

Die Kinetik des thermischen Zerfalls von ClNO_2

H.-D. Knauth und H. Martin

Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel

Z. Naturforsch. **33a**, 1037–1047 (1978); eingegangen am 4. Mai 1978

Thermal Decomposition of ClNO_2

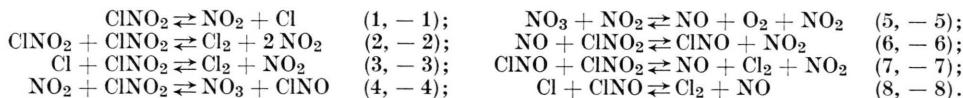
ClNO_2 decomposes incompletely at temperatures between 353 K and 373 K in the nonpolar inert solvent $\text{C}_7\text{F}_{13}\text{Cl}$ according to



Some ClNO is formed as by-product according to



The reactions were followed photometrically by the arising NO_2 . The time dependence of the brutto-reaction is described on the basis of the reaction scheme



Arrhenius parameters for the steps (1) and (2) were obtained:

$$\begin{array}{ll} A_1/\text{s}^{-1} = 10^{16.47 \pm 0.78}, & E_1/\text{kJ mol}^{-1} = 152.3 \pm 5.4; \\ A_2/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1} = 10^{12.99 \pm 0.02}, & E_2/\text{kJ mol}^{-1} = 88.7 \pm 0.8. \end{array}$$

The other parameters entering the rate equations were determined at 373 K as $k_{-1}/k_3 = 1.5 \pm 0.3$; $k_4/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1} = 0.17$; $k_7/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1} = 11.2$. The enthalpies and entropies of the overall reactions (a), (b) and $\text{N}_2\text{O}_4 = 2 \text{NO}_2$ (c) were measured directly (c) or indirectly:

	(a)	(b)	(c)
$\Delta^R H/\text{kJ mol}^{-1}$	46.4	83.7	65.3
$\Delta^R S/\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	61.8	85.7	97.8

(standard state 1 mol cm^{-3} , $T = 363 \text{ K}$).

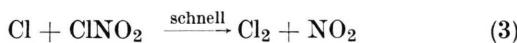
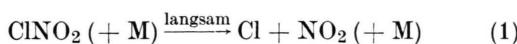
Former investigations of the reaction in the gas phase and in solution which were interpreted exceptionally by step (1) followed by the fast step (3) are now interpreted on the basis of the new reaction scheme discussed here and are found to be consistent with it.

1. Einleitung

Frühere Untersuchungen zum thermischen Zerfall von ClNO_2 in der Gasphase [1–8] und in Lösung [9] wurden von allen Autoren auf der Grundlage der Annahme diskutiert, daß bei 373 K und darüber vollständiger Umsatz im Sinne der Bruttogleichung



erfolge und die Reaktion allein über die Einzelschritte



verlief.

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

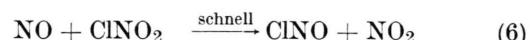
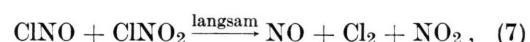
In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß der Mechanismus komplexer sein muß. Neben dem unimolekularen Schritt (1), an den sich Cl-Atome verbrauchende Folgereaktionen anschließen, läuft gleichzeitig eine bimolekulare Reaktion (2) ab,



Darüber hinaus entsteht in einer Nebenreaktion (4) CINO ,



das quasikatalytisch über die Folge (7), (6),



auf den Zerfall einwirkt. Die Ergebnisse der früheren Arbeiten werden auf der Basis dieses Schemas neu interpretiert.



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 digitized 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.

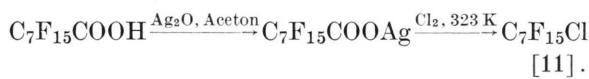
2. Experimentelles

2.1. Meßanordnung und Versuchsmethodik

Alle spektralphotometrischen Messungen wurden mit einem Einstrahlgerät, Typ PMQ II, der Firma Zeiss durchgeführt [10]. Als Reaktionsgefäße dienten zylindrische Küvetten aus Quarzglas Suprasil (Schichttiefen 2–8 mm), in die das Lösungsmittel ($C_7F_{15}Cl$) und die Reaktionspartner über die Gasphase mittels einer Hochvakuumapparatur einge-messen wurden. Die Lösungsmittelmenge wurde durch Wägen, die Mengen der übrigen Substanzen über Druckmessung (Quarzspiralmanometer, Emp-findlichkeit 0,102 Torr/Sktl.) und Volumenmessung (thermostatierte ausgeliterte Quarzpipetten) in der Gasphase bestimmt. Nach dem Abschmelzen der Küvette oberhalb der Kapillare (innerer Durchm. 1 mm) — diese verhinderte wirksam einen Stoff-austausch zwischen dem verbleibenden (kleinen) Gasvolumen und der Lösung im unteren Küvetten-raum —, Auftauen der vorher ausgefrorenen Lösung und nach guter Durchmischung wurde die Küvette außen gesäubert, getrocknet, in einem Küvetten-halter sorgfältig justiert und zur Messung in einen speziell gefertigten Küvettenthermostaten (Abb. 1) gebracht. Über einen Verschiebemechanismus konn-ten wahlweise Meß- oder Vergleichsküvette in den Strahlengang gebracht und somit vor jeder Extink-tionsmessung Null- und 100%-Punkte überprüft werden.

2.2. Darstellung und Reinigung der Substanzen

1-Chlorperfluorheptan ($C_7F_{15}Cl$) wurde aus $C_7F_{15}COOH$ (Firma 3M-Company) über das Silbersalz nach dem Hunsdiecker Abbau dargestellt:



Das durch Fraktionierung mit einer Drehbandkolonne von niederen und höheren Homologen sowie von ungesättigten Verbindungen gereinigte $C_7F_{15}Cl$ besteht aus den Isomeren [12] 1-Chlorperfluor-n-heptan (83%), 1-Chlorperfluor-5-methylhexan (13%), 1-Chlorperfluor-4-methylhexan (4%).

Schmelzpunkt und Siedepunkt dieser Mischung wurden bestimmt zu $F_p = 219$ K, $K_p = 381,2$ K, Dichte bei 273 K zu $\varrho/\text{g cm}^{-3} = 1,805$, Ausdehnungskoeffizient zwischen 273 und 313 K zu $\alpha/K = (1,365 \pm 0,003) \cdot 10^{-3}$. Da insgesamt nur 200 cm³ Lösungsmittel zur Verfügung standen, mußten die ausreagierten Proben wieder aufbereitet werden.

