

Bestimmung der Bildungsenthalpie von Nitroxychlorid (Chlornitrat, NO_3Cl) als Beitrag zur Deutung der Kinetik des thermischen NO_3Cl -Zerfalls in der Gasphase und in der Lösungsphase

H.-D. Knauth, H. Martin und W. Stockmann

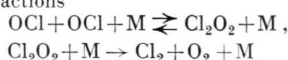
Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel

(Z. Naturforsch. **29 a**, 200–210 [1974]; eingegangen am 12. November 1973)

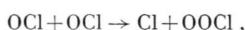
W. Groth zum 70. Geburtstag gewidmet

*Determination of the Enthalpy of Formation of nitroxy Chloride (Chlorine Nitrate, NO_3Cl).
A Contribution to the Interpretation of the Kinetics of the Thermal Decomposition of NO_3Cl
in the Gas Phase and in Solution*

The dissociation energy values $\Delta H_{298}^0(\text{ClO}-\text{NO}_2) = 25.87 \text{ kcal mol}^{-1}$ and $\Delta H_{0}^0(\text{ClO}-\text{NO}_2)_0 = 24.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ were derived from the standard enthalpy of formation of nitroxy chloride (NO_3Cl) $\Delta H_f^0 = 6.28 \text{ kcal mol}^{-1}$ which has been determined from the reaction enthalpy of the gas phase reaction $\text{NOCl} + \text{NO}_3\text{Cl} = 2 \text{ NO}_2 + \text{Cl}_2$. With the help of these data it was possible to show that in the thermal decomposition of NO_3Cl , for which the overall reaction is $\text{NO}_3\text{Cl} = \text{NO}_2 + \frac{1}{2} \text{ O}_2 + \frac{1}{2} \text{ Cl}_2$, at temperatures around 100°C the equilibrium $\text{NO}_3\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{OCl}$ is established. At the beginning of the reaction, there exists such a high OCl concentration that the decomposition occurs practically exclusively by the reactions



and

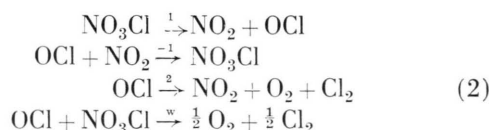


the last of which is followed by Cl-consuming reaction steps, e. g. $\text{Cl} + \text{NO}_3\text{Cl} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{Cl}_2$, apparently initiating chain reactions. The reaction step $\text{NO}_2 + \text{NO}_3\text{Cl} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}_2\text{Cl}$, postulated from an investigation of the kinetics in a non-polar inert solvent, and its daughter reactions probably occur for the gas phase reaction as well.

Gasförmiges Nitroxychlorid (NO_3Cl)¹, auch Chlornitrat genannt, kann bei Zimmertemperatur in Quarzgefäßen über längere Zeit unverändert aufbewahrt werden. Mit bequem meßbarer Geschwindigkeit zerfällt es erst oberhalb 90°C nach der Bruttogleichung $\text{NO}_3\text{Cl} = \text{NO}_2 + \frac{1}{2} \text{ O}_2 + \frac{1}{2} \text{ Cl}_2$. Cafferata, Sicre und Schumacher² (CSS), die die Kinetik der Zerfallsreaktion in der Gasphase im Temperaturbereich von 90°C bis 130°C untersuchten, fanden, daß sich die Verbindung in Pyrex- und Quarzgefäßen mit einer Geschwindigkeit zersetzt, die durch die Gleichung

$$\frac{d[\text{NO}_3\text{Cl}]}{dt} = k_1[\text{NO}_3\text{Cl}] \cdot \left\{ 1 + \frac{[\text{NO}_3\text{Cl}] - k_2'[\text{NO}_2]}{[\text{NO}_3\text{Cl}] + k_2'[\text{NO}_2] + k_w'} \right\} \quad (1)$$

darstellbar ist. Als kinetische Deutung geben die Autoren das Schema (2)



an, wonach die im unimolekularen Schritt 1 gebildeten OCl-Radikale in drei parallelen Folgereaktionen weiterreagieren. Reaktionsschritt -1 erklärt die von den Autoren beobachtete inhibierende Wirkung von NO_2 , der Schritt w die Empfindlichkeit gegenüber der Wand. Die aus dem Mechanismus abgeleitete Gleichung stimmt für $k_1 = k_{-1}$, $k_{-1}/k_2 = k_2'$ und $k_w/k_2 = k_w'$ mit der empirisch ermittelten überein. Für den Dissoziationsschritt 1 geben CSS eine Aktivierungsenergie von $30,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, für den Schritt 2 eine von 17 kcal mol^{-1} an.

Nach bisher vorliegenden Beobachtungen³ ist anzunehmen, daß die Reaktionen der Stickstoffoxide und der Stickstoffoxychloride in inerten unpolaren Lösungsmitteln demselben kinetischen Mechanismus wie in der Gasphase folgen, es sei denn, die Gasreaktion wäre nicht homogen, sondern beispielsweise wandkatalysiert. In solchem Fall müßte man damit rechnen, daß beim Übergang in die Lösungsphase

Sonderdruckanforderungen an Dr. H.-D. Knauth, Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel, D-2300 Kiel, Olshausenstraße 40–60.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

die Wandreaktion stark gehemmt ist oder überhaupt nicht abläuft. Hiernach sollte man erwarten, daß die in einem inerten unpolaren Lösungsmittel als Reaktionsmedium ablaufende Nitroxychloridzersetzung einem Zeitgesetz folgt, welches dem Zeitgesetz (1) ähnlich ist; nur die Größe k_w' im Zeitgesetz (1) sollte bei der Lösungsreaktion fehlen. In der Lösungsphase sollte also, ebenso wie in der Gasphase, ein Zusatz von NO₂ die Zersetzungsreaktion verlangsamen.

Wir haben den zeitlichen Ablauf des thermischen NO₃Cl-Zerfalls in Perfluorheptylchlorid (C₇F₁₅Cl) zwischen 80 °C und 100 °C untersucht^{4, 5} und gefunden, daß NO₂ hier nicht hemmend, sondern beschleunigend wirkt. Und zwar folgt der Zerfall bei Zusatz von NO₂ zur Lösung dem Zeitgesetz

$$-d[\text{NO}_3\text{Cl}]/dt = k_{\text{II}}[\text{NO}_2][\text{NO}_3\text{Cl}] \quad (3)$$

mit $k_{\text{II}} = 10^{7.8 \pm 0.28} \exp [(-16200 \pm 1000)/RT] \text{M}^{-1} \text{sec}^{-1}$, R in $\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, wobei allerdings erwähnt sei, daß die zeitlichen Reaktionsabläufe in der Lösungsphase sich nicht immer reproduzieren ließen. Möglicherweise sind diese Unregelmäßigkeiten ein Hinweis darauf, daß Reaktionsketten eine Rolle spielen.

Die beobachtete II. Ordnung-Reaktion (3) legt den Gedanken nahe, daß es neben den unter (2) genannten Reaktionsschritten einen im Sinne von



zur Bildung von Nitrylchlorid führenden Schritt gibt. Für die Lösungsreaktion haben wir die Bildung von NO₂Cl nur indirekt nachweisen können⁴. Ein direkter Nachweis von NO₂Cl im Reaktionsgemisch ist jedoch bei der Gasreaktion möglich gewesen, und zwar durch eine IR-spektralphotometrische Analyse des Reaktionsgemisches. Wir haben gefunden⁴, daß sich am Anfang der Reaktion neben den Hauptprodukten NO₂, N₂O₄, Cl₂ und O₂ sehr geringe (an der Grenze der Nachweisbarkeit liegende) Mengen NO₂Cl bilden; gegen Ende der Reaktion nimmt die Menge des gebildeten NO₂Cl zu. Schritt (4) führt zwangsläufig zu weiteren Folgereaktionen, die zum Teil weiter unten diskutiert werden, und könnte den Anstoß zur Ausbildung von Reaktionsketten geben.

