

c) Die *Darstellung von VIII* gelingt nicht aus I und Na_2S_5 , denn beim Aufnehmen in Äther erhält man unter Schwefelabscheidung VII, wie die Analyse beweist:

Ber. für VIII S 49.6 Si 17.6

Ber. für VII S 44.8 Si 19.3

Gef. S 43.5 Si 19.0

Geht man jedoch von Na_2S_6 aus, d. h. $12 \text{ g Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{ H}_2\text{O} + 8 \text{ g S} + 10 \text{ ccm I}$, so gelangt man zu einem hochviskosen gelben, ganz leicht trüben Öl, dessen Analysenwerte folgende sind:

Ber. für VIII C 22.38 H 4.96 S 49.6 Si 17.6

Gef. C 24.06 H 5.46 S 49.0 Si 19.0

Die Substanz verhält sich in ihren Lösungseigenschaften wie VII.

FRITZ SEEL*), WALTER BIRNKRAUT und ERHARD LANGE

Zur Frage der Isomerie des Distickstofftetroxides:

Kinetik der Umsetzung von Stickstoffdioxid mit Stickstoffwasserstoffsäure in der Gasphase

Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg und dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 30. Dezember 1960)

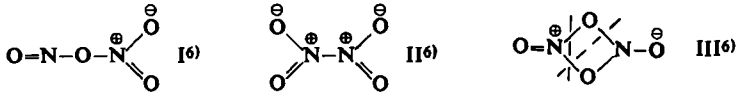
Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. Wiberg zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Kinetik der Umsetzung von Stickstoffdioxid mit Stickstoffwasserstoffsäuregas im Temperaturbereich von 20 bis 50° wurde spektralphotometrisch untersucht. Die Reaktion verläuft in zweiter Ordnung in bezug auf NO_2 und erster Ordnung in bezug auf N_3H . Der *negative* Temperaturkoeffizient ihrer Geschwindigkeit deutet auf ein vorgelagertes exothermes Gleichgewicht. Für die Umsetzung von „Normal- N_2O_4 “ mit Stickstoffwasserstoffsäure läßt sich mit Hilfe der Dissoziationskonstanten des Distickstofftetroxides die Aktivierungsenergie 3.2 kcal/Mol berechnen. Die Stöchiometrie der Umsetzung und der sich ergebende anomale Arrhenius-Faktor weisen jedoch darauf hin, daß Stickstoffdioxid mit Stickstoffwasserstoffsäure nicht über das im $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ -Gleichgewicht vorhandene symmetrische Distickstofftetroxid, sondern über die isomere Molekelform ONONO_2 (Nitrosylnitrat) reagiert. Thermodynamische Daten hinsichtlich des Gleichgewichtes zwischen den beiden Isomeren lassen sich abschätzen.

Der Ablauf vieler Reaktionen des *Stickstoffdioxides* steht mit der Vorstellung in Einklang, daß die Umsetzungen über das Dimere $(\text{NO}_2)_2$ verlaufen. Dies erscheint nicht sehr überraschend, da ja Stickstoffdioxid bei mittleren Temperaturen ein Gleichge-

*) Jetzige Adresse: Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes Saarbrücken.

wicht mit Distickstofftetroxid bildet. Auffällig ist jedoch, daß die Umsetzungsprodukte häufig darauf hinweisen, daß N_2O_4 die *unsymmetrische* Molekelform des „Nitrosyl-nitrates“, I, besitzt — es entstehen salpetrige Säure und Salpetersäure sowie deren Derivate¹⁾ — während andererseits physikalisch-chemische Untersuchungen (IR-Spektrum²⁾, Raman-Spektrum³⁾, Röntgen-⁴⁾ und Elektroneninterferometrie⁵⁾ zu der Ansicht führen, daß Distickstofftetroxid die symmetrische Molekelstruktur II hat:

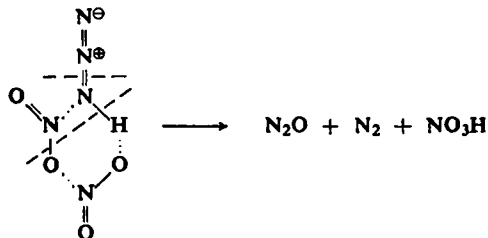


Dieser scheinbare Widerspruch läßt sich mit der Hypothese beheben, daß zwischen den beiden Isomeren ein Gleichgewicht besteht, das zwar ganz überwiegend auf der Seite von II liegt, aber durch Wegnahme von I durch einen geeigneten Reaktionspartner auf die Seite der unsymmetrischen Molekelform verschoben werden kann¹⁾.

Eine andere Deutung wurde zuerst von H. C. LONGUET-HIGGINS⁷⁾ gegeben und neuerdings von SZABO⁸⁾ wieder aufgegriffen. Nach dieser soll Distickstofftetroxid aus Molekeln mit einem Stickstoff-Sauerstoff-Vierring bestehen (bzw. diese zu etwa 30% enthalten), die sowohl symmetrisch als auch unsymmetrisch reagieren können (Formel III).

Wir erhofften uns eine Entscheidung über diese beiden Hypothesen durch die reaktionskinetische Untersuchung einer Umsetzung des *Stickstoffdioxides*, die sich *nur* als Nitrosyl-nitrat-Reaktion verstehen läßt: Sofern die Vorstellung von LONGUET-HIGGINS und SZABO zulässig war, mußte sich die Kinetik dieser Reaktion mit der Annahme eines vorgelagerten Gleichgewichtes deuten lassen, das mit dem eingehend untersuchten Dimerisierungsgleichgewicht des Stickstoffdioxides identisch ist.

Ein Beispiel für eine Reaktion, die sich nur mit einem Übergangskomplex interpretieren läßt, in dem die *Nitrosylnitrat-Konfiguration* enthalten ist, ergibt die Umsetzung von Stickstoffdioxid mit *Stickstoffwasserstoffsäure* zu Stickstoff, Distickstoffoxid und Salpetersäure in der Gasphase:



1) Vgl. F. SEEL, *Angew. Chem.* **68**, 278 [1956], und dort zitierte Literatur.

2) G. R. SNYDER und I. C. HISATSUNE, *Mol. Spectr.* **1**, 139 [1957]; *J. chem. Physics* **26**, 960 [1957]; R. N. WIENER und E. R. NIXON, ebenda **26**, 906 [1957].

3) G. B. B. M. SUTHERLAND, *Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A* **141**, 342 [1933].

4) J. S. BROADLEY und J. M. ROBERTSON, *Nature [London]* **164**, 915 [1949].

5) D. W. SMITH und K. HEDBERG, *J. chem. Physics* **25**, 1282 [1956].

6) Es ist jeweils nur eine Grenzformel angegeben.

7) *Nature [London]* **153**, 408 [1944].

8) Z. G. SZABO, G. BARTHA und B. LAKATOS, *J. chem. Soc. [London]* **1956**, 1784.

Nachfolgend wird über die Kinetik dieser Reaktion berichtet.

Bei der Versuchsplanung wurde zunächst daran gedacht, daß die Konzentration gasförmiger Stickstoffwasserstoffsäure durch ihren Dampfdruck (495 Torr bei 25°⁹⁾) nach oben begrenzt ist. Visuell ließ sich bei Versuchen in einem großen Rundkolben feststellen, daß bei N_3H -Drucken, die größenordnungsmäßig in der Nähe des Sättigungsdruckes liegen, im Bereich der Raumtemperatur der zeitliche Ablauf der Umsetzung von Stickstoffdioxid mit Stickstoffwasserstoffsäure beobachtet werden kann, wenn der NO_2 -Druck etwa 1 Torr ist. Bei derartigen niedrigen Gasdrucken ist Distickstofftetroxid bereits bei Raumtemperaturen praktisch vollständig in Stickstoffdioxid dissoziiert, so daß eine einheitliche Molekelform vorliegt. (Der Dissoziationsgrad von N_2O_4 ist bei 1 Torr Gasdruck und 25°C 99.07%.) Ein weiterer Vorteil dieser Versuchsbedingungen war, daß sich bei den angewandten hohen N_3H - und niedrigen NO_2 -Drucken die Konzentration der Stickstoffwasserstoffsäure im Verlaufe der Reaktion kaum änderte.

