

Sieht man die angegebene Analyse der Banden als richtig an, dann läßt sich aus D_{ClF} in Kombination mit der Wärmetönung der ClF-Bildung die Dissoziationsenergie des F D_{F_2} berechnen. Je nachdem, ob man für D_{ClF} 60,3 oder 58,9 kcal setzt, erhält man für D_{F_2} 33,4 bzw. 30,6 kcal, also einen Wert, der annähernd nur halb so groß ist wie der bisher als richtig angesehene. Der Wichtigkeit dieses Resultates entsprechend hatten wir geplant, vor einer Veröffentlichung unserer Ergebnisse die Dissoziationsenergie des F in direkter Methode experimentell zu bestimmen. Leider mußten die begonnenen Arbeiten abgebrochen werden.

Das Gleichgewicht $\text{ClF} + \text{F}_2 \rightleftharpoons \text{ClF}_3$

Von Heinz Schmitz und
Hans Joachim Schumacher

(Z. Naturforschg. 2a, 362 [1947]; eingeg. am 2. April 1947)

Die Reaktion zwischen Chlormonofluorid und Fluor wurde in Magnesium- und Nickelgefäßen sehr eingehend untersucht. Der Reaktionsverlauf wurde mittels eines empfindlichen Quarzmanometers verfolgt. Für die Gleichgewichtsmessungen war das Nickelgefäß wegen der nur sehr geringen Adsorption der Reaktionsteilnehmer besonders geeignet. In der folgenden Tab. 1 sind die K_p -Werte, $K_p = \frac{p_{\text{ClF}} \cdot p_{\text{F}_2}}{p_{\text{ClF}_3}}$,

angegeben, wobei die den Temperaturen unterhalb von 250° C entsprechenden Werte durch Extrapolation erhalten wurden.

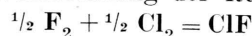
T in °C	$K_p \cdot 10^4$ in atm
180	0,069
200	0,212
220	0,63
250	2,98
300	24
350	143

Tab. 1. K_p -Werte des Gleichgewichtes $\text{ClF} + \text{F}_2 \rightleftharpoons \text{ClF}_3$.

Aus dem Temperaturkoeffizienten von K_p errechnet sich für die Wärmetönung der Reaktion $\text{ClF} + \text{F}_2 = \text{ClF}_3$ ein Wert von 25 ± 2 kcal bei 300° C.

Es soll noch auf folgendes hingewiesen werden: Wie Versuche gezeigt haben, tritt in dem angegebenen Temperaturbereich beim Zusammengeben von F und Cl im Verhältnis 1:1 keine meßbare Druckänderung gegenüber der Summe der Partialdrucke ein. Es bildet sich demnach praktisch kein ClF_3 , sondern lediglich ClF. Ebenso führt die Mischung von ClF_3 und Cl_2 im Verhältnis 1:1 nahezu vollständig zur ClF-Bildung.

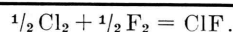
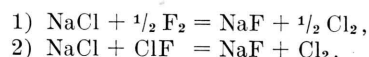
Die Wärmetönung der Reaktion



Von Heinz Schmitz und
Hans Joachim Schumacher

(Z. Naturforschg. 2a, 362 [1947]; eingeg. am 2. April 1947)

Unsere Arbeiten über die Chlorfluoride ließen vermuten, daß der von Ruff¹ angegebene Wert der Wärmetönung der ClF-Bildung von 27 kcal erheblich zu hoch lag. Wir haben deshalb die Bildungswärme neu bestimmt, und zwar kalorimetrisch ähnlich einer Methode, wie sie von v. Wartenberg² für die Reaktion $\text{NaCl} + \frac{1}{2} \text{F}_2 = \text{NaF} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$ angewendet worden war. Wir wählten die Reaktion: $\text{NaCl} + \text{ClF} = \text{NaF} + \text{Cl}_2$. Die Bildungswärme des ClF ergibt sich dann aus dem Schema:



Die Reaktion des ClF mit NaCl verläuft ebenso glatt wie die des F_2 . Der Umsatz ist an einer scharfen Trennungslinie zu erkennen. F kommt auch nicht in Spuren hindurch. Das von uns verwendete Reaktionsgefäß bestand aus Quarz.

Als Mittelwert von 10 Versuchen bestimmte sich die Wärmetönung der Reaktion zu:

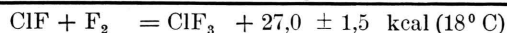
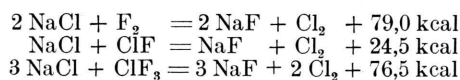
$\text{NaCl} + \text{ClF} = \text{NaF} + \text{Cl}_2 + 24,5 \pm 0,1$ kcal (bei 18° C). Für die Reaktion mit F, für die v. Wartenberg einen Wert von 39,3 kcal erhielt, fanden wir mit unserer Versuchsanordnung nach Korrektur geringer ClF_3 -Mengen $39,5 \pm 0,5$ kcal.

Als Bildungswärme für das ClF ($\frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \frac{1}{2} \text{F}_2 = \text{ClF}$) ergibt sich hieraus ein Wert von $15 \pm 0,5$ kcal bei 18° C.

In einem orientierenden Versuch haben wir dann noch die Wärmetönung der Reaktion

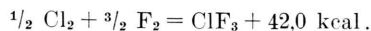
$3 \text{NaCl} + \text{ClF}_3 = 3 \text{NaF} + \text{Cl}_2$ zu 76,5 kcal bestimmt.

Aus diesem Wert läßt sich dann die Bildungswärme des ClF_3 aus dem folgenden Schema berechnen:



Dieser Wert stimmt mit dem an Gleichgewichtsmessungen erhaltenen recht gut überein (siehe vorangehende Arbeit).

Für die ClF_3 -Bildung aus den Elementen erhält man dementsprechend:



¹ O. Ruff u. F. Laas, Z. anorg. allg. Chem. **183**, 214 [1929]; O. Ruff u. W. Menzel, ebenda **198**, 375 [1931].

² H. v. Wartenberg u. Fitzner, Z. anorg. allg. Chem. **151**, 313 [1926].