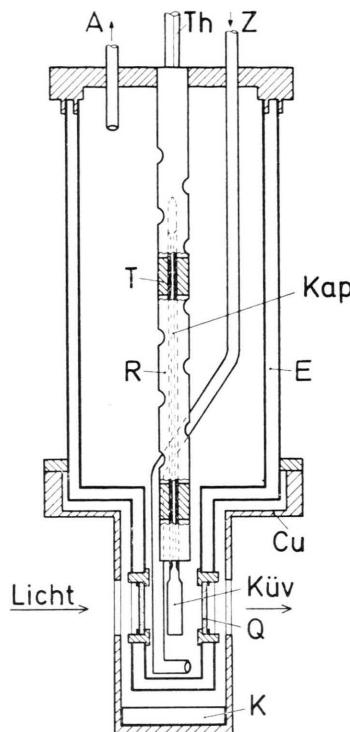


Abb. 1. Thermostatierbarer Küvettenbehälter. Z, A = Zu- und Abfluß der Thermostatenflüssigkeit; Th = Thermometer; T = Teflonbuchse; R = perforiertes Edelstahlrohr; E = Edelstahlbehälter, Zwischenraum evakuiert; Cu = Kupferbehälter; Kap = Kapillare; Küv = Küvette; Q = Quarzglasfenster; K = Kühlbehälter.

Das mit den Reaktionspartnern und -produkten (NO_2 , Cl_2 , O_2 , ClNO , ClNO_2) verunreinigte Lösungsmittel wurde mit KOH-Plätzchen bei ca. 353 K so lange erwärmt, bis es wässerklar und spektroskopisch rein war. Durch Überleiten (gasförmig) über mit Ozon nachoxidiertes P_2O_5 p. a. [13] wurde $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{Cl}$ getrocknet und anschließend nochmals im Hochvakuum rektifiziert.

Cl_2 , CINO , $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ wurden wie in [14] beschrieben dargestellt und gereinigt. CINO_2 wurde aus Nitriersäure und Chlorsulfonsäure nach einem Verfahren von [15] dargestellt und im Vakuum an einer Tieftemperaturkolonne aus Quarzglas [10] bei Kopftemperaturen von 153 K beginnend rektifiziert. Im schwach gelb gefärbten Destillat wurde IR-spektroskopisch CINO als Verunreinigung festgestellt, das mit CINO_2 anscheinend ein Azeotrop bildet. Über eine Nachoxidation mit Ozon und erneute Rektifikation wurde ein farbloses Destillat erhalten, in dem IR-spektroskopisch keine Verunreinigungen mehr festgestellt werden konnten.

3. Absorptionsmessungen und $\text{N}_2\text{O}_4/\text{NO}_2$ -Gleichgewicht

Den Zerfallsmessungen von ClNO_2 wurden Absorptionsmessungen der in $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{Cl}$ gelösten Reaktionspartner und -produkte im sichtbaren und UV-Bereich vorangestellt. Die gefundenen Absorptionsbanden unterscheiden sich nur unwesentlich von den früher beschriebenen [16]. Als Meßwellenlänge wurde das Maximum der NO_2 -Absorptionsbande bei 25000 cm^{-1} gewählt; größere NO_2 -Konzentrationen wurden an einer Schulter der NO_2 -Absorptionsbande bei 19500 cm^{-1} gemessen. Bei 25000 cm^{-1} absorbieren N_2O_4 und ClNO_2 nicht, ClNO und Cl_2 nur wenig. Für 373 K ergaben sich die dekadischen Extinktionskoeffizienten

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\text{Cl}_2}/10^3 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} &= 6,25, \\ \varepsilon_{\text{ClNO}}/10^3 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} &= 16,6.\end{aligned}$$

Bei 19500 cm^{-1} absorbieren N_2O_4 , ClNO_2 und Cl_2 nicht und ClNO nur wenig:

$$\varepsilon_{\text{ClNO}}/10^3 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} = 4,4 \text{ (373 K).}$$

Die Auswertung der Messungen am $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ -System (s. unten) ergab für NO_2 folgende Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_{\text{NO}_2}/10^3 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$: $171,8 \pm 3,3$ (353 K); $171,3 \pm 2,6$ (363 K); $170,8 \pm 1,3$ (373 K) für 25000 cm^{-1} und $53,8 \pm 1,0$ (353 K); $54,1 \pm 0,5$ (363 K); $54,5 \pm 0,4$ (373 K) für 19500 cm^{-1} .

Zur Ermittlung der Konstante des Gleichgewichts



und der Extinktionskoeffizienten von NO_2 wurden nacheinander 25 $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4-\text{C}_7\text{F}_{15}\text{Cl}$ -Lösungen im Konzentrationsbereich von $4 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ bis ca. $17 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ hergestellt und die Extinktionen von jeder Lösung bei 353 K, 363 K und 373 K gemessen.

Aus den Beziehungen $K_{\text{NO}_2} = [\text{NO}_2]^2/[\text{N}_2\text{O}_4]$, $E = \varepsilon_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2] \cdot d$ und $[\text{NO}_2]^{\text{ges}} = [\text{NO}_2] + 2[\text{N}_2\text{O}_4]$ und $[\text{NO}_2]_{273}^{\text{ges}} = [\text{NO}_2]^{\text{ges}} \cdot f$ resultiert die Gleichung

$$\frac{[\text{NO}_2]_{273}^{\text{ges}}}{E} = \frac{f}{\varepsilon_{\text{NO}_2} \cdot d} + \frac{2f}{K_{\text{NO}_2} \cdot (\varepsilon_{\text{NO}_2} \cdot d)^2} E. \quad (3.2)$$

Es bedeuten:

$[\text{NO}_2]_{273}^{\text{ges}}$ = scheinbare NO_2 -Gesamtkonzentration bei 273 K (NO_2 -Konzentration, bei der alles N_2O_4 dissoziiert zu denken ist),

d = Schichtdicke der Küvette,

$$f = 1 + \alpha(T - 273); \alpha = \text{Ausdehnungskoeffizient von } \text{C}_7\text{F}_{15}\text{Cl}.$$

In Abb. 2 sind die Werte $[\text{NO}_2]_{273}^{\text{ges}}/E$ gegen die Extinktionen aufgetragen. Aus den Anstiegen und Achsenabschnitten wurden $\varepsilon_{\text{NO}_2}$ und K_{NO_2} berechnet. Die K_{NO_2} -Werte und die aus der Temperaturabhängigkeit von K_{NO_2} gewonnenen Werte für die Reaktionsenthalpie und -entropie der Reaktion (3.1) sind in Tabelle 3 angegeben.

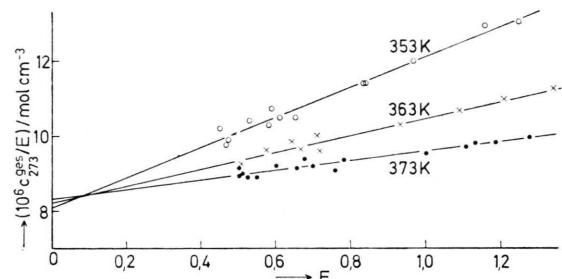
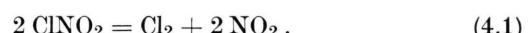


Abb. 2. Zusammenhang zwischen Extinktion E und auf 273 K umgerechneter NO_2 -Gesamtkonzentration c_{273}^{ges} bei $\nu = 25000 \text{ cm}^{-1}$.