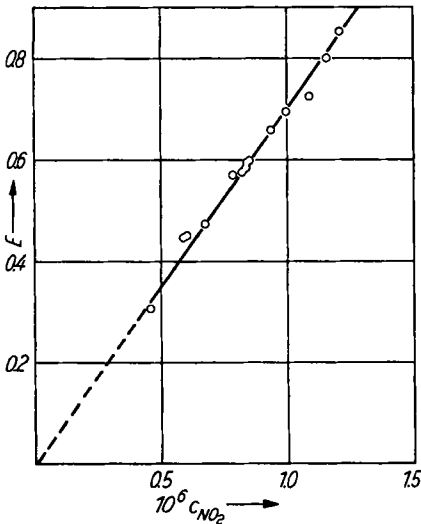


Abbildung 1. Extinktion des Stickstoffdioxides für die Wellenlänge 435 $m\mu$ bei 50 cm Schichtdicke im Konzentrationsbereich 0,4 bis $1,2 \cdot 10^{-6}$ Mol/l

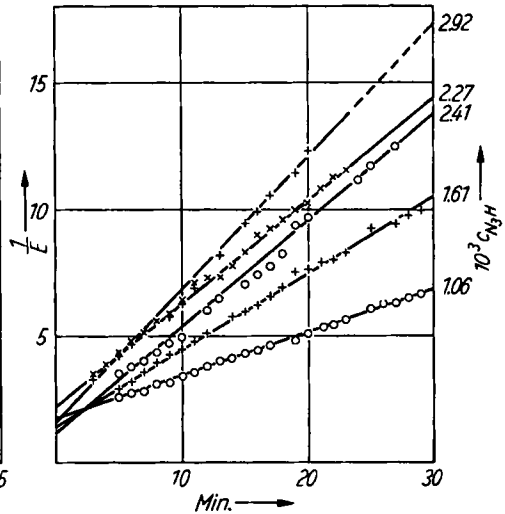


Abbildung 2. Zeitliche Änderung der reziproken Extinktion bei der Umsetzung von Stickstoffdioxid mit Stickstoffwasserstoffsäure bei 30°

Da Stickstoffdioxid ein farbiges Gas ist, lag es nahe, dessen Konzentrationsänderung auf kolorimetrischem Wege zu bestimmen. Es ergab sich, daß bei Durchstrahlung mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 435 $m\mu$ eine Schichtdicke von etwa 50 cm für eine genaue Konzentrationsbestimmung im Druckbereiche von 1 Torr notwendig ist. Die bei einer Schichtdicke von 50,0 cm zu verschiedenen Extinktionswerten für

⁹⁾ P. GÜNTHER, R. MEYER und F. MÜLLER-SKJOLD, Z. physik. Chem., Abt. A 175, 154 [1935].

435 $m\mu$ (Absorptionsmaximum im sichtbaren Gebiet¹⁰) gehörenden Konzentrationswerte bzw. Druckwerte sind aus Abbild. 1 zu entnehmen oder mittels der Beziehungen

$$c_{\text{NO}_2} = 143.3 \cdot 10^{-6} E \text{ (Mol/l)} \quad \text{bzw.} \quad p_{\text{NO}_2} = 8.95 \cdot 10^{-3} E \cdot T \text{ (Torr)}$$

zu errechnen.

Wurden die reziproken Beträge der im Verlaufe eines Versuches gemessenen Extinktionswerte E gegen die Zeit t aufgetragen, so ergaben sich stets gerade Linien, (die Ergebnisse der Versuche bei 30° zeigt Abbild. 2). Infolge des großen Überschusses an Stickstoffwasserstoffsäure gilt offensichtlich für die zeitliche Änderung des Extinktionswertes die Beziehung

$$d(E^{-1})/dt = \text{const.} \quad \text{bzw.} \quad -dE/dt \text{ prop. } E^2$$

oder infolge der Proportionalität der Stickstoffdioxidkonzentration und der Extinktion E :

$$dc_{\text{NO}_2}/dt \text{ prop. } c_{\text{NO}_2}^2$$

Wurden die Werte von $d(E^{-1})/dt$ für jeweils die gleiche Temperatur (vgl. Tab. 1) gegen die aus $p_{\text{N}_3\text{H}}$ berechneten Werte von $c_{\text{N}_3\text{H}}$ aufgetragen, so entstanden wiederum

Tab. 1. Werte von $d(E^{-1})/dt$ als Funktion der Konzentration der Stickstoffwasserstoffsäure (* Versuche unter Zumischung von Luft)

20°		30°		40°		50°	
$10^3 \cdot c_{\text{N}_3\text{H}}$	$\frac{d(E^{-1})}{dt}$	$10^3 \cdot c_{\text{N}_3\text{H}}$	$\frac{d(E^{-1})}{dt}$	$10^3 \cdot c_{\text{N}_3\text{H}}$	$\frac{d(E^{-1})}{dt}$	$10^3 \cdot c_{\text{N}_3\text{H}}$	$\frac{d(E^{-1})}{dt}$
1.98	0.630	2.92	0.521	2.94	0.300	2.12	0.133
1.92	0.621	2.41	0.451	2.27	0.263	1.62	0.095
1.62	0.552	2.27	0.407	1.71	0.202	1.59	0.107
1.34*	0.401	1.61	0.302	1.46	0.172	1.37	0.089
1.33	0.448	1.06	0.183	1.45	0.173	1.35	0.092
1.21*	0.349			1.34	0.153	1.26	0.080
1.17	0.381			1.19	0.152	1.07	0.067
0.97	0.294			1.07	0.126	0.84	0.055
0.82	0.241			0.66	0.085	0.79	0.048

gerade Linien, die sich bis zum Nullpunkt des Koordinatensystems verlängern ließen (vgl. Abbild. 3). Aus der damit gefundenen Beziehung

$$d(E^{-1})/dt \text{ prop. } c_{\text{N}_3\text{H}} \quad \text{bzw.} \quad -dE/dt \text{ prop. } E^2 \cdot c_{\text{N}_3\text{H}}$$

ergab sich schließlich das vollständige Geschwindigkeitsgesetz der Umsetzung von Stickstoffdioxid mit Stickstoffwasserstoffsäure:

$$-dc_{\text{N}_3\text{H}}/dt = 1/2 dc_{\text{NO}_2}/dt = k \cdot c_{\text{NO}_2}^2 \cdot c_{\text{N}_3\text{H}}$$

¹⁰ Das Stickstoffdioxid-Spektrum weist im sichtbaren Gebiet die starke Bandenstruktur einfacher Gasmoleküle auf, im UV wird die Lichtabsorption kontinuierlich infolge photochemischer Dissoziation.

Bei einigen Versuchen (vgl. Tab. 1 und Abbild. 3) wurde vor Beginn der Messungen trockene Luft bis zum Druckausgleich mit der Atmosphäre beigemischt, bei anderen zur Vergrößerung der „Wand“ Glaswolle eingebracht. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde hierdurch nicht beeinflusst.

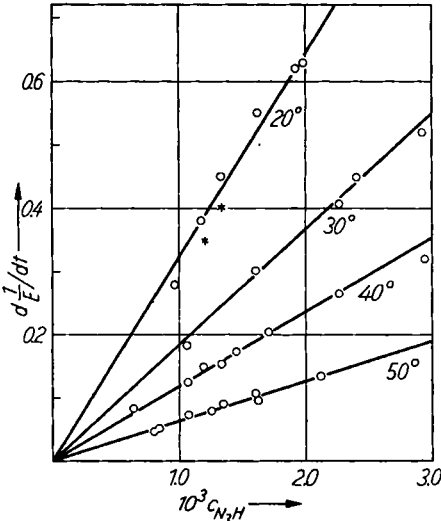


Abbildung 3. Diagramm zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten der Umsetzung von Stickstoffdioxid mit Stickstoffwasserstoffsäure bei verschiedenen Temperaturen

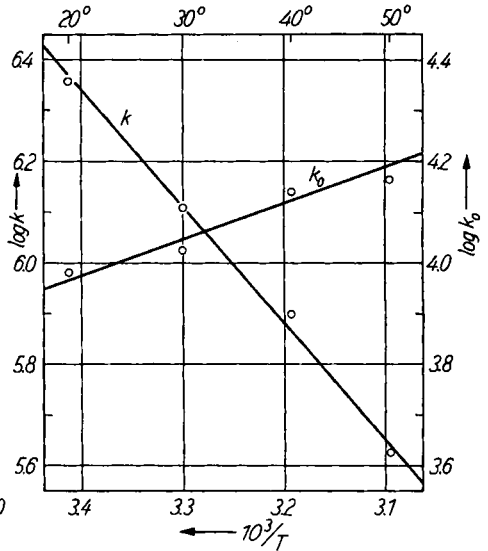


Abbildung 4. Temperaturabhängigkeit der spezifischen Geschwindigkeit der Umsetzung von Stickstoffdioxid mit Stickstoffwasserstoffsäure

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten der Umsetzung von Stickstoffdioxid und Distickstofftetroxid mit Stickstoffwasserstoffsäure

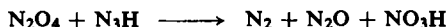
Temperatur	20°	30°	40°	50°
$10^{-6} k$ ($l^2 \text{Mol}^{-2} \text{min}^{-1}$)	2.28	1.28	0.801	0.444
$10^3 K_D$ (Mol/l)	4.16	8.68	17.25	32.78
$10^{-3} k_0$ ($l \cdot \text{Mol}^{-1} \text{min}^{-1}$)	9.50	11.16	13.82	14.55

Aus der Beziehung zwischen der Stickstoffdioxid-Konzentration und der Extinktion ließ sich leicht die spezifische Geschwindigkeit k ermitteln (vgl. Tab. 2). Im Temperaturgebiet von 20 bis 50°C lassen sich die k -Werte (in $l^2 \text{Mol}^{-2} \text{min}^{-1}$) mittels der Beziehung $\log k = -1.18 + 2212/T$ berechnen (vgl. hierzu auch Abbild. 4). Bemerkenswert ist, daß die Umsetzung bei Erhöhung der Temperatur *langsamer* wird. Dementsprechend ergibt sich aus der Beziehung für $\log k$ eine negative „Aktivierungsenergie“ von -10.1 kcal/Mol . Es deutet dies darauf hin, daß der eigentlich die Geschwindigkeit bestimmenden Umsetzung eine *exotherme* Gleichgewichtsreaktion vorgelagert ist.

Mittels der Dissoziationskonstanten (K_D) von Distickstofftetroxid, die mit Hilfe einer von M. BODENSTEIN¹¹⁾ angegebenen Gleichung für die entsprechenden Tempe-

¹¹⁾ Z. physik. Chem. 100, 82 [1922].

aturen berechnet wurden, kann man nun die Geschwindigkeitskonstanten $k_0 = k \cdot K_D$ der Umsetzung von „Normal- N_2O_4 “ mit Stickstoffwasserstoffsäure berechnen (vgl. Tab. 2). Aus den k_0 -Werten ergibt sich für die Reaktion



die ARRHENIUSSCHE Aktivierungsenergie 3.2 kcal/Mol und der A -Faktor $2.0 \cdot 10^6$. Im Hinblick auf die nunmehr positive Aktivierungsenergie (vgl. Abbild. 4) erscheint es also durchaus *möglich*, daß die Bildung von „Normal- N_2O_4 “ vorgelagerte Gleichgewichtsreaktion der Umsetzung von Stickstoffdioxid mit Stickstoffwasserstoffsäure ist — im Hinblick auf den Betrag des A -Faktors ist dies jedoch *unwahrscheinlich*, da derselbe bei bimolekularen Reaktionen normalerweise Werten von 10^{12} bis 10^{14} l Mol⁻¹min⁻¹ entspricht¹²). (Die Oxydation von Stickoxid durch Ozon mit der ebenfalls sehr niedrigen Aktivierungsenergie von 2.5 kcal/Mol hat den A -Faktor $5 \cdot 10^{10}$ l Mol⁻¹min⁻¹.) Hieraus ist zu schließen, daß die Umsetzung von Stickstoffdioxid mit Stickstoffwasserstoffsäure nicht über das unter Normalverhältnissen im NO_2/N_2O_4 -Gleichgewicht in großer Konzentration vorhandene „Normal- N_2O_4 “, sondern über eine damit in geringer Konzentration im Gleichgewicht stehende *isomere* Molekelform verläuft. Weiterhin kann man nun auch folgern, daß „Normal- N_2O_4 “ keine Molekelstruktur besitzt, die es befähigt, Nitrosylnitrat-Reaktionen einzugehen.

Das gefundene Geschwindigkeitsgesetz dritter Ordnung läßt sich auch mit der Annahme erklären, daß die Umsetzung von NO_2 mit Stickstoffwasserstoffsäure über eine vorgelagerte Gleichgewichtsreaktion $NO_2 + N_3H \rightarrow NO_2 \cdot N_3H$ oder durch Dreierstoß zustandekommt. Es erscheint uns jedoch sehr unwahrscheinlich, daß ein Teilchen, das hinsichtlich seiner Bindungsverhältnisse nicht die für stabile chemische Verbindungen geltenden Regeln erfüllt, einem anderen energetisch bevorzugt ist, welches das Anhydrid zweier bekannter Säuren ist, m. a. W., der Zweierstoß $NO_2 + NO_2 \rightarrow ONONO_2$ wird ein langlebigeres Teilchen liefern als der Zweierstoß $NO_2 + N_3H$ und häufiger vorkommen als der Dreierstoß.

Für die effektive Aktivierungsenthalpie und -Entropie der Umsetzung von Normal-Distickstofftetroxid mit Stickstoffwasserstoffsäure ergeben sich auf Grund $k = RT/Nh \exp(\Delta S^*/R) \exp(-\Delta H^*/RT)$ die Werte 2.6 kcal/Mol und -26.2 cal/Grad·Mol. Nimmt man an, daß die Umsetzung von Nitrosylnitrat eine normale Aktivierungsentropie ($A = 10^{14} - 10^{15}$ ml Mol⁻¹ sec⁻¹, $\Delta S^* = 6 - 10$ cal/Grad·Mol) besitzt und daß ihre Aktivierungsenthalpie nicht größer ist als die der Umsetzung von Normal- N_2O_4 (andernfalls wäre die Isomerisierung $N_2O_4 \rightarrow ONONO_2$ exotherm), so ergibt sich für die freie Enthalpie der Umwandlung von Distickstofftetroxid in Nitrosylnitrat (durch Subtraktion):

$$\Delta F_0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0 = 2.6 + (0.034 \pm 0.002) \cdot T$$

Hieraus ist zu ersehen, daß die Lage dieses Gleichgewichtes wahrscheinlich in erster Linie durch das Entropieglied bestimmt wird. (Das Verhältnis von N_2O_4 - zu $ONONO_2$ -Molekeln dürfte demnach größer als $10^6:1$ sein.)

DER DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit durch Forschungsbeihilfen.

¹² Vgl. z. B. A. A. FROST und R. G. PEARSON, Kinetics and Mechanism, S. 72, 101, Verlag John Wiley & Sons, New York 1953.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Stickstoffdioxid wurde durch Oxydation von Stickoxid (erhalten aus geschmolzenem Natriumnitrit und halbkonzentrierter Schwefelsäure im KIPPSchen Apparat) mit Sauerstoff gewonnen, über P_2O_5 und Blei(IV)-oxid geleitet, durch Trockeneiskühlung kondensiert und schließlich i. Hochvak. in dünnwandige Kugelampullen abgefüllt.

Stickstoffwasserstoffsäure stellte man in einer Vakuumapparatur durch Einwirkung von Schwefelsäure (3 Teile konz. Säure + 2 Teile Wasser) auf Natriumazid dar und ließ sie zunächst in einem geräumigen Rundkolben, der mit i. Hochvak. getrocknetem Calciumchlorid gefüllt war, expandieren. Nach mehrstündigem Trocknen konnte das Gas schließlich in temperierbare (doppelwandige) „Gasampullen“ bekannten Volumens (etwa 500 ml) expandieren. Die durch Temperatur- und Druckmessung bestimmte Konzentration der in den Ampullen enthaltenen Stickstoffwasserstoffsäure stimmte mit der analytisch bestimmten (Rücktitration nach Absorption in Lauge) sehr gut überein.

Als *Reaktionsgefäß* diente eine Röhre aus Pyrex-Glas (Länge 500 mm, Innendurchmesser 42 mm, Innenvolumen mit kurzer Zuleitung 685 ccm), die mit einem Temperiermantel versehen war. Um bei den Versuchen oberhalb der Raumtemperatur ein Temperaturgefälle an den Enden der Reaktionsröhre zu vermeiden, wurden diese durch je eine Kammer verschlossen, welche aus einem Polyamidring und zwei beidseitig auf diesen mit Araldit 101 (Härter 951) aufgeklebten, planparallelen Glasplatten bestand. Bekannte Konzentrationswerte des Stickstoffdioxides und der Stickstoffwasserstoffsäure wurden durch Expansion der zur Verfügung stehenden bekannten Mengen an Stickstoffdioxid und Stickstoffwasserstoffsäure in die Reaktionsröhre und Zusatzvolumina erhalten. Stets wurde das Stickstoffdioxid vor der Stickstoffwasserstoffsäure in die Reaktionsröhre eingefüllt.

Quelle des zur optischen Konzentrationsmessung von Stickstoffdioxid verwendeten *monochromatischen Lichtes* war ein Unicam-Spektralphotometer SP 600, aus welchem durch eine zusätzlich auf der Rückseite angebrachte Bohrung mit Linse wahlweise ein 60 cm langer Lichtstrahl durch eine Sammellinse auf eine zweite Photozelle geleitet werden konnte. Das Reaktionsrohr lag gemeinsam mit einer Vergleichsküvette auf einem Wagen, der auf Schienen senkrecht zur Richtung des Strahles innerhalb eines lichtdichten Kästens hin und her bewegt werden konnte. Das Reaktionsrohr wurde nur jeweils kurz vor der Messung in den Strahlengang geschoben. Vor Beginn der Versuche wurde die Meßgenauigkeit des umgebauten Spektralphotometers überprüft. Dabei zeigte sich, daß die Absorptionsspektren vergleichbarer Lösungen von Kaliumpermanganat sowohl in der ursprünglichen als auch in der neuen Meßanordnung übereinstimmten. Ein anderer Versuch überzeugte davon, daß die Lichtdurchlässigkeit der hochevakuierten Röhre 99.8% betrug.