Daß das Reaktionsschema (2) nicht ganz vollständig sein kann und zumindest noch um einen Reaktionsschritt etwa des Typs (4) erweitert werden muß, läßt sich überdies wie folgt zeigen. Wenn die Annahmen der Autoren CSS, daß die Radikal-

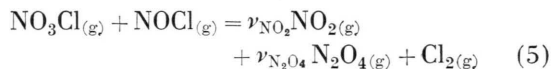
rekombination -1 ohne Aktivierungsenergie verläuft, richtig ist, läßt sich die Gleichgewichtskonstante K_c der Reaktion 1, -1 in Schema (2),



aus der Aktivierungsenergie E_1 und aus den bekannten Standardentropiewerten von NO₂, OCl und NO₃Cl^{6, 18, 20} berechnen und daraus weiter die Geschwindigkeitskonstante k_{-1} über die Gleichgewichtsbeziehung $K_c = k_{1\infty}/k_{-1}$ *. Für 100 °C erhält man so mit $K_c = 1,7 \cdot 10^{-11} \text{M}$ und $k_{1\infty} = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{sec}^{-1}$ für k_{-1} den Wert $2 \cdot 10^7 \text{M}^{-1} \text{sec}^{-1}$. Aus k_{-1} und dem von CSS experimentell ermittelten Wert $k_2' \equiv k_{-1}/k_2 = 38$ (100 °C) errechnet sich für den Frequenzfaktor A_2 bei einer Aktivierungsenergie $E_2 = 17 \text{kcal mol}^{-1}$ ² mit $5 \cdot 10^{15} \text{M}^{-1} \text{sec}^{-1}$ ein für bimolekulare Reaktionen um mehrere Zehnerpotenzen zu hoher Wert. Überdies ist es schwer vorstellbar, daß die um das OCl konkurrierenden Reaktionen -1 und 2 einen Unterschied von 17 kcal in den Aktivierungsenergien haben, wenn sich die Geschwindigkeitskonstanten selbst nur um ein bis zwei Zehnerpotenzen unterscheiden.

Da auch die Untersuchungen in der Lösungsphase bislang zu keinem verlässlichen Wert für die Dissoziationsenergie von Reaktion 1 führten und der aus der Gasphasenreaktion ermittelte Wert fraglich, ferner ein von Miller, Bernitt und Hisatsune⁶ aus IR-spektroskopischen Daten berechneter Wert für die Bindungsenergie $\Delta H_{(\text{ClO}-\text{NO}_2)} = 25,3 \pm 5 \text{kcal mol}^{-1}$ ungenau ist, haben wir die Bildungsenthalpie von NO₃Cl⁷ thermochemisch gemessen, um aus dem gefundenen Wert und den bekannten Bildungsenthalpienwerten von NO₂ und OCl die fragliche Dissoziationsenergie berechnen zu können. Die kritische Bindungs-Dissoziationsenergie (0 K) $\Delta H_{0(\text{ClO}-\text{NO}_2)}^0$ ist nämlich bei verschwindender Aktivierungsenergie der Radikalrekombinationsreaktion -1 nach der Slaterschen Theorie unimolekularer Reaktionen gleich der Aktivierungsenergie für den Hochdruckbereich der Zerfallsreaktion 1.

Die NO₃Cl-Bildungsenthalpie wurde durch Messung der Reaktionswärme der schnell und quantitativ nach



verlaufenden Gasreaktion⁴ gewonnen⁷. Zur Messung der Reaktionswärme wurde eine ähnliche Ap-

* $k_{1\infty}$ bezieht sich auf den Hochdruckbereich der unimolekularen Reaktion 1.

paratur verwendet, wie sie Ray und Ogg jr.⁸ zur Bestimmung der Bildungsenthalpie von N_2O_5 und NO_2Cl benutzten. Aus der gemessenen Reaktionswärme und den bekannten Bildungsenthalpien von $\text{NOCl}_{(g)}$, $\text{NO}_{2(g)}$ und $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ wurde unter Berücksichtigung des Gleichgewichts $2\text{NO}_{2(g)} = \text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ die Bildungsenthalpie von NO_3Cl berechnet⁷.

Die Meßapparatur

Als Kalorimeter (Abb. 1) diente ein Dewargefäß mit 72 mm Innendurchmesser und ca. 700 ml Inhalt, das mit Chlorbenzol, einer Flüssigkeit niedriger spezifischer Wärme, gefüllt war. Der Reaktionskolben, ein zylindrisches Quarzgefäß von 302,4 ml In-

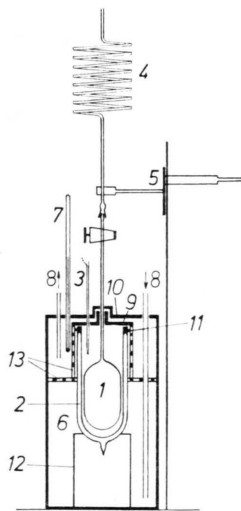


Abb. 1. Kalorimeteranordnung, schematisch. 1 = Reaktionskolben; 2 = Dewargefäß; 3 = Thermistor; 4 = Quarzspirale; 5 = Exzentriertrieb; 6 = thermostatischer Behälter; 7 = Thermometer; 8 = Wasserzu- und -rücklauf; 9 = Kupferdeckel; 10 = PVC-Deckel; 11 = Vitonringe; 12 = Halterung für Dewargefäß; 13 = perforierter Messingring.

halt und 66 mm Außendurchmesser, war über eine flexible Quarzspirale mit einer Hochvakuumapparatur verbunden. Rührung der Kalorimeterflüssigkeit wurde durch gleichmäßiges Auf- und Abwärtsbewegen des Kolbens über einen Exzentriertrieb, der über eine biegsame Welle von einem Motor angetrieben wurde, erzielt. Das Dewargefäß war mit einem zweigeteilten Kupferdeckel abgedeckt, der Bohrungen für den Temperaturfühler und das Kapillarrohr enthielt. Der Deckel und das Dewargefäß wurden durch einen Thermostaten auf der mittleren Reaktionstemperatur gehalten. Dicht über der Kupferplatte, durch einen Luftspalt getrennt, war noch eine 20 mm dicke, in der Mitte geteilte PVC-Platte befestigt.

Zur Temperaturmessung im Kalorimeter wurde ein in Glas eingeschmolzener Thermistor (ca. $5\text{ k}\Omega$), der an ein Universaltemperaturmeßgerät der Firma Knauer angeschlossen war, verwendet. Die zeitliche Temperaturänderung wurde von einem Kompensationsschreiber registriert. Der Thermistor wurde mit einem geeichten Beckmann-Thermometer kalibriert. Das Temperaturmeßgerät wurde so eingestellt, daß 100 Skalenteile des Meßinstruments bzw. die Schreiberpapierbreite (25 cm) $0,500^\circ\text{C}$ entsprachen.

Da sich gasförmiges NO_3Cl in Gefäßen aus gewöhnlichem Laborglas schon bei Zimmertemperatur langsam zersetzt⁹, mußte derjenige Teil der Meßapparatur, der mit NO_3Cl in Berührung kam, aus Quarzglas angefertigt werden. Die Hochvakuumapparatur ist in Abb. 2 schematisch dargestellt.

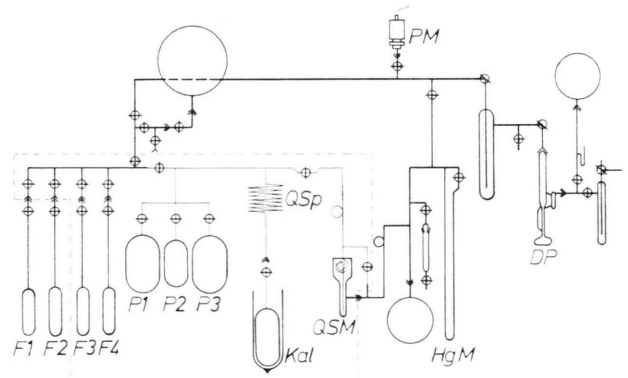


Abb. 2. Einmeßapparatur. DP = Quecksilberdiffusionspumpe; HgM = Quecksilbermanometer; PM = Penningmanometer; QSM = Quarzspiralanometer; QSp = Quarzspirale; Kal = Kalorimeter; P1 P2 P3 = Einmeßpipetten; F1 F2 F3 F4 = Vorratsfallen. Die dünn ausgezogenen Linien stellen Kapillarrohre dar. Der innerhalb der gestrichelten Linien skizzierte Teil besteht aus Quarzglas. ⊕ = Hähne.