4. ClNO_2 -Zerfall in $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{Cl}$

4.1. Experimentelle Befunde

Die Kinetik des thermischen Zerfalls von ClNO_2 wurde in $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{Cl}$ bei Temperaturen zwischen 353 K und 373 K im Konzentrationsbereich von $4 \cdot 10^{-6}$ bis $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ untersucht. Unter diesen Bedingungen zerfällt ClNO_2 unvollständig (s. Kap. 4.3.) nach der Bruttoreaktion



Nebenprodukt der Reaktion ist ClNO , das zwar nur in geringer Menge gemäß



entsteht (ca. 4% bezogen auf die ClNO_2 -Anfangskonzentration bei $[\text{ClNO}_2]_0 = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ und 373 K), das aber dennoch ab etwa 50% Umsatz den Reaktionsablauf merklich beeinflusst (s. Kap. 4.2.2 und Tabelle 1).

Die Reaktionsabläufe wurden photometrisch verfolgt durch Messung der Extinktion des entstehenden NO_2 in Abhängigkeit von der Zeit bei 25000 bzw. 19500 cm^{-1} (s. Kap. 3). Ein geringer Beitrag von Cl_2 zur Extinktion bei 25000 cm^{-1} wurde bei der Auswertung berücksichtigt; ClNO lieferte einen merklichen Beitrag nur, wenn es von

vornherein zugesetzt wurde. Der Nachweis von ClNO erfolgte IR-photometrisch. Dazu wurden Proben bei verschiedenen Umsatzgraden abgeschrekt, die Produkte in der Tieftemperaturkolonne destillativ vom Lösungsmittel abgetrennt und die Spektren der gasförmigen Produkte mittels der in [17] beschriebenen Küvette aufgenommen.

4.2. Geschwindigkeitsgleichungen und Mechanismus

Aus den Anfangskonzentrationen von ClNO_2 und NO_2 und den photometrisch bestimmten NO_2 -Konzentrationen lässt sich für beliebige Umsatzgrade einer Reaktion nur die Summe der ClNO_2 - und ClNO -Konzentrationen ermitteln:

$$\begin{aligned} c &= [\text{ClNO}] + [\text{ClNO}_2] \\ &= [\text{ClNO}_2]_0 - ([\text{NO}_2]_{\text{ges}} - [\text{NO}_2]_0^{\text{ges}}) \quad (4.3) \\ &= [\text{ClNO}_2]_0 - x. \end{aligned}$$

x gibt die Zunahme der NO_2 -Gesamtkonzentration an. Der zeitliche Verlauf von $1/c$ ist in Abb. 3 dargestellt. Die Meßwerte sind markiert, die ausgezogenen Kurven sind nach dem in Kap. 4.2.2 beschriebenen Modell berechnet. Die Kurven sind insgesamt wenig gekrümmmt, d.h. die dem Anstieg

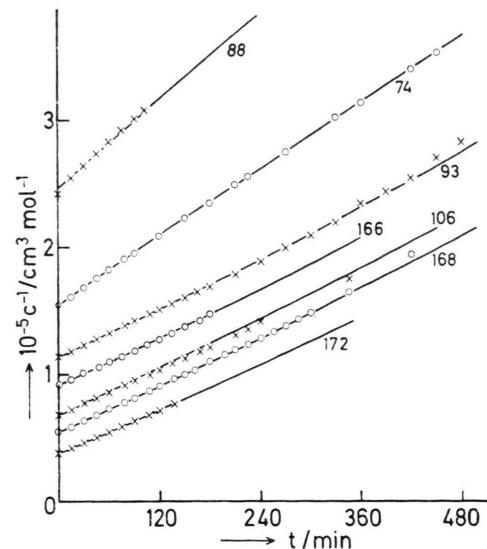


Abb. 3. Abhängigkeit der reziproken Konzentration ($[\text{ClNO}_2] + [\text{ClNO}]$) von der Zeit. Kreuze und Kreise sind Meßpunkte, die ausgezogenen Kurven sind berechnet.

Nr.	$[\text{ClNO}_2]_0$	$[\text{NO}_2]_{\text{ges}}^{\text{ges}}$	Nr.	$[\text{ClNO}_2]_0$	$[\text{NO}_2]_{\text{ges}}^{\text{ges}}$
74	6,49	—	166	10,98	7,66
88	4,13	—	168	18,62	—
93	8,79	8,42	172	26,66	—
106	14,64	3,95			

Konzentrationen in $10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$; $T = 373 \text{ K}$.

entsprechende Konstante 2. Ordnung $k_{\text{II}} = d(1/c)/dt$ ändert sich für den Einzelversuch mit dem Umsatzgrad wenig. k_{II} nimmt jedoch bei den ohne NO_2 -Zusatz durchgeführten Versuchen mit abnehmender ClNO_2 -Anfangskonzentration zu.

4.2.1. Geschwindigkeitsgleichung und Mechanismus für den Reaktionsanfang

$k_{\text{II},0}$ -Werte für den Reaktionsanfang wurden für Umsatzgrade $\leq 15\%$, für die $[\text{ClNO}] \ll [\text{ClNO}_2]$, d.h. $c = [\text{ClNO}_2]$ gilt, aus etwa 20 Meßwertepaaren pro Versuch nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt. Abbildung 4 zeigt, daß $k_{\text{II},0}$ für Versuche ohne NO_2 -Zusatz linear von $1/c_0$ abhängt,

$$-\left(\frac{dc}{dt}\right)_0 \frac{1}{c_0^2} = k_{\text{II},0} = n + \frac{m}{c_0}, \quad (4.4)$$

und daß von vornherein zugesetztes NO_2 den Zerfall langsamer macht. Zusatz von Cl_2 beeinflußt die Reaktionsgeschwindigkeit nicht. n - und m -Werte für die drei Meßtemperaturen wurden aus Achsenabschnitten und Anstiegen der Geraden über eine Fehlerminimierung erhalten.

Die empirische Geschwindigkeitsgleichung

$$-(dc/dt)_0 = m c_0 + n c_0^2 \quad (4.4a)$$

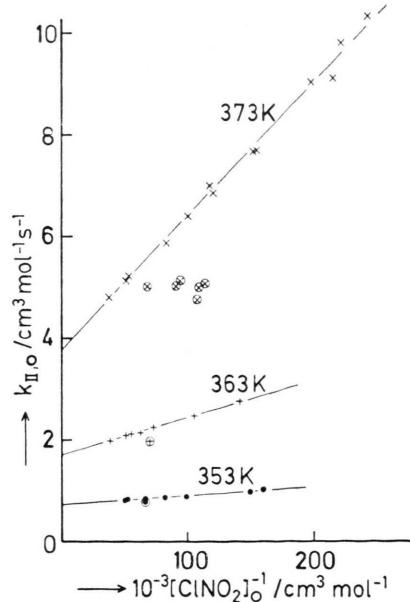
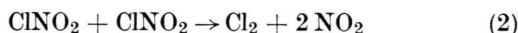


Abb. 4. Abhängigkeit der für den Reaktionsanfang gefundenen Konstante $k_{\text{II},0}$ von der reziproken Anfangskonzentration $[\text{ClNO}_2]_0$. Kreise um die Meßpunkte bezeichnen Versuche mit NO_2 -Zusatz: $10^6 [\text{NO}_2]_0 / \text{mol cm}^{-3} = 4$ bis 14,9 bei 373 K , = 5 bei 363 K , = 9,6 bei 353 K .

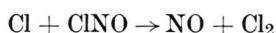
deutet darauf hin, daß parallel zu dem unimolekularen Schritt (1) eine bimolekulare Reaktion



abläuft. Für die über (1) gebildeten Cl-Atome wird angenommen, daß sie in Lösung konkurrierend über die diffusionskontrollierten Reaktionen (3) und (−1)



weiterreagieren. Für die Radikalrekombinationsreaktion (−1) ist keine und für (3) eine gleich kleine Aktivierungsenergie wie für



mit $E/\text{kJ mol}^{-1} \approx 4$ [18] zu erwarten. Demnach sollte für Schritt (−1) jede und für (3) fast jede Begegnung zum Erfolg führen. Aus den Schritten (1), (2), (−1) und (3) resultiert — Quasistationarität für die Cl-Atome vorausgesetzt — die Geschwindigkeitsgleichung

$$-\frac{dc}{dt} \cdot \frac{1}{c^2} = k_{\text{II}} \\ = k_2 + \frac{2k_1}{(k_{-1}/k_3) \cdot [\text{NO}_2] + [\text{ClNO}_2]} \cdot \quad (4.5)$$

Mit $m = 2k_1$ und $n = k_2$ stimmt Gl. (4.5) mit (4.4) für den unmittelbaren Reaktionsanfang der Versuche ohne NO_2 -Zusatz — $[\text{NO}_2]k_{-1}/k_3 = 0$ — überein. Anpassungsrechnungen, für die auch die Versuche mit NO_2 -Zusatz herangezogen wurden, ergeben $k_{-1}/k_3 = 1,5 \pm 0,3$. Die aus den Anfangsgeschwindigkeiten ermittelten Werte für k_1 , k_2 und k_{-1}/k_3 und die aus der Temperaturabhängigkeit von k_1 und k_2 (Abb. 5) erhaltenen Parameter der

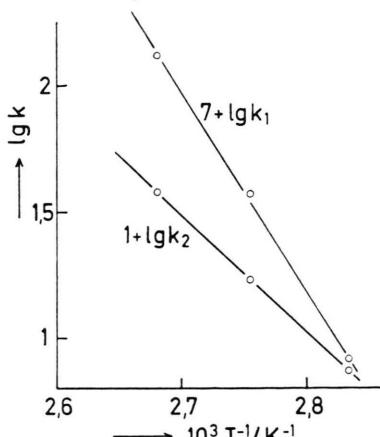


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit von k_1/s^{-1} und $k_2/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.

einfachen Arrheniusgleichung sind in Tab. 3 angeführt.

Nach Gl. (4.5) für verschiedene Anfangskonzentrationen berechnete k_{II} -Werte ändern sich nur wenig mit dem Umsatzgrad: Für 10%, 20%, 100% Umsatz erhält man mit

$$[\text{ClNO}_2]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}, \\ k_{\text{II}}/k_{\text{II},0} = 0,99; 0,98; 0,97;$$

mit

$$[\text{ClNO}_2]_0 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}, \\ k_{\text{II}}/k_{\text{II},0} = 0,97; 0,95; 0,84.$$

Für Versuche mit NO_2 -Zusatz liegen die Änderungen unter 3%. Das mehr oder weniger starke Abfallen der nach dem Modell berechneten 2. Ordnungskonstante steht im Widerspruch zu der in einigen Fällen beobachteten, bei Umsatzgraden über 50% einsetzenden Zunahme von k_{II} , die bei den Versuchen mit NO_2 -Zusatz besonders ausgeprägt ist.

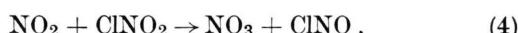
4.2.2. Erweiterter Mechanismus; Reaktion über die Zeit

Die aus den Schritten (1), (−1), (2) und (3) abgeleitete Geschwindigkeitsgleichung (4.5) beschreibt die Zerfallsversuche bis zu Umsatzgraden von etwa 50% recht gut. Eine Beschreibung des gesamten Reaktionsablaufs erfordert zusätzliche Schritte, und zwar müssen zumindest a) die ClNO -Bildung, b) der Einfluß von ClNO auf die Kinetik des Zerfalls und c) die Unvollständigkeit der Reaktion (ca. 90% Umsatz bei $[\text{ClNO}_2]_0 = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ und 373 K) berücksichtigt werden.

An der Gasreaktion wurde die ClNO -Bildung bei 373 K und 413 K IR-photometrisch mit Hilfe der in [17] beschriebenen Küvette gemessen [20]. Die experimentell erhaltene Geschwindigkeitsgleichung

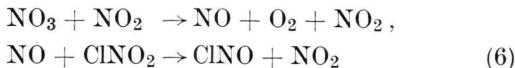
$$d[\text{ClNO}]/dt = k_{\text{exp}}[\text{NO}_2][\text{ClNO}_2],$$

$k_{\text{exp}}/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = (1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-1}$ bei 373 K und $2,5 \pm 0,4$ bei 413 K, deutet darauf hin, daß eine der Reaktionen



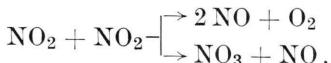
— oder beide — für die ClNO -Bildung geschwindigkeitsbestimmend ist. Gleichzeitig entstandene Zwischenstoffe NO_3 und NO reagieren mit NO_2 und

ClNO_2 über bekannte Schritte

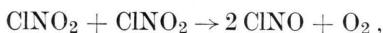


schnell weiter, so daß die Folgen (4), (5), (6) und (4*), (6) kinetisch nicht unterscheidbar sind und beide zur Bruttoreaktion (4.2) führen.

Andere ClNO -bildende Reaktionswege sollten unter den angewendeten Bedingungen keine Rolle spielen. So sind die Schritte

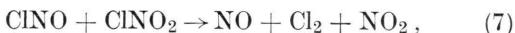


die, gefolgt von (5) und (6), ClNO ergeben, wesentlich zu langsam [19]. ClNO -Bildung ohne Beteiligung von NO_2 , beispielsweise gemäß



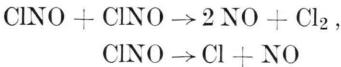
ist nach [20] unbedeutend. Da für die hier betrachteten, zur ClNO -Bildung führenden bimolekularen Reaktionen bei der Übertragung von der Gasphase in eine unpolare inerte Lösungsphase keine Änderung in der Kinetik und keine wesentliche Änderung in den Geschwindigkeitskonstanten zu erwarten sind [31], sollte die Nebenproduktbildung ausschließlich über die Folgen (4), (5), (6) bzw. (4*), (6) gleichermaßen für die Gas- und die Lösungsreaktion erfolgen.

Die Einwirkung von ClNO auf den Zerfall von ClNO_2 erfolgt quasi katalytisch über Schritt (7),



der erstmals von [5] nach einer Untersuchung des durch NO_2 katalysierten ClNO -Zerfalls postuliert wurde. Die Folge (7), (6) führt nämlich zum Verbrauch von zwei Molekülen ClNO_2 bei gleichzeitiger Rückbildung von ClNO , d.h. zur Bruttoreaktion (4.1). Die an der Lösungsreaktion beobachtete, bei NO_2 -Zusatz besonders ausgeprägte Zunahme der gemessenen k_{12} -Werte gegenüber den nach (4.5) berechneten — einer Belebung des ClNO_2 -Zerfalls entsprechend — lässt sich durch die Bildung des Nebenproduktes ClNO und dessen quasi katalytische Einwirkung auf die Reaktion zwangsläufig deuten.

Der Eigenzerfall von ClNO über die bekannten Schritte



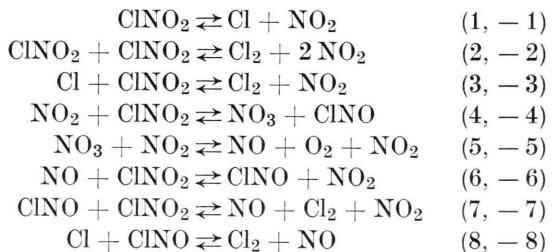
ist nach Messungen an der Gasreaktion [21] bei 373 K vernachlässigbar klein gegen den ClNO_2 -Zerfall. Die mit (–1) und (3) konkurrierende diffusionskontrollierte Reaktion



führt mit der Folgereaktion (6) zur Bruttoreaktion



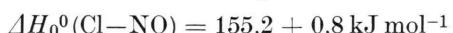
Mit der zusätzlichen Bedingung, daß für alle Reaktionen wegen der unvollständig verlaufenden Bruttoreaktion auch die Rückreaktionen gefordert werden müssen, ergibt sich hieraus der vervollständigte Mechanismus:



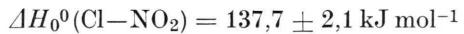
Zur Ableitung der Geschwindigkeitsgleichungen wurden folgende Vereinfachungen angenommen:

- Für die Radikale Cl , NO und NO_3 gelte die Quasistationaritätsbedingung ($d[\text{Cl}]/dt = d[\text{NO}]/dt = d[\text{NO}_3]/dt = 0$).
- Das Gleichgewicht (6, –6) sei über den ganzen Reaktionsverlauf eingestellt.
- Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_{-1}/k_3 und k_{-1}/k_8 sei ungefähr gleich.

Bedingung b) bedeutet, daß mit „endlichen“ Konzentrationen an NO_2 , ClNO_2 und ClNO über die bekannten, vergleichsweise schnellen Reaktionen (6) und (–6) die NO -Konzentration eingestellt ist. Bedingung c) braucht — ohne Einschränkung der Anwendbarkeit der Geschwindigkeitsgleichungen — nur annähernd erfüllt zu sein. Für die Aktivierungsenergie der Gasreaktion (8) ist ein ähnlich kleiner Wert wie für (3) zu erwarten, da die kritischen Dissoziationsenergien



und



annähernd gleich groß sind. In die Gleichung geht nur das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der in der Lösungsphase diffusionskontrollierten Schritte (–1), (3), (8) ein.

Unter Berücksichtigung der angeführten Vereinfachungen führt das erweiterte Reaktionsschema zu den Geschwindigkeitsgleichungen

$$\frac{d(1/c)}{dt} = k_{II} = \frac{1 - K_{\text{ClNO}_2} \cdot z}{(1+y)^2} \cdot \left(k_2 + 2k_7 y + \frac{2k_1}{\frac{k_{-1}}{k_3} \frac{[\text{NO}_2]}{1+y} + [\text{ClNO}_2]} \right) \quad (4.7)$$

und

$$\frac{d[\text{ClNO}]}{dt} = \frac{2k_4[\text{NO}_2][\text{ClNO}_2]}{1 + \frac{k_{-4}}{k_5} \frac{[\text{ClNO}]}{[\text{NO}_2]}} (1 - K_{\text{ClNO}} u). \quad (4.8)$$

Die Abkürzungen bedeuten

$$y = \frac{[\text{ClNO}]}{[\text{ClNO}_2]} ; \quad z = \frac{[\text{NO}_2]^2[\text{Cl}_2]}{[\text{ClNO}_2]^2} ;$$

$$u = \frac{[\text{ClNO}]^2[\text{O}_2]}{[\text{ClNO}_2]^2}.$$

K_{ClNO_2} und K_{ClNO} sind die Gleichgewichtskonstanten für die Bruttoreaktionen



Für Versuche ohne ClNO-Zusatz vereinfacht sich Gl. (4.8) zu

$$\frac{d[\text{ClNO}]}{dt} = 2k_4[\text{NO}_2][\text{ClNO}_2](1 - K_{\text{ClNO}} u), \quad (4.8 \text{a})$$

da $[\text{ClNO}] \ll [\text{NO}_2]$ über den gesamten Reaktionsablauf gilt und die für die Gasphase für $T \leq 373 \text{ K}$ bestehende Ungleichung $k_{-4}/k_5 < 1$ [22, 23] auch für die Lösungsreaktion zu erwarten ist.

Von den in das Differentialgleichungssystem eingehenden Parametern wurden die Geschwindigkeitskonstanten k_1 , k_2 und k_{-1}/k_3 aus den Anfangsbedingungen, die Konstanten K_{NO_2} , K_{ClNO_2} und K_{ClNO} aus Gleichgewichtskonzentrationen (s. Kap. 3 und 4.3) ermittelt. Von den verbleibenden beiden Parametern ist k_7 durch Messung des ClNO_2 -Zerfalls mit ClNO-Zusatz direkt bestimmbar. Vernachlässigt man bei diesen Versuchen die vergleichsweise sehr langsamten Reaktionen (−2), (−3), (4), (−7) und (−8), so erhält man mit den angeführten Vereinfachungen a) und c) aus (1), (−1), (2), (3), (6), (−6), (7) und (8) die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{d \ln [\text{ClNO}_2]}{dt} = -k_I - 2k_7[\text{ClNO}] \quad (4.9)$$

mit

$$k_I = k_2[\text{ClNO}_2] + \frac{2k_1}{1 + \frac{k_{-1}}{k_3} \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{ClNO}_2] + [\text{ClNO}]}} [\text{NO}_2],$$

deren Integration wegen $[\text{ClNO}] = [\text{ClNO}]_0$ (über (7) und (8) verbrauchtes ClNO wird über (6) schnell zurückgebildet) zu

$$\ln \frac{c}{c_0} + \int_0^t k_I dt = -2k_7[\text{ClNO}]_0 t \quad (4.9 \text{a})$$

führt. Mit den bekannten Werten für k_1 , k_2 und k_{-1}/k_3 läßt sich das Integral numerisch auswerten. In Abb. 6 ist für einen bei 373 K durchgeföhrten Versuch die linke Seite von (4.9a) gegen die Zeit t aufgetragen. Aus dem Anstieg der Geraden wurde $k_7 = 10,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ermittelt. Die Halbwerts-

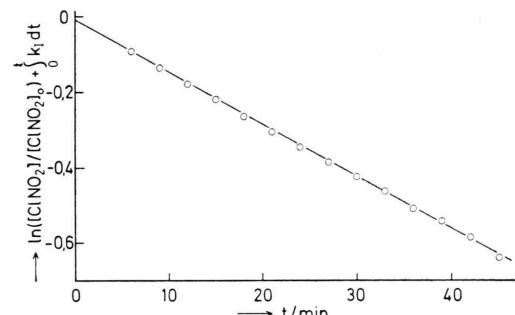


Abb. 6. Diagramm zur Bestimmung von k_7 aus der Reaktion $\text{ClNO}_2 + \text{ClNO}$. $[\text{ClNO}_2]_0 = 11,37 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$, $[\text{ClNO}]_0 = 10,69 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$. $T = 373 \text{ K}$.

zeit lag bei ca. 40 min, während sie für einen Versuch ohne ClNO-Zusatz ca. 240 min betrug. Über eine ausführliche Untersuchung des durch ClNO katalysierten ClNO_2 -Zerfalls in $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{Cl}$ wird in [24] berichtet.

Der einzige freie Parameter, k_4 , wurde so gewählt (Tab. 3), daß aus den Meßwerten erhaltene und aus dem Gleichungssystem (4.7) und (4.8) numerisch berechnete $1/c$ -Werte bestmöglich übereinstimmen. Abbildung 3 zeigt gemessene und berechnete $1/c \cdot t$ -Verläufe. In Tab. 1 ist für einen Versuch angegeben, wie sich die Zerfallsanteile über die Wege (1), (2) und (7) im Laufe der Reaktion ändern. Außerdem sind die Rückreaktionsanteile angegeben. Typisch ist, daß die Bedeutung von (7), besonders merklich ab ca. 50% Umsatz, gegenüber (1) und (2) zunimmt.

Tabelle 1.

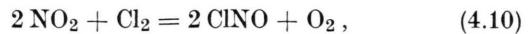
Umsatzgrad [%]	Zerfallsanteil [%] über Schritt			Anteil der Rückreaktion [%]
	1	2	7	
0	26,5	73,5	0	0
50	22,2	68,5	9,3	0,75
64	19,7	59,1	21,2	2,7
72	17,2	49,7	33,1	7,2

$[\text{ClNO}_2]_0 = 18,62 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$; $[\text{NO}_2]_0 = 0$.
 $T = 373 \text{ K}$.

4.3. Gleichgewichte

Zur Bestimmung der Gleichgewichte in der Lösungsphase wurden einige Versuche bei 373 K und bei 363 K bis zum Ende der Reaktion, das nach 2 bzw. 7 Tagen erreicht war, verfolgt. In der Lösungsphase lassen sich die ClNO - und ClNO_2 -

Konzentrationen nicht einzeln, sondern nur als Summe bestimmen. Um trotzdem eine brauchbare Abschätzung der Gleichgewichtskonstante zu erhalten, wurde die Annahme gemacht, daß sich die Gleichgewichtskonstante der Bruttoreaktion



die gleich $K_{\text{ClNO}_2}/K_{\text{ClNO}}$ ist, bei der Übertragung aus der Gasphase in die Lösungsphase nicht ändert. Das erscheint sinnvoll, da die Bruttoreaktion (4.10) ohne Molzahländerung abläuft und die Ausgangsstoffe und Produkte einander ähnlich sind. In Tab. 2 sind die Anfangskonzentrationen und die aus den NO_2 -Endkonzentrationen bestimmten Gleichgewichtskonzentrationen zusammengestellt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Mittelwerte $\overline{K_{\text{ClNO}_2}}$ erhält man die in Tab. 3 angeführten Reaktionsenthalpie- und -entropiedaten.

Tabelle 2.

T [K]	Anfangskonzentrationen			Gleichgewichtskonzentrationen			[Cl ₂]	$K_{\text{ClNO}_2}/$ $10^3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
	$[\text{ClNO}_2]_0$	$[\text{NO}_2]_0^{\text{ges}}$	$[\text{Cl}_2]_0$	$[\text{ClNO}_2]$	$[\text{ClNO}]$	$[\text{NO}_2]$		
373	—	15,21	14,65	1,68	0,67	10,67	13,47	1,84
373	18,62	—	—	1,53	0,65	12,94	8,22	1,70
373	—	15,15	13,50	1,72	0,65	10,49	12,31	2,18
373	6,49	—	—	0,40	0,26	5,23	2,90	2,02
373	—	8,52	6,99	0,71	0,38	6,44	6,38	1,90
373	10,55	5,65	—	1,05	0,49	11,52	4,32	1,80
363	15,97	—	—	1,44	0,49	10,18	7,02	2,85
363	25,99	—	—	2,64	0,73	14,64	11,31	2,88
363	—	15,40	14,84	1,89	0,58	9,54	13,60	2,89

Alle Konzentrationen in $10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$.

Tabelle 3. Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten zur Beschreibung des ClNO_2 -Zerfalls in $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{Cl}$.

	353 K	363 K	373 K	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	$\lg A^*$
$k_1/10^{-7} \text{ s}^{-1}$	$8,20 \pm 0,35$	$37,2 \pm 0,6$	132 ± 3	$152,3 \pm 5,4$	$16,47 \pm 0,78$
$k_2/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$0,742 \pm 0,008$	$1,702 \pm 0,010$	$3,76 \pm 0,08$	$88,7 \pm 0,8$	$12,99 \pm 0,02$
k_{-1}/k_3	$1,5 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,3$		
$k_4/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$			$0,17$		
$k_7/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$			$11,2$	$79,5$	$12,17$
$k_{-2}/10^3 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$		$4,9$	$7,1$	$42,3$	$9,77$
$k_{-3}/10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$		$7,1$	$16,7$	$105,9$	$13,04$
$K_{\text{NO}_2}/10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$	$2,92 \pm 0,25$	$5,59 \pm 0,47$	$9,56 \pm 0,62$	$65,3$	$97,8$
$K_{\text{ClNO}_2}/10^3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$		$2,87$	$1,90$	$-46,4$	$-61,8$
$K_{\text{ClNO}}/10^7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$		$3,6$	$1,7$	$-83,7$	$-85,7$
$\Delta H_c^{363}/\text{kJ mol}^{-1}$					
$\Delta S_c^{363}/\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$					

In den Werten für k_{-2} , k_{-3} , K_{ClNO_2} , K_{ClNO} steckt die Annahme, daß die Gleichgewichtskonstante von (4.10) in Lösungs- und Gasphase gleich ist. Standardzustand ist 1 mol cm^{-3} .

* Die Einheiten von A sind die gleichen wie die der zugehörigen k -Werte.

5. Diskussion

5.1. Vergleich mit anderen Messungen

Schumacher und Sprenger [1], die die Gasreaktion erstmals ausführlich untersuchten, fanden, daß ClNO_2 bei $p \leq 10 \text{ atm}$, $373 \text{ K} < T < 423 \text{ K}$, nach 1. Ordnung zerfällt, daß die für den Einzelversuch ermittelte 1. Ordnungskonstante mit steigender ClNO_2 -Anfangskonzentration zunimmt und daß zugesetzte Fremdgase, besonders ausgeprägt NO_2 , die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen. Schumacher und Sprenger deuten ihre Meßergebnisse mit einem Schema aus zwei Elementarschritten: dem noch bis 10 atm druckabhängigen unimolekularen Schritt (1) und dem schnellen Schritt (3). Cordes und Johnston [2], die für Versuche ohne Fremdgaszusätze mit $p_{\text{ClNO}_2} \leq 12 \text{ Torr}$, $453 \text{ K} < T < 521 \text{ K}$, die Geschwindigkeitsgleichung

$$-d \ln [\text{ClNO}_2]/dt = k_{\text{I}} = k_{\text{II, exp}} \cdot [\text{ClNO}_2]_0$$

mit

$$k_{\text{II, exp}}/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = (5,8 \pm 0,4) \cdot 10^{16} \cdot \exp[-(115060 \pm 420)/(8,314 T)]$$

erhielten, identifizieren $k_{\text{II, exp}}/2$ nach dem Schema von Schumacher und Sprenger mit der 2. Ordnungskonstante für den Niederdruckbereich k_{1, ClNO_2} .

Daß auch die von Schumacher und Sprenger ermittelten k_{I} -Werte bis zu Drücken $< 300 \text{ Torr}$ linear von $[\text{ClNO}_2]_0$ abhängen, zeigt Abbildung 7. Daraus resultiert

$$k_{\text{II}}/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 4,2 \cdot 10^{16} \cdot \exp[-115480/(8,314 T)].$$

Die endlichen Achsenabschnitte $k_{\text{I, a}}$ deuten ähnlich wie beim ClNO -Zerfall [21] auf heterogene Zerfallsanteile hin; neuere Messungen des ClNO_2 -Zerfalls [20], für die ein Reaktionskolben aus Quarzglas verwendet wurde, ergaben bei 373 K einen gegenüber den Messungen von Schumacher und Sprenger etwa zehnmal kleineren $k_{\text{I, a}}$ -Wert bei etwa gleichem k_{II} .

Aus der beobachteten Aktivierungsenergie berechneten Cordes und Johnston [2] die kritische Dissoziationsenergie nach der Theorie von Rice, Ramsperger und Kassel zu $\Delta H_0^0 = 123,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dieser Wert ist deutlich kleiner als der aus neueren thermodynamischen Daten [25, 26, 27] resultierende Wert $\Delta H_0^0 = 137,7 \pm 2,1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die experimentell gefundene Aktivierungsenergie läßt sich jedoch

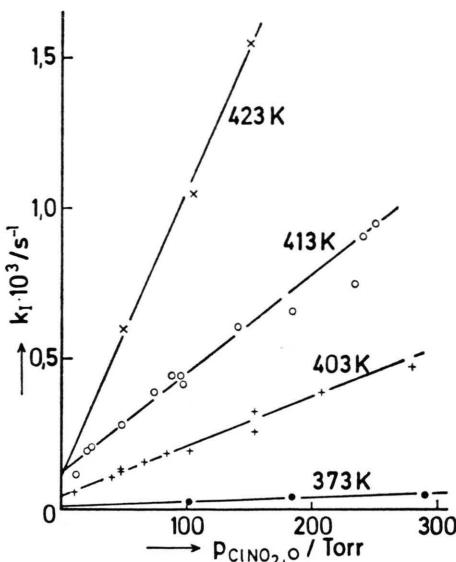


Abb. 7. Konstante 1. Ordnung k_{I} des ClNO_2 -Zerfalls in der Gasphase [1] als Funktion des Anfangsdrucks $p_{\text{ClNO}_2, 0}$.

zwanglos deuten, wenn man den für die Lösungsreaktion nachgewiesenen bimolekularen Schritt (2) auch für die Gasreaktion berücksichtigt. Für den Niederdruckbereich von (1) resultiert dann die Geschwindigkeitsgleichung

$$-\frac{d \ln [\text{ClNO}_2]}{dt} = k_{\text{I}} = \sum_{M_i} 2 k_{1, M_i} [M_i] + (k_2 + 2 k_{1, \text{ClNO}_2}) [\text{ClNO}_2]_0 - (2 k_{1, \text{ClNO}_2} + k_2 - 2 k_{1, \text{NO}_2} - k_{1, \text{Cl}_2}) x. \quad (5.1)$$

Es bedeuten

$[M_i]$ = Konzentration der Fremdgaskomponente M_i ,

k_{1, M_i} = 2. Ordnungskonstante von (1) mit M_i als Stoßpartner,

$[\text{ClNO}_2]_0 - x$ = ClNO_2 -Konzentration zur Zeit t .

Für den Einzelversuch bleibt k_{I} dann annähernd konstant, wenn der Beitrag des letzten Gliedes von (5.1) klein ist und bei höheren Umsatzgraden durch den katalytischen NO_2 -Einfluß über Schritt (4) und (7) teilweise kompensiert wird. Diese Bedingung scheint über weite Bereiche gut erfüllt zu sein. Für Versuche ohne Fremdgaszugabe erhält man für den Reaktionsanfang $k_{\text{II, exp}} = k_2 + 2 k_{1, \text{ClNO}_2}$. In Anlehnung an die für die Lösungsreaktion gefundenen Werte wurde

$$k_2/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 8 \cdot 10^{12} \cdot \exp[-89960/(8,314 T)]$$

so gewählt, daß die aus der Temperaturabhängigkeit der Differenz $k_{\text{II, exp}} - k_2$ resultierende Aktivierungsenergie $E_1 = 131,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ verträglich ist mit dem Erwartungswert für die scheinbare Aktivierungsenergie des Niederdruckbereichs von (1), die sich nach der Theorie [28] aus ΔH_0^0 und der effektiven Oszillatorenzahl $s_{\text{eff}} = \partial \ln Q_{\text{vib}} / \partial (1/T)$ von ClNO₂ [29] für den Grenzfall schlechter Energieübertragung abschätzen läßt zu

$$E_1 = \Delta H_0^0 + s_{\text{eff}} RT + \frac{1}{2} RT \\ \approx 134 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(für mittlere Reaktionstemperaturen von 400 K [1] und 480 K [2]). Mit k_2 und $k_1/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 1,6 \cdot 10^{18} \cdot \exp[-131800/(8,314 T)]$ berechnete Werte sind in Tab. 4 den gemessenen k_{II} -Werten [1, 2] gegenübergestellt. Eine genauere Angabe der

Tabelle 4. Aufteilung der von [1] bei 373 bis 423 K und von [2] bei 453 bis 521 K gefundenen Konstanten 2. Ordnung $k_{\text{II, exp}}$ des ClNO₂-Zerfalls in der Gasphase auf k_1 und k_2 (k in $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

T [K]	$k_{\text{II, exp}}$	k_2	$k_2 + 2k_1$ $= k_{\text{II, ber}}$	$k_{\text{II, ber}}/k_{\text{II, exp}}$
373	3,1	2,0	3,12	1,01
403	40,9	17,5	43,9	1,07
413	91,3	33,5	102	1,11
423	242	62,2	232	0,96
453	3310	340	2370	0,72
476	13000	1070	12100	0,93
500	62300	3200	57600	0,92
521	168000	7600	202700	1,21

Arrhenius-Parameter für die Schritte (1) und (2) ist nur über eine Neuuntersuchung der Gasreaktion erreichbar; wesentliche Abweichungen sind nicht zu erwarten.

Nach [9] zerfällt ClNO₂ in polymerem Trifluorchloräthylenöl zwischen 400 und 414 K nach 1. Ordnung, unabhängig vom Umsatzgrad und von der Anfangskonzentration, scheinbar in Übereinstimmung mit dem von Schumacher und Sprenger angegebenen Mechanismus. Benutzt man k_2 -Werte, wie sie für C₇F₁₅Cl als Lösungsmittel ermittelt wurden, so ergeben sich für den von [9] verwendeten Konzentrations- und Temperaturbereich vernachlässigbar geringe Zerfallsanteile über Schritt (2) (1–4%). Anders als für den Niederdruckbereich der Gasreaktion ($\sum k_{-1,i}[\text{NO}_2][M_i]/(k_3[\text{ClNO}_2]) \ll 1$) ist für die Lösungsreaktion jedoch $k_{-1}/k_3 \approx 1$ zu er-

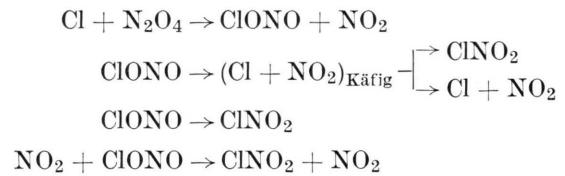
warten (s. Kap. 4.2.1), und auch bei Vernachlässigung von (2) sollte die 1. Ordnungskonstante $k_1 = 2k_1/(1 + k_{-1}[\text{NO}_2]/(k_3[\text{ClNO}_2]))$ mit zunehmendem Umsatz abnehmen; es sei denn, die über (1) entstehenden Cl-Atome reagierten bevorzugt mit dem Lösungsmittel oder mit einer im Lösungsmittel vorhandenen Verunreinigung.

Der Unterschied zwischen der Aktivierungsenergie von (1) in C₇F₁₅Cl und ΔH_0^0 (nach der Slaterschen Theorie als Aktivierungsenergie für den Hochdruckbereich zu erwarten) beträgt 14,6 kJ mol⁻¹ und hat die Größe einer Diffusionsenergie. Nach einer Modellvorstellung ist eine Energie dieser Größe notwendig, um die im Lösungsmittelkäfig eingeschlossenen, zur Rekombination neigenden Radikale voneinander zu trennen.

1. Ordnungskonstanten für den Hochdruckbereich (ca. 300 atm) [8] sind 3,8 (bei 378 K) bzw. 1,5 (bei 398 K) mal größer als mit der Arrhenius-Gleichung extrapolierte $2k_1$ -Werte in C₇F₁₅Cl. Da die Reaktionsläufe [8] wegen der langen Aufheizzeit erst ab hohen Umsatzgraden, ca. 50%, verfolgt wurden, ist es wegen der dann mit (3) konkurrierenden Reaktion (–1) fraglich, ob $k_1 = 2k_1$ gesetzt werden kann. Bei Berücksichtigung von (–1) müßte $k_{1,\text{Gas}}/k_{1,\text{C}_7\text{F}_{15}\text{Cl}}$ größer als angegeben ausfallen. Die Abnahme von k_1 beim Übergang zu sehr hohen Drücken (Lösung) steht im Einklang mit dem Lösungsmittelkäfig-Modell.

5.2. Zusätzliche Reaktionsmöglichkeiten

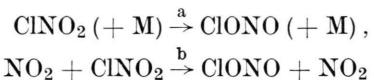
Die Konzentrations-Zeit-Profile für den ClNO₂-Zerfall in C₇F₁₅Cl wurden auf der Grundlage des in Kapitel 4.2.2 angeführten Mechanismus berechnet. Die zusätzliche Berücksichtigung der Folge



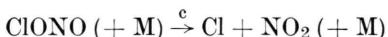
ergab nur vernachlässigbar geringe Änderungen in den *c-t*-Verläufen. Für die Rechnung wurde angenommen, daß die Cl-Atome mit N₂O₄ diffusionskontrolliert unter Bildung des neuerdings bekannten ClONO [17] reagieren, das, thermisch instabiler als ClNO₂ ($\Delta H_{298}^0(\text{Cl-ONO})/\text{kJ mol}^{-1} \approx 98$ bis 99 [30]; $\Delta H_{298}^0(\text{Cl-NO}_2)/\text{kJ mol}^{-1} = 142$), bevorzugt und schnell zu letzterem weiterreagiert. Der Grund für den geringen Beitrag über diese Folge ist darin

zu sehen, daß unter den angewendeten Bedingungen die N₂O₄-Konzentrationen gegenüber denen von NO₂ vergleichsweise klein sind.

Ob und in welchem Umfang ClONO bei der Gasreaktion in den Mechanismus eingreift, ist offen; denkbar sind beispielsweise die Isomerisierungsreaktionen



denen die vergleichsweise schnelle Dissoziation



folgt. Die ungewöhnlich hohe Effektivität von NO₂ als Stoßpartner für den Niederdruckbereich von (1) [3, 5] ließe sich auch über die Folge b, c zwanglos deuten.

Frau H. Alberti danken wir für die Durchsicht des Manuskripts und für die Anfertigung der Zeichnungen und Tabellen. Herrn Dr. J. Witzke danken wir für die Herstellung einer Probenmenge C₇F₁₅Cl, Herrn H. D. von Zerssen für die Überlassung des ClNO₂-Rohprodukts. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sagen wir Dank für die zur Durchführung der Arbeit gewährte Sachbeihilfe.

- [1] H. J. Schumacher u. G. Sprenger, Z. physik. Chem. B **12**, 115 (1931).
- [2] H. F. Cordes u. H. S. Johnston, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4264 (1954).
- [3] M. Volpe u. H. S. Johnston, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3903, 3910 (1956).
- [4] G. Casaleotto u. H. S. Johnston, zitiert in [8].
- [5] P. G. Ashmore u. M. G. Burnett, Trans. Faraday Soc. **58**, 1801 (1962).
- [6] A. S. Dohner u. D. J. Wilson, J. Chem. Phys. **35**, 1510 (1961).
- [7] H. Hiraoka u. R. Hardwick, J. Chem. Phys. **36**, 2164 (1962).
- [8] M. L. Dutton, D. L. Bunker u. H. Harris, J. Phys. Chem. **76**, 2614 (1972).
- [9] D. Beggs, C. Block u. D. J. Wilson, J. Phys. Chem. **68**, 1494 (1964).
- [10] H.-D. Knauth, Dissertation, Kiel 1970.
- [11] R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 4259 (1952).
- [12] J. Witzke, Dissertation, Kiel 1970.
- [13] H. Lux, Anorganisch-chemische Experimentierkunst, J. A. Barth-Verlag, Leipzig 1959.
- [14] H.-D. Knauth, H. Martin u. W. Stockmann, Z. Naturforsch. **29a**, 200 (1974).
- [15] J. Ville, