt ist. Die Figur zeigt eine graphische Darstellung der Ergebnisse als ausgezogene Kurve, wobei die beobachteten Messpunkte mit eingetragen sind. Zum Vergleich ist ausserdem mit verschobener Abszisse die Schmelzkurve des Stickstoffs angegeben⁴⁾, die der des Kohlenoxyds nahezu parallel läuft. Der Unterschied der Neigungen beträgt nur 1,6%. Es ist dies eine eindruckliche Illustration der Isosterie⁷⁾ von N₂ und CO. Die beiden



Schmelzkurve von Kohlenoxyd. Ausgezogene Kurve nach Gl. (2)

Die obere Kurve stellt (mit verschobener Abszisse) die Schmelzkurve von Stickstoff, dar welche fast parallel zu der des Kohlenoxyds verläuft.

⁴⁾ K. CLUSIUS, U. PIESBERGEN & E. VARDE, *Helv.* **42**, 2356 (1959).

⁵⁾ K. CLUSIUS, A. SPERANDIO & U. PIESBERGEN, *Z. Naturforsch.* **14a**, 793 (1959).

⁶⁾ W. F. GIAUQUE & J. O. CLAYTON, *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 4875 (1933).

⁷⁾ S. z. B. J. EGGERT, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 8. Aufl. 1960, S. 259.

Stoffe verhalten sich am Anfang ihrer Schmelzkurven «fast» wie Isotope bzw. isotope Verbindungen, bei denen innerhalb der Messgenauigkeit ein strenges Parallellaufen festgestellt wurde³⁾. Stickstoff und Kohlenoxyd sind übrigens einander viel ähnlicher als Kohlendioxyd und Distickstoffoxyd, deren Schmelzkurven wir kürzlich verglichen⁸⁾.

Tabelle 1. Schmelzdrucke und -temperaturen von Kohlenmonoxyd

Punkt	Schmelz- druck p internat. Atm.	Tension N_2 -Therm. mm Hg	Schmelz- temp. $T^\circ K$ gemessen nach Gl. (1)	Schmelz- temp. $T^\circ K$ berechnet nach Gl. (2)	$T^\circ K_{\text{gem}}$ – $T^\circ K_{\text{ber}}$
7	247,7	477,2	73,581	73,581	+ 0,006
12	224,1	445,5	73,068	73,077	– 0,009
8	202,2	419,2	72,616	72,607	+ 0,009
13	178,0	389,2	72,072	72,084	– 0,012
9	149,5	358,1	71,472	71,465	+ 0,007
14	124,7	330,8	70,912	70,922	– 0,010
10	100,9	307,3	70,399	70,399	$\pm 0,000$
1	87,4	294,7	70,112	70,100	+ 0,012
2	71,5	280,0	69,763	69,748	+ 0,015
11	61,9	270,6	69,533	69,534	– 0,001
3	52,2	262,0	69,317	69,318	– 0,001
15	40,8	251,6	69,048	69,063	– 0,015
4	30,0	243,4	68,829	68,821	+ 0,008
16	21,8	235,8	68,622	68,637	– 0,015
5	10,4	227,3	68,383	68,381	+ 0,002
6 _{Trip}	0,15	219,2	68,149	68,149	$\pm 0,000$
1. Messtag: Punkte 1–5; 2. Messtag: Punkte 7–11; 3. Messtag: Punkte 12–16; Punkte 1–5 mit 120 kg/cm ² -Manometer; Punkte 7–16 mit 300 kg/cm ² -Manometer.					

Eine Zusammenstellung von neueren calorisch-thermischen Beobachtungen am Kohlenoxyd gibt Tab. 2, in der am Fuss die weiterhin benutzten Werte zusammengestellt sind. Mit der CLAUSIUS-CLAPEYRON'schen Gleichung lässt sich aus Schmelzwärme L_e , Schmelztemperatur T_e – bzw. Schmelzentropie $S_e \equiv L_e/T_e$ – und der oben angegebenen Anfangsneigung der Schmelzkurve die Volumenänderung beim Tripelpunkt berechnen. Man findet sie zu

$$v_{\text{flüssig}} - v_{\text{fest}} = \frac{L_e}{T_e \cdot (dp/dT_e)} = \frac{S_e}{(dp/dT_e)} = \frac{200,6 \cdot 41,30}{68,15 \cdot 44,27} = 2,74_6 \text{ cm}^3. \quad (4)$$

Die Schmelzparameter von Kohlenoxyd und Stickstoff sind in der in der Zusammenfassung mitgeteilten Tabelle einander gegenübergestellt. Der höheren Schmelzwärme des Kohlenoxyds entspricht auch eine höhere Schmelztemperatur, wodurch die Schmelzentropien der beiden Gase einander genähert werden. Indessen ist die des Kohlenoxyds immer noch um 8% grösser als die des Stickstoffs, während die mit dem Schmelzen verknüpfte Volumenänderung beim CO um 9,9% grösser als beim N_2 ist. Dieser Befund veranschaulicht bestens die Proportionalität von Schmelzentropie und Änderung der Phasenvolumina beim Schmelzen, wie sie von der LENNARD-

⁸⁾ K. CLUSIUS, U. PIESBERGEN & E. VARDE, *Helv.* 43, 1290 (1960).

JONES-DEVONSHIRE'schen Theorie verlangt wird. Wegen des strengen thermodynamischen Zusammenhanges nach Gl. (4) erklärt sich damit der oben besprochene und durch die Figur dargetane nahezu parallele Verlauf der Schmelzkurven von N_2 und CO .

Tabelle 2. *Calorisch-thermische Beobachtungen am Tripelpunkt des Kohlenoxyds*

Schmelztemp. °K	Tripel- punkts- druck mm Hg	Schmelz- wärme calori- metrisch cal/Mol	ρ flüssig g/cm ³	Autor
67,3°		(198,2)		A. EUCKEN, Ber. deutsch. Physikal. Ges. 78, 4 (1916). Wert korrigiert (s. übernächstes Zitat, CLUSIUS).
68,20 ₆ °				Physik. Techn. Reichsanstalt. Int. Bull. of Inf. on Refrig. 73, Nr. II, Résumés, p. 22 (1923).
68,22°		201,5		K. CLUSIUS, Z. physikal. Chem. B 3, 41 (1929).
68,13°	114,8 ₆			T. T. VERSCHOYLE ²).
68,11°	115,1			C. A. CROMMELIN, W. J. BIJLEVELD & E. G. BROWN, Comm. Leid. 217b. Proc. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam 34, 1314 (1931).
68,09° ± 0,05°	115,3	199,7 ± 0,2		J. O. CLAYTON & W. F. GIAUQUE, J. Amer. chem. Soc. 54, 2610 (1932).
68,12°			0,84714	E. MATHIAS, C. A. CROMMELIN, W. J. BIJLEVELD & PH. P. GRIGG, Comm. Leid. 221b. Proc. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam 35, 551 (1932).
	115,3 ₈			K. CLUSIUS & L. STAVELEY, Z. physikal. Chem. B 49, 1 (1941).
68,15°	115,3			Diese Arbeit.
68,15° ± 0,05°	115,3	200,6	0,84714	In dieser Arbeit benutzte (Mittel-)Werte.

Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zu vielem Dank verpflichtet. Ebenso danken wir dem BINDSCHEDLER-FONDS, der einem von uns (E. V.) den Aufenthalt an der Universität Zürich ermöglichte.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch eine bestimmte Versuchstechnik lässt sich die Schmelzkurve des Kohlenoxyds bis 250 Atm. exakt messen, ohne dass sie durch die an sich mögliche Bildung von Eisencarbonylen verfälscht wird. Bis zu dem genannten Druck folgt sie der Beziehung:

$$T = 68,146^\circ + 2,259 \cdot 10^{-2}p - 2,62 \cdot 10^{-6}p^2.$$

Sie läuft der Schmelzkurve von Stickstoff fast parallel. Der Unterschied der Anfangsneigungen der Schmelzkurven der beiden Gase beträgt nur 1,6%. Dies ist eine weitere Veranschaulichung für die bemerkenswerte Isosterie, welche für die beiden Gase charakteristisch ist. In der folgenden Tabelle sind ihre Schmelzparameter einander gegenübergestellt.

Schmelzparameter von N_2 und CO

	Schmelz- wärme L_e cal/Mol	Schmelz- temp. T_e °K	Schmelz- entropie S_e cal/Mol°	$v_{\text{flüss}} -$ v_{fest} cm ³ bei T_e	Neigung der Schmelz- kurve (dp/dT_e)	Molvolumen in cm ³		Dichteverhältnis $\frac{\rho_{\text{fest}}}{\rho_{\text{flüssig}}}$
						flüssig	fest	
N_2	172,3	63,14	2,724	2,50	45,0	32,25 ₀	29,75 ₀	1,0842
CO	200,6	68,15	2,943	2,75	44,3	33,06 ₄	30,31 ₈	1,0906

Der um 8% grösseren Schmelzentropie des Kohlenoxyds entspricht eine um 9,9% grössere Volumenänderung beim Schmelzen, verglichen mit den Werten beim Stickstoff.

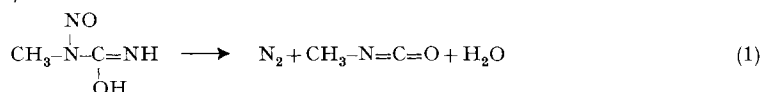
Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich

251. Reaktionen mit ^{15}N .XXXV. Spontane und alkoholische Zersetzung
von Nitrosomethylharnstoff¹⁾

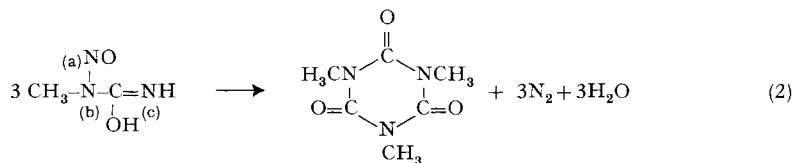
von K. Clusius und F. Endtinger

(6. X. 60)

1. Nitrosomethylharnstoff $CH_3-N(NO)-C(OH)=NH$ ²⁾ erleidet beim Aufbewahren zwischen 20 und 30° C gelegentlich eine stürmische Selbstzersetzung unter Hitzeentwicklung und Bildung eines beissenden weissen Qualms, der reichlich Methylisocyanat enthält³⁾:



Unterhalb von 20° C zerfällt die Verbindung ganz allmählich, wobei das als Zwischenprodukt zu vermutende Methylisocyanat sich zu N-Trimethylisocyanursäureester trimerisiert:



¹⁾ Reaktionen mit ^{15}N XXXIV: Helv. 43, 1562 (1960).

²⁾ Wegen der Stabilität des Nitrosomethylharnstoffs gegen salpetrige Säure ziehen wir die Schreibweise als Imidoform der als Amidoform $CH_3-N(NO)-CO-NH_2$ vor.

³⁾ E. A. WERNER, J. chem. Soc. 115, 1096 (1919); F. ARNDT & H. SCHOLZ, Angew. Chem. 46, 47 (1933); P. LIPP, J. BUCHKREMER & H. SEELES, Liebigs Ann. Chem. 499, 23 Anmerkung (1932); F. ARNDT, L. LOEWE & S. AVAN, Ber. deutsch. chem. Ges. 73, 606 (1940).