Der in Abb. 2 mit einer gestrichelten Linie umrandete Teil der Vakuumapparatur wurde aus Quarzglas gefertigt, die anderen Teile bestehen aus Duranglas. Die Rohrverbindungen aus Kapillarrohr sind durch dünn ausgezogene Linien dargestellt. Hähne und Schiffe wurden mit perfluoriertem Fett, einer Mischung verschiedener Kel F-Wachse, gedichtet. In den Fallen F1 bis F4 waren die für die Reaktion benötigten Gase mit flüssiger Luft eingefroren. Die drei Einmeßpipetten P1 bis P3 (etwa 500 bis 1000 ml Inhalt) befanden sich in einem thermostatisierten Gefäß. Zur Druckmessung diente ein Quarzspiralanometer (1 Sktl. = $0,21\text{ Torr}$).

Darstellung und Reinigung der benötigten Stoffe

1. *Chlornitrat* (NO_3Cl) wurde durch Vereinigen von Cl_2O mit überschüssigem N_2O_5 in der flüssigen

Phase bei -30°C bis -50°C dargestellt¹⁰. Die Reaktion wurde nach ca. 40 Stunden abgebrochen. Die hellbraune Mischung, bestehend aus Cl_2O , N_2O_5 und NO_3Cl wurde an einer Tieftemperaturkolonne aus Quarz⁴ bei einer Kopftemperatur von -95°C im Hochvakuum destilliert ($p_{\text{NO}_3\text{Cl}} \approx 0,25$ Torr). Das im festen Zustand rein weiße NO_3Cl hatte im flüssigen Zustand einen schwachen Grünton und zeigte im IR-Spektrum keine Spur einer Verunreinigung.

2. *Nitrosylchlorid* (NOCl) wurde durch Reaktion von NO mit reinem Cl_2 in der Gasphase gewonnen und an der Tieftemperaturkolonne im Hochvakuum rektifiziert. Das IR-Spektrum des so erhaltenen NOCl -Präparats zeigte keine Spuren einer Verunreinigung.

3. *Distickstoffpentoxid* (N_2O_5) wurde durch Überleiten eines ozonisierten Sauerstoffstroms (ca. 9% O_3) über flüssiges N_2O_4 bei 0°C dargestellt und das entstandene N_2O_5 bei -78°C aufgefangen. Anschließend wurden bei -15°C Ozon, Sauerstoff und nicht umgesetztes N_2O_4 abgesaugt und das verbleibende N_2O_5 im Hochvakuum sublimiert.

4. *Stickstoffdioxid* (NO_2) wurde aus konzentrierter Salpetersäure und einer gesättigten wäßrigen Natriumnitritlösung im Sauerstoffstrom dargestellt. Leichtflüchtige Verunreinigungen und der restliche Sauerstoff wurden bei -78°C im Hochvakuum etwa eine Stunde lang vom festen N_2O_4 abgesaugt.

5. *Dichlormonoxid* (Cl_2O) wurde durch Oxidation von Chlor mit Quecksilberoxid dargestellt¹¹ und im Hochvakuum an der Tieftemperaturkolonne rektifiziert.

6. *Chlor* (Cl_2) wurde einer Stahlflasche entnommen, mit konzentrierter Schwefelsäure vorgetrocknet, durch Überleiten über Calciumoxid von Chlorwasserstoff befreit und mit Phosphorpentoxid (zur Analyse) getrocknet. Durch mehrfaches Auftauen und Ausfrieren wurde das Chlor von Luft befreit und zuletzt über der Tieftemperaturkolonne aus Quarz im Hochvakuum rektifiziert.

7. *Stickstoffmonoxid* (NO) wurde durch Zutropfen von verdünnter Essigsäure zu einer wäßrigen Lösung, gesättigt mit Kaliumhexacyanoferrat(II) ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) und mit Natriumnitrit (NaNO_2) dargestellt¹² und über Phosphorpentoxid getrocknet. Das so erhaltene Stickstoffoxid wurde durch Sublimieren im Hochvakuum gereinigt.

Durchführung und Auswertung der Messungen

Zur Kalibrierung des Kalorimeters wurde dem System entweder durch Verdampfen einer bestimmten Menge Wasser oder Aceton eine definierte Wärmemenge entzogen¹³ oder, bei einer zweiten

Methode, durch Oxidation einer vorgegebenen Menge NO mit überschüssigem O_2 zu NO_2 und N_2O_4 eine definierte Wärmemenge zugeführt. Über die gemessenen Temperaturänderungen wurde mit den bekannten Bildungswärmen von NO , NO_2 und N_2O_4 , unter Berücksichtigung des Gleichgewichts $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$, das Energieäquivalent des Kalorimeters berechnet. Die Temperaturänderung ΔT_x wurde aus der aufgenommenen Temperatur-Zeit-Kurve nach einem an anderer Stelle beschriebenen Verfahren ermittelt¹⁴. Die numerische Berechnung wurde über die Simpson-Formel mit dem Digitalrechner PDP8 durchgeführt.

Aus 12 Messungen der NO -Oxidation ergab sich für das Energieäquivalent C des Kalorimeters bei 20°C ein Mittelwert $\bar{C} = 178,3 \pm 2,9 \text{ cal K}^{-1}$. 7 Messungen der Wasserverdampfung führten zu dem Mittelwert $\bar{C} = 178,8 \pm 4,0 \text{ cal K}^{-1}$. In vier weiteren Versuchen wurde das Energieäquivalent durch Verdampfen von Aceton bestimmt zu $\bar{C} = 178,5 \pm 1,1 \text{ cal K}^{-1}$ *.

Das Verdampfungsgefäß bestand aus einem evakuierbaren, zu einer Spirale von 66 mm Außendurchmesser gebogenen, unten abgeschmolzenen Quarzrohr von ca. 80 cm Länge mit einem Innendurchmesser von 2 mm im oberen und 8 mm im unteren Teil, das über ein Kapillarrohr mit Hahn und Schliffkern anstelle des Reaktionskolbens an die flexible Quarzkapillarspirale der Hochvakuumapparatur angeschlossen und in das Kalorimeter eingesetzt werden konnte. In die Verdampfungsspirale wurde entgast, bidestilliertes Wasser bzw. analysenreines Aceton eindestilliert und in den kugelförmigen Erweiterungen, die in den unteren Teil der Spirale eingeblasen waren, verteilt. Die Menge des verdampften Wassers (Acetons) wurde nach dem Verdampfen durch Zurückwägen bestimmt. Zum Zwecke einer besseren Durchrührung der Kalorimeterflüssigkeit war eine in der Mitte geteilte, perforierte Kupferplatte am unteren Teil der Kapillare befestigt. Die verdampften Substanzmengen lagen bei Wasser zwischen 135,2 und 224,2 mg und führten zu Temperaturänderungen ΔT_x zwischen 0,272 und 0,470 K. Die Werte für Aceton lagen zwischen

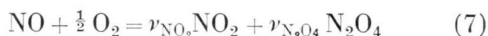
* Der größere mittlere Fehler bei der Bestimmung des Energieäquivalents des Kalorimeters auf der Basis der Wasserverdampfung gegenüber der Verdampfung von Aceton dürfte darauf zurückzuführen sein, daß bei einer längeren Hauptperiode (bei der Wasserverdampfung ca. 2 bis 2 1/2 Stunden gegenüber ca. 1 Stunde bei der Acetonverdampfung) der Anteil des Energieaustausches mit der Umgebung an der gesamten Energieänderung verhältnismäßig groß wird, die Kalorimeteranordnung für Langzeitversuche aber nicht optimal ist.

797,0 und 1353,0 mg entsprechend 0,356 und 0,611 K. Das aus der spezifischen Verdampfungsenthalpie λ_i ¹⁵ und der verdampften Menge m_i des Wassers bzw. des Acetons nach

$$C^* = \lambda_i m_i / \Delta T_x \quad (6)$$

berechnete Energieäquivalent des Kalorimeters wurde auf das Energieäquivalent C des Kalorimeters mit Quarzkolben mit Hilfe der Wärmekapazitäten der bei den Versuchen unterschiedlichen Quarz-, Chlorbenzol- und Kupfermassen umgerechnet. Es wurde peinlich darauf geachtet, daß bei allen Versuchen eine konstante Füllhöhe an Chlorbenzol eingehalten wurde.

Zur Kalibrierung des Kalorimeters durch Oxidation einer vorgegebenen Menge Stickstoffmonoxid mit überschüssigem Sauerstoff nach der Reaktionsgleichung



wurde der Reaktionskolben in das Kalorimeter eingesetzt, Chlorbenzol (407,1 g) bis zur gleichen Höhe wie bei den Verdampfungsmessungen eingefüllt und das Kalorimetersystem über den Thermostaten auf 20 °C gebracht. Über eine Einmeßpipette und das Quarzspiralanometer wurde eine bestimmte Menge NO in den Reaktionskolben eingemessen. Nach Aufnahme der Vorperiode wurde Sauerstoff im Überschuß aus einer zweiten Einmeßpipette hinzugefügt. Nachdem Druckkonstanz eingetreten war (nach ca. 1 min), wurde der Hahn des Reaktionskolbens geschlossen und der Sauerstoffdruck gemessen. Die Aufnahme der Hauptperiode dauerte etwa 5 bis 7 Minuten.

Bei einer Kalorimeteranordnung, bei der Gase von außerhalb in das Reaktionsgefäß einströmen, sind an anderer Stelle beschriebene Korrekturen für die Expansionswärme notwendig¹⁶. Da die Reaktion im Kolben bei konstantem Volumen abläuft, ist die auf 1 Mol NO bezogene Reaktionswärme Q nach der Korrektur für die Expansionswärme gleich der Änderung der inneren Energie ΔU für einen Formelumsatz der Reaktion (7). Berücksichtigt man, daß NO schon vor der Vorperiode in den Kolben strömte, also nur die Expansionswärme des einströmenden Sauerstoffs in die Rechnung eingeht, so besteht zwischen den Größen Q , ΔU , C , ΔT_x und den eingemessenen Molzahlen n_{O_2} und n_{NO} der Zusammenhang

$$\Delta U - (n_{\text{O}_2}/n_{\text{NO}})RT = Q = -C \Delta T_x / n_{\text{NO}} \quad (8)$$

Die Reaktionsenthalpie ΔH ist mit den bekannten Bildungsenthalpien $\Delta^{\text{B}}H_{\text{NO}_2}^0$, $\Delta^{\text{B}}H_{\text{N}_2\text{O}_4}^0$ und $\Delta^{\text{B}}H_{\text{NO}}^0$

und der Reaktionsenergie ΔU verknüpft durch die Gleichung

$$\Delta H = \sum \nu_i \Delta^{\text{B}}H_i^0 = \Delta U + \sum \nu_i RT \quad (9)$$

Für die Bestimmung des Energieäquivalents C ergibt sich daraus die Beziehung

$$-C \Delta T_x / n_{\text{NO}} = \nu_{\text{NO}_2} \Delta^{\text{B}}H_{\text{NO}_2}^0 + \nu_{\text{N}_2\text{O}_4} \Delta^{\text{B}}H_{\text{N}_2\text{O}_4}^0 - \Delta^{\text{B}}H_{\text{NO}}^0 - (\nu_{\text{NO}_2} + \nu_{\text{N}_2\text{O}_4} - 1,5)RT - (n_{\text{O}_2}/n_{\text{NO}})RT \quad (10)$$

Aus den Anfangsdrücken von NO, die zwischen 81,3 und 222,9 Torr variiert wurden und zu Temperaturänderungen ΔT_x von 0,127 bis 0,377 °C führten, und den Gleichgewichtsdrücken von NO_2 und N_2O_4 ¹⁷ lassen sich die stöchiometrischen Koeffizienten ν_{NO_2} und $\nu_{\text{N}_2\text{O}_4}$ berechnen:

$$\nu_{\text{NO}_2} = p_{\text{NO}_2} / p_{\text{NO}} ; \quad \nu_{\text{N}_2\text{O}_4} = p_{\text{N}_2\text{O}_4} / p_{\text{NO}}$$

Die Bildungsenthalpie von NO_3Cl wurde über die Reaktionswärme der Gasphasenreaktion (5) bestimmt. Dazu wurde eine bestimmte Menge NO_3Cl über eine Einmeßpipette in den Reaktionskolben des Kalorimeters eingemessen*. Nach Aufnahme der Vorperiode wurde aus einer anderen Einmeßpipette NOCl im Überschuß in den Reaktionskolben bis zur Druckkonstanz eingelassen. Da NO_3Cl schon vor Aufnahme der Vorperiode in den Kolben strömte, bewirkte lediglich das einströmende NOCl einen zusätzlichen Wärmeeffekt. Die Aufnahme der Hauptperiode dauerte bei einer Reaktion ca. 4 Minuten; die Gültigkeit von Reaktionsgleichung (5) wurde IR-spektralphotometrisch überprüft.

Die Bildungsenthalpie von NO_3Cl errechnet sich analog zu Gl. (10) nach der Beziehung

$$\Delta^{\text{B}}H_{\text{NO}_3\text{Cl}}^0 = \nu_{\text{NO}_2} \Delta^{\text{B}}H_{\text{NO}_2}^0 + \nu_{\text{N}_2\text{O}_4} \Delta^{\text{B}}H_{\text{N}_2\text{O}_4}^0 - \Delta^{\text{B}}H_{\text{NOCl}}^0 + C \Delta T_x / n_{\text{NO}_3\text{Cl}} - (\nu_{\text{NO}_2} + \nu_{\text{N}_2\text{O}_4} - 1)RT - (n_{\text{NOCl}}/n_{\text{NO}_3\text{Cl}})RT \quad (11)$$

In Tab. 1 sind die aus den Standardbildungsenthalpien (25 °C) auf 20 °C umgerechneten Bildungsenthalpien in kcal mol⁻¹ angegeben, in Tab. 2 die mit diesen Werten nach Gl. (11) berechneten Bildungsenthalpien von NO_3Cl für 20 °C zusammengestellt. Als Energieäquivalent C des Kalorimeters wurde der aus der NO-Oxidation und der Acetonverdampfung ermittelte Wert $\bar{C} = 178,3 \pm 2,5$ cal K⁻¹

* Eine Verfälschung der Meßergebnisse durch Eigenzerfall von NO_3Cl im Sinne der Bruttogleichung $\text{NO}_3\text{Cl} = \text{NO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$ darf als ausgeschlossen gelten, da in einem unabhängigen Versuch NO_3Cl allein in den Reaktionskolben eingemessen wurde (200 Torr) und auch nach mehreren Stunden noch keine Druckänderung festgestellt werden konnte.

Tab. 1. Bildungsenthalpien $\Delta^{\text{B}}H^0$ in kcal mol⁻¹, Molwärmern C_p in cal K⁻¹ mol⁻¹.

	NO ₂	N ₂ O ₄	NOCl	NO ₃ Cl	OCl	Lit.
$\Delta^{\text{B}}H^0_{298,15}$	7,964	2,239	12,57		24,19	17, 18, 20
$\Delta^{\text{B}}H^0_{293,15}$	7,972	2,250	12,58			
C_p	8,87	18,88	9,41	16,54	7,5	6, 18, 20

Tab. 2. Meßwerte zur Bestimmung der Bildungsenthalpie von NO₃Cl aus der Reaktion NO₃Cl + NOCl = 2 NO₂ + Cl₂ bei 20 °C.

Vers. Nr.	$p_{\text{NO}_3\text{Cl}}$ (Torr)	$\frac{n_{\text{NOCl}}}{n_{\text{NO}_3\text{Cl}}}$	ΔT_x (K)	Q (kcal mol ⁻¹)	$\Delta^{\text{B}}H^0_{293,15}$ (kcal mol ⁻¹)
1	60,9	1,766	0,067	-11,86	6,14
2	100,6	1,423	0,118	-12,65	6,15
3	103,3	1,390	0,123	-12,84	6,31
4	104,6	1,404	0,125	-12,89	6,33
5	102,7	1,412	0,122	-12,81	6,28
6	161,3	1,658	0,206	-13,77	6,33
7	149,9	1,632	0,190	-13,67	6,36
8	175,2	1,222	0,222	-13,66	6,35
9	143,6	1,331	0,178	-13,37	6,30
10	133,4	1,166	0,163	-13,18	6,33

$$\Delta^{\text{B}}H^0_{293,15} = 6,29 \pm 0,08 \text{ kcal mol}^{-1}$$

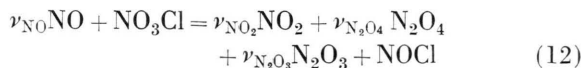
verwendet. Die stöchiometrischen Koeffizienten von NO₂ und N₂O₄ wurden aus den Gleichgewichtsdrücken von NO₂ und N₂O₄¹⁷ und den eingemessenen NO₃Cl-Drücken bestimmt:

$$\nu_{\text{NO}_2} = p_{\text{NO}_2}/p_{\text{NO}_3\text{Cl}}; \quad \nu_{\text{N}_2\text{O}_4} = p_{\text{N}_2\text{O}_4}/p_{\text{NO}_3\text{Cl}}$$

Als Mittelwert aus 10 Einzelmessungen erhält man für die Bildungsenthalpie von NO₃Cl $\Delta^{\text{B}}H^0_{293,15} = 6,29 \pm 0,08 \text{ kcal mol}^{-1}$ und für die Standardbildungsenthalpie unter Berücksichtigung des Fehlers des Energieäquivalentwertes $\Delta^{\text{B}}H^0_{298,15} = 6,28 \pm 0,26 \text{ kcal mol}^{-1}$. In dieser Fehlerangabe sind die Unsicherheiten der Bildungsenthalpienwerte von NO₂, N₂O₄ und NOCl nicht enthalten.

Die freie Standardbildungsenthalpie von NO₃Cl errechnet sich aus der Standardbildungsenthalpie und den konventionellen molaren Entropien von NO₃Cl (72,29 cal K⁻¹ mol⁻¹)⁶, N₂, O₂ und Cl₂¹⁸ zu $\Delta^{\text{B}}G^0_{298,15} = 21,43 \pm 0,26 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Ein Versuch, die Bildungsenthalpie von NO₃Cl auf der Grundlage der Reaktion



zu bestimmen, scheiterte daran, daß die beschriebene Kalorimeteranordnung für Reaktion (12) keine befriedigenden Wärmewerte lieferte, weil das wäh-

rend der Reaktion entstehende Chlor mit überschüssigem NO nur sehr langsam zu NOCl abreagierte. Durch Verwendung eines für Langzeitmessungen abgewandelten Kalorimeters ist es jedoch inzwischen gelungen, den oben angegebenen Wert für $\Delta^{\text{B}}H^0$ für NO₃Cl durch Untersuchung der Reaktion (12) zu bestätigen¹⁹.

Aus der ermittelten Standardbildungsenthalpie von NO₃Cl errechnet sich mit den Standardbildungsenthalpienwerten von NO₂ und OCl (Tab. 1) die Dissoziationsenthalpie für Reaktion 1 zu $\Delta H^0_{298,15} = 25,87 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die kritische Dissoziationsenergie ΔH^0_0 läßt sich aus der Beziehung

$$\Delta H^0_{\text{T}} = \Delta H^0_0 + T \Delta \frac{H^0_{\text{T}} - H^0_0}{T} \quad (13)$$

berechnen, wenn die Enthalpiefunktionswerte $(H^0_{\text{T}} - H^0_0)/T$ für NO₃Cl, NO₂ und OCl bekannt sind. In der Literatur sind die Werte für NO₃Cl⁶ und NO₂¹⁸ für 298,15 K mit 11,99 bzw. 8,18 cal K⁻¹ mol⁻¹ angegeben. Für das zweiatomige Radikal OCl sollte der Wert $(H^0_{298,15} - H^0_0)/298,15$ zwischen 7,0 und 7,5 cal K⁻¹ mol⁻¹ liegen, wie ein Vergleich mit den in Tab. 3 für $T = 298,15 \text{ K}$ angeführten Werten¹⁸ für einige zweiatomige Moleküle und Radikale zeigt. Die kritische oder Bindungs-Dissoziationsenergie $\Delta H^0_{0(\text{ClO}-\text{NO}_2)}$ liegt somit zwischen 24,8₈ und 24,7₅ kcal mol⁻¹.

Tab. 3.

	O ₂	F ₂	ClF	Cl ₂	HS	HO	DO	NO	ClO
$\frac{H^0_{\text{T}} - H^0_0}{T}$	6,93	7,07	7,14	7,35	7,27	7,06	7,21	7,35	?
(cal K ⁻¹ mol ⁻¹)									
$C_{p,298,15}$	7,01	7,48	7,67	8,1	7,71	7,13	7,16	7,13	7,5
(cal K ⁻¹ mol ⁻¹)									

Versuch einer Deutung der Kinetik des thermischen NO₃Cl-Zerfalls auf der Grundlage neuerer experimenteller Daten

Aus den verhältnismäßig kleinen Dissoziationsenergiewerten $\Delta H^0_{298(\text{ClO}-\text{NO}_2)} = 25,87 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $\Delta H^0_{0(\text{ClO}-\text{NO}_2)} = 24,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ergeben sich Konsequenzen für die Kinetik des thermischen NO₃Cl-Zerfalls, die es notwendig machen, das Reaktionsschema (2) wesentlich zu erweitern. Identifiziert man nämlich die kritische Dissoziationsenergie mit der Aktivierungsenergie für Reaktion 1 in Schema (2) und nimmt für den Frequenzfaktor mit $A \approx 10^{14} \text{ sec}^{-1}$ einen eher zu kleinen als zu großen Wert an, so erhält man aus

$$k_1 \geq 10^{14} \exp\{-24800/RT\} \text{ sec}^{-1}$$

für Temperaturen um 100°C Halbwertszeiten ($\tau_{1/2} \leq 3 \text{ sec}$), die sehr viel kleiner sind als die direkt beobachtbare Halbwertszeit der Gesamtreaktion ($\tau_{1/2} \approx 14000 \text{ sec}$ bei 100°C und $p_{\text{NO}_3\text{Cl},0} = 54,8 \text{ Torr}^2$). Das bedeutet aber, daß sich das Gleichgewicht $1, -1$ in Schema (2) vergleichsweise schnell einstellt und daß sich die stationäre OCl -Konzentration über die Gleichgewichtsbeziehung

$$[\text{NO}_2][\text{OCl}]/[\text{NO}_3\text{Cl}] = K = k_1/k_{-1} \quad (14)$$

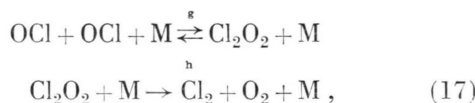
mit

$$\ln K_p = -25870/RT + 39,31/R, \quad (15)$$

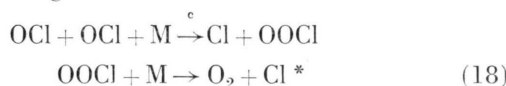
K_p in atm, R in $\text{cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, für bestimmte Umsatzgrade errechnen lassen. Aus diesen Daten ergeben sich für das betrachtete Temperaturgebiet so hohe OCl -Konzentrationen (für 110°C und 120°C sind das bei 1% NO_3Cl -Zerfall beispielsweise $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ und $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$), daß insbesondere am Anfang der Reaktion der von CSS nicht berücksichtigte Gasphasen-Reaktionsschritt



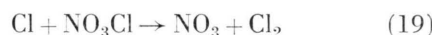
einen wesentlichen Beitrag zum Zerfall liefern muß. Dabei ist zu berücksichtigen, daß unter den von CSS angegebenen Bedingungen neben der „molekularen“ Reaktionsfolge



die über Cl_2O_2 direkt zu den Endprodukten führt, mit vergleichbarer Geschwindigkeit die „radikalische“ Folge



ablaufen muß^{21, 22}, in der Chloratome gebildet werden, die ihrerseits folgenreich mit dem NO_3Cl etwa über den Schritt



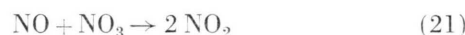
* Ist $\text{M} = \text{NO}_2$ der stoßende Partner, so könnte NO_2Cl entstehen, das aus NO_2 und Cl -Atomen nur über Dreiertöße gebildet wird.

** Für das Weiterreagieren der Cl -Atome sind auch Wandreaktionen denkbar, z. B. $\text{Cl} + \text{W} \rightarrow \text{Cl}(\text{W})$; $\text{Cl}(\text{W}) + \text{M} \rightarrow \text{ClM} + \text{W}$; $\text{W} = \text{Wand}$, $\text{M} = \text{Cl}$ oder NO_2 beispielsweise, über die zwanglos die Wandanfälligkeit der Reaktion deutbar wird.

abreagieren können**. Das in dieser und in der weiter oben postulierten Reaktion $\text{NO}_2 + \text{NO}_3\text{Cl} \rightarrow \text{NO}_2\text{Cl} + \text{NO}_3$ entstehende NO_3 reagiert über die vom N_2O_5 -Zerfall bekannte Reaktion



zu NO weiter. Über das Schicksal der NO -Molekeln entscheiden sodann konkurrierend mehrere bekannte schnelle bimolekulare Reaktionen,



und möglicherweise die noch nicht bekannte Reaktion



die energetisch möglich ist ($\Delta H = +1,5 \text{ kcal mol}^{-1}$) und neben der sehr schnellen, Cl -Atome produzierenden Reaktion (23) durch die Neubildung von NO_3 einen wesentlichen Schritt einer Kettenreaktion darstellen könnte.

Mit den von Johnston *et al.*²² angegebenen Werten der Geschwindigkeitskonstanten $k_m = i g/k$ und $k_r = e$ ($k_m = 1,2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-2} \text{ sec}^{-1} = 1,26 \cdot 10^3 \text{ Torr}^{-2} \text{ min}^{-1}$, für 383 K , es wurde der für $\text{M} = \text{Argon}$ angegebene Wert verwendet; $k_r = 1 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1} = 2,51 \cdot 10^4 \text{ Torr}^{-1} \text{ min}^{-1}$ für 383 K , der von²² angegebene Wert wurde mit $E_r = 2500 \text{ cal mol}^{-1}$ ²¹ auf 383 K umgerechnet) und mit der Gleichgewichtskonstante $K_p = 5,14 \cdot 10^{-4} \text{ Torr}$ bei 383 K läßt sich der NO_3Cl -Anteil, der über die „bimolekulare“ Reaktion (16) zerfällt, für verschiedene Umsatzgrade nach

$$\begin{aligned} -\frac{dp_{\text{NO}_3\text{Cl}}}{dt} &= (k_m p_M + n k_r) K^2 \frac{p_{\text{NO}_3\text{Cl}}^2}{p_{\text{NO}_2}^2} \\ &= k_3 K^2 \frac{p_{\text{NO}_3\text{Cl}}^2}{p_{\text{NO}_2}^2} \end{aligned} \quad (24)$$

berechnen, wo p_M der Gesamtdruck und $n \geq 1$ ist. ($n=1$ bedeutet, daß die gebildeten Cl -Atome ausschließlich nach $\text{Cl} + \text{OOCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$ abreagieren; $n=2$ bedeutet, daß jedes Cl -Atom mit einem NO_3Cl -Molekül kettenlos, z. B. über (19), (20) und (21), zu den Endprodukten führt.)

In Tab. 4 sind beispielhaft die von CSS² für deren bei 110°C ausgeführten Versuch 54 experimentell bestimmten Werte $(\Delta p/\Delta t)_{\text{exp}}$ (Anfangsdrucke $p_{\text{NO}_3\text{Cl},0} = 25,9 \text{ Torr}$, $p_{\text{NO}_2,0} = 2,1 \text{ Torr}$ * und

* Der hier benutzte Wert für $p_{\text{NO}_2,0}$ wurde über einen Reinheitsgrad der NO_3Cl -Präparate von 98% (der Rest ist Cl_2) aus $p_{\text{M},0}$ und $p_{\text{NO}_3\text{Cl},0}$ neu abgeschätzt.

Tab. 4. Vergleich der an Versuch 54 (CSS²) gemessenen Zerfallsgeschwindigkeiten² mit den nach Gl. (24) berechneten. Drucke *p* in Torr, Zeit *t* in min. $p_{\text{OCl}} = K \cdot p_{\text{NO}_3\text{Cl}}/p_{\text{NO}_2}$.

<i>p</i> NO ₃ Cl	<i>p</i> NO ₂	10 ² · <i>p</i> OCl	-(Δ <i>p</i> /Δ <i>t</i>) _{exp.}	-(<i>dp</i> / <i>dt</i>) _{ber.}
24,2	3,8	0,327	0,93	0,98
22,1	5,9	0,193	0,74	0,35
18,4	9,6	0,099	0,36	0,095
14,2	13,8	0,053	0,16	0,029
10,0	18,0	0,029	0,06	0,009
6,6	21,4	0,016	0,03	0,003

*p*_{M,0} = 30,7 Torr) den nach Gl. (24) mit *n* = 2 berechneten gegenübergestellt. Man sieht, daß der Zerfallsanteil über die Reaktion (16) am Anfang der Reaktion überwiegt, mit zunehmendem Umsatz – d. h. Erhöhung der NO₂-Konzentration und damit einhergehend Erniedrigung der OCl-Konzentration [Gl. (14)] – aber sehr stark zurückgeht. (Bei einer Änderung des Umsatzgrades von 1% auf 10% ändert sich die durch den bimolekularen OCl-Zerfall [Reaktion (16)] bedingte Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 100.) Verständlich wird damit aber auch der von CSS berichtete entscheidende Einfluß von NO₂ auf das gesamte Reaktionsbild: „Schon geringe Mengen dieser Substanz setzen die Geschwindigkeit erheblich herab. Besonders die Anfangsgeschwindigkeit wird stark beeinflusst. Ist einmal eine größere Menge Stickstoffdioxid vorhanden, so ist die weitere Geschwindigkeitsänderung bei weitem nicht mehr so ausgeprägt.“

Der letzte Satz des Zitats läßt vermuten, daß auch bei der Gasreaktion einer Verlangsamung des NO₃Cl-Zerfalls über die soeben diskutierte Reaktion (16) eine den Zerfall belebende – aus den Untersuchungen in unpolarer inerter Lösungsphase zu postulierende – Reaktion von NO₂ mit NO₃Cl [Gl. (4)] entgegenwirkt. Eine solche Reaktion sollte sich deutlicher in dem Zerfallsanteil zu erkennen geben, der übrig bleibt, wenn es gelingt, „bekannte“ Zerfallsanteile vom Gesamtzerfall abzutrennen.

Nimmt man einmal an, die OCl-Radikale reagierten außer in der oben diskutierten „bimolekularen“ Folge (16) noch mit NO₃Cl nach dem von CSS postulierten Schritt 2 in Schema (2), $\text{OCl} + \text{NO}_3\text{Cl} \xrightarrow{2} \text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{Cl}_2$, ab, so errechnet sich der durch diese beiden Reaktionen bedingte Zerfallsanteil, der wegen des als eingestellt zu betrachtenden Gleichgewichts 1, – 1 in Schema (2) durch andere Reaktionsfolgen nicht beeinflusst wird, nach der Gleichung

$$-\frac{d[\text{NO}_3\text{Cl}]}{dt} = k_3 K^2 \frac{[\text{NO}_3\text{Cl}]^2}{[\text{NO}_2]^2} + 2 k_2 K \frac{[\text{NO}_3\text{Cl}]^2}{[\text{NO}_2]} \quad (25)$$

*k*₃ ist die an Hand von Gl. (24) diskutierte komplexe „Konstante“. Zerfiele NO₃Cl ausschließlich über die Schritte 2 (Schema 2) und 3 [Gl. (16)], so müßte durch Auftragen der linken Seite der aus Gl. (25) durch Umformen erhaltenen Gleichung

$$-\frac{d[\text{NO}_3\text{Cl}]}{dt} \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}_3\text{Cl}]^2} = k_3 K^2 + k_2 K [\text{NO}_2] \quad (26)$$

gegen die NO₂-Konzentration (vgl. Abb. 3) eine Gerade mit dem Ordinatenabschnitt *k*₃ *K*² und dem Anstieg *k*₂ *K* resultieren. Findet man beispielsweise positive Abweichungen von einer Geraden, so bedeutet das zusätzliche Umsetzungen, die von simultanen Reaktionsfolgen herrühren werden, beispielsweise von durch direkte Reaktion von NO₂ mit NO₃Cl eingeleitete Folgen oder auch von Wandreaktionen.

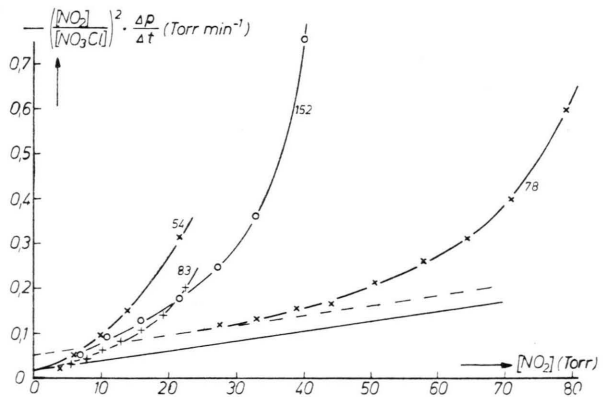


Abb. 3. Experimentell bestimmte (CSS²) zeitliche Konzentrationsverläufe, dargestellt nach Gl. (26) (*t* = 110 °C, Druck in Torr).

Vers. Nr.	<i>p</i> _{tot.}	<i>p</i> NO ₃ Cl,0	<i>p</i> NO ₂ ,0 ²	<i>p</i> NO ₂ ,0 (vgl. Fußnote S. 206, rechte Spalte)
54	30,7	25,9	0,5	2,1
83	60,1	52,8	0,3	3,0
152	59,4	49,4	0,5	4,4
78	118,5	92,8	21,5	21,5

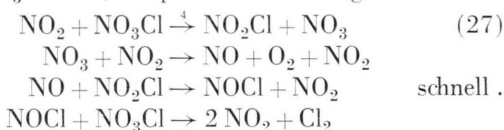
Betrachtet man in Abb. 3 zunächst die Kurven zu den Versuchen ohne NO₂-Zusatz (Nr. 54, 83, 152) – die Zahlenwerte der Konzentrationen und zeitlichen Konzentrationsänderungen sind der Arbeit von CSS² entnommen –, so fällt auf, daß sie innerhalb der Fehlergrenze für [NO₂] = 0 an einem gemein-

samen Ordinatenwert beginnend, frühzeitig und steil anwachsend, mit zunehmendem Umsatzgrad (steigerender NO_2 -Konzentration) von einer Anfangsgeraden abweichen. Berücksichtigt man die Unsicherheit der Extrapolation auf $[\text{NO}_2] = 0$, so ist der Ordinatenabschnitt von ca. $0,015 \text{ Torr min}^{-1}$ gut verträglich mit den nach $k_3 K^2 = (k_m p_M + n k_r) K^2$ [Gl. (24)] mit $n = 2$ berechenbaren Werten, die zwischen $0,02$ und $0,03 \text{ Torr min}^{-1}$ liegen.

Da die Kurve des Versuchs mit NO_2 -Zusatz (Nr. 78) sehr viel weniger von einer Geraden abweicht und sehr viel flacher verläuft, kann das Anwachsen der Kurven ohne NO_2 -Zusatz nicht mit einer direkten Reaktion zwischen NO_2 und NO_3Cl gedeutet werden. Einen Beitrag, der auf diese Reaktion zurückführbar wäre, sollte man nämlich gerade bei dem Versuch mit NO_2 -Zusatz erwarten.

Der dem frühzeitigen starken Abweichen von einer Geraden entsprechende zusätzliche NO_3Cl -Zerfall läßt sich möglicherweise dadurch erklären, daß NO_3Cl zu Beginn der Reaktion fast ausschließlich über die Reaktion 3 [Gl. (16)] zerfällt und daß die Chloratome, die während dieser Reaktionsphase mit einer der NO_3Cl -Zerfallsgeschwindigkeit vergleichbaren Geschwindigkeit entstehen, über die oben diskutierten Reaktionen mit $\text{Cl} + \text{NO}_3\text{Cl} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{Cl}_2$ als Startschritt geschlossene Folgen initiieren. Ein Vergleich der Zerfallsgeschwindigkeit in der Gas- und in der Lösungsphase scheint diese Annahme zu bestätigen (siehe unten).

Nimmt man einmal an, daß bei Versuch 78 durch Zugabe von NO_2 die stationäre OCl -Konzentration so niedrig ist, daß der Beitrag über eine von den Cl -Atomen herrührende Kettenreaktion gering ist, dann könnte die positive Abweichung der Kurve von einer Geraden auf eine Reaktionsfolge zurückführbar sein, an deren Beginn die direkte Reaktion von NO_2 mit NO_3Cl steht, beispielsweise die Folge



Ein Zerfallsschema, das die Schritte 1, -1, 2 [Schema (2)], 3 [Gl. (16)] und 4 [Gl. (27)] enthält, führt zu einem Zeitgesetz, welches sich auf die Form

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{NO}_3\text{Cl}]}{dt} &= \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}_3\text{Cl}]^2} - \frac{k_3 K^2}{[\text{NO}_2]} \\ &= 2 k_2 K + 2 k_4 \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}_3\text{Cl}]} \end{aligned} \quad (28)$$

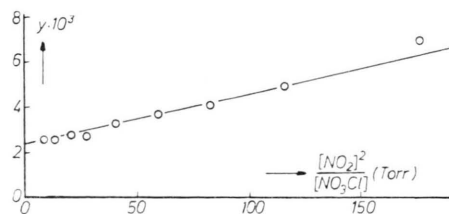
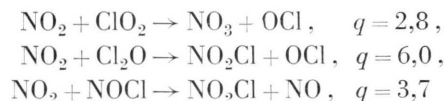


Abb. 4. Experimentell bestimmter² zeitlicher Konzentrationsverlauf des Versuchs Nr. 78 (mit NO_2 -Zusatz, $\vartheta = 100^\circ\text{C}$) dargestellt nach Gl. (28). $y = -\frac{\Delta p}{\Delta t} [\text{NO}_2] / [\text{NO}_3\text{Cl}]^2 - k_3 K^2 / [\text{NO}_2]$ berechnet mit $k_3 K^2 = 0,05 \text{ Torr min}^{-1}$.

bringen läßt. Wird die linke Seite dieses Ausdrucks gegen $[\text{NO}_2]^2 / [\text{NO}_3\text{Cl}]$ aufgetragen, so resultiert das Diagramm Abbildung 4. Für $k_3 K^2$ wurde der aus dem Achsenabschnitt in Abb. 3 erhaltene Wert ($0,05 \text{ Torr min}^{-1}$), der mit dem nach Gl. (24) für $n = 2$ berechneten ($0,053$) gut übereinstimmt, eingesetzt. Identifiziert man den Ordinatenabschnitt, $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, und den Anstieg, $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}^{-1} \text{ min}^{-1}$, einer durch die Meßpunkte gelegten Geraden nach dem Zeitgesetz (28) mit $2 k_2 K$ und $2 k_4$, so erhält man für $k_4 = 0,27 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ einen Wert, der etwa um den Faktor 4 kleiner ist als der für die Reaktion in der Lösungsphase bestimmte ($k_{4, \text{Lösung}} = 1,1 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$) (gleiche Reaktionsfolge vorausgesetzt).

Wenn auch aus dem Wert von k_4 keine weitergehenden Schlußfolgerungen bezüglich des Zerfallsmechanismus gezogen werden dürfen, so soll doch nicht unerwähnt bleiben, daß die Quotienten $q = k_L / k_G$ der Geschwindigkeitskonstante der Lösungsreaktion zu der Geschwindigkeitskonstante der gleichen Reaktion in der Gasphase für die drei ähnlichen Reaktionen



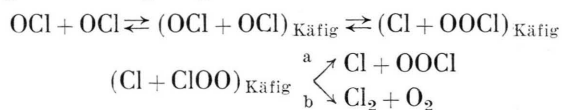
ganz ähnliche Werte³ ergeben.

Aus $2 k_2 K = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ resultiert unter den genannten Voraussetzungen mit $k_2 \approx 1 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ein Zahlenwert, der für eine solche Reaktion nicht unvernünftig erscheint.

Die Annahme, NO_3Cl reagiere in der Gas- und in der Lösungsphase unterschiedlich, weil die Gasreaktion im wesentlichen heterogen abläuft, bietet eine erste Möglichkeit, das augenfällig unterschiedliche Verhalten von NO_2 auf den NO_3Cl -Zerfall – die besonders am Reaktionsbeginn stark aus-

geprägte hemmende Wirkung in der Gasphase und die besonders bei NO_2 -Zusatz ausgeprägte beschleunigende Wirkung in unpolarer inerter Lösungsphase – zu erklären. Diese Möglichkeit muß jedoch sofort zumindest für den Anfang der Reaktion eingeschränkt werden, da hier, wie oben gezeigt ist, der NO_3Cl -Zerfall im wesentlichen über die „bimolekulare“ Reaktion $\text{OCl} + \text{OCl} \xrightarrow{3} \text{Produkte}$ [Reaktion (16)] abläuft, von der aber in der Literatur²² behauptet wird, sie werde durch Quarz und Nickelwände nicht beeinflusst. Gerade am Anfang der Reaktion ist aber der verschiedenartige Einfluß von NO_2 auf das Reaktionsbild besonders ausgeprägt. Das legt die Annahme nahe, in der Gasphase spielten zumindest am Anfang der Reaktion durch Chloratome initiierte Ketten eine Rolle.

Zwei Gründe lassen sich anführen, weswegen in der Lösungsphase der NO_3Cl -Zerfall über die bimolekulare Reaktion $\text{OCl} + \text{OCl} \rightarrow \text{Produkte}$ eine gegenüber der in der Gasphase vergleichsweise geringe Rolle spielt. Zum einen ist damit zu rechnen, daß die stationäre OCl -Konzentration in der Lösungsphase – gleiche NO_2 - und NO_3Cl -Konzentrationen vorausgesetzt – wegen der Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten des Assoziats deutlich niedriger liegen sollte als in der Gasphase. (Das analoge $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ -Gleichgewicht wird um den Faktor 5 bis 10 verschoben⁴.) Zum anderen sollte die Chance, daß bei einer Reaktion $\text{OCl} + \text{OCl}$ freie Chloratome als mögliche Kettenträger gebildet werden, vergleichsweise gering sein. Denn nach dem Schema



haben die im gemeinsamen Lösungsmittelkäfig gefangenen Cl -Atome und OOCl -Radikale nur geringe Chancen, diesem über Schritt a zu entkommen.

Ein obige Überlegungen stützender Vergleich

(Anmerkung⁴), der von CSS für die Gasreaktion angegebenen Reaktionsgeschwindigkeiten (Versuch Nr. 70 und 72, 100°C) mit denen, die für gleiche Konzentrationen in der Lösungsphase berechnet wurden, ergab, daß die Gasphasenreaktion am Reaktionsanfang um den Faktor 20 bis 25 schneller war als die Lösungsphasenreaktion, daß jedoch nach ca. 30% (50%) Umsatz die Geschwindigkeiten etwa gleiche Werte erreicht hatten. Dieser im allgemeinen ungewöhnliche Befund wird verständlich, bedenkt man, daß die NO_3Cl -verbrauchende Reaktion $\text{OCl} + \text{OCl} \rightarrow \text{Produkte}$, die in der Gas- und in der Lösungsphase unterschiedlich verläuft, mit wachsendem Umsatz sehr schnell an Bedeutung verliert.

Wenngleich es nach den vorstehenden Überlegungen scheint, als gelänge es mit der Annahme, beim thermischen Zerfall von NO_3Cl stünde das Radikal OCl immer im Gleichgewicht mit NO_2 und NO_3Cl und als spiele der für die Lösungsreaktion postulierte Schritt $\text{NO}_2 + \text{NO}_3\text{Cl} \rightarrow \text{NO}_2\text{Cl} + \text{NO}_3$ auch bei der Gasreaktion eine Rolle, so muß doch betont werden, daß eine in alle Einzelheiten gehende Aufklärung des Zerfallsmechanismus – wenn überhaupt erreichbar – noch gezielte Untersuchungen an der Gas- und an der Lösungsreaktion erfordert.

Waren nach bisherigen Vorstellungen neben Ausgangsstoff und Endprodukten noch das Radikal OCl und die „Wand“ an der Reaktion beteiligt, so wird, folgt man den Überlegungen der vorliegenden Arbeit, eine vollständige Beschreibung des Reaktionsgeschehens zahlreiche weitere zum Teil instabile Teildensorten wie NO , NO_3 , Cl , OOCl , Cl_2O_2 , NOCl und NO_2Cl berücksichtigen müssen.

Die Untersuchung der Lösungsreaktion war durch eine Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft ermöglicht worden. Der DFG sprechen wir für die seinerzeit gewährte Sachbeihilfe auch an dieser Stelle unseren Dank aus. Frl. Helga Alberti sei herzlichst gedankt für ihre Mitwirkung bei der Abfassung der vorliegenden Arbeit.

¹ H. Martin u. Th. Jacobsen, *Angew. Chem.* **67**, 524 [1955].

² L. F. R. Cafferata, J. E. Sicre u. H. J. Schumacher, *Z. physik. Chem. N. F.* **29**, 188 [1961].

³ H. Martin, *Angew. Chem.* **78**, 73 [1966], International Edition 5, 78 [1966].

⁴ H. D. Knauth, Dissertation, Kiel 1970.

⁵ H. D. Knauth u. H. Martin, *Z. physik. Chem. N. F.* (in Vorbereitung) „Über den thermischen Zerfall von Nitrylchlorid (NO_2Cl)“.

⁶ R. H. Miller, D. L. Bernitt u. I. C. Hisatsune, *Spectrochim. Acta A* **23**, 223 [1967].

⁷ W. Stockmann, Diplomarbeit, Kiel 1970.

⁸ J. D. Ray u. R. A. Ogg jr., *J. Physic. Chem.* **61**, 1087 [1957]. – J. D. Ray u. R. A. Ogg jr., *J. Chem. Phys.* **31**, 168 [1959].

⁹ M. Kracke, Diplomarbeit, Kiel 1956.

¹⁰ M. Schmeisser, W. Fink u. K. Brändle, *Angew. Chem.* **69**, 780 [1957]. – H. Martin, W. Meise u. E. Engelmann, *Z. physik. Chem. N. F.* **24**, 285 [1960].

¹¹ M. Bodenstein u. G. Kistiakowsky, *Z. physik. Chem.* **116**, 372 [1925].

¹² G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 2. Aufl., Bd. I, Enke-Verlag, Stuttgart 1960.

¹³ J. D. Ray, *Rev. Sci. Instrum.* **27**, 863 [1956].

- ¹⁴ W. A. Roth u. F. Becker, Kalorimetrische Methoden zur Bestimmung chemischer Reaktionswärmen, Vieweg-Verlag, Braunschweig 1956.
- ¹⁵ R. E. Pennington u. K. A. Kolbe, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 301 [1957].
- ¹⁶ E. Wicke, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Klasse **89** [1946].
- ¹⁷ W. F. Giaouque u. J. D. Kemp, J. Chem. Phys. **6**, 40 [1938].
- ¹⁸ Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl., Bd. II/4, Springer-Verlag, Berlin 1961.
- ¹⁹ R. Rahmani, Diplomarbeit, Kiel 1973.
- ²⁰ S. W. Benson, Thermochemical Kinetics, J. Wiley u. Sons, Inc., New York 1968.
- ²¹ M. A. A. Clyne u. J. A. Coxon, Proc. Roy. Soc. London A **303**, 207 [1968].
- ²² H. S. Johnston, E. D. Morris jr. u. J. van den Bogaerde, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 7712 [1969].
- ²³ A. Coxon, Trans. Faraday Soc. **64**, 2118 [1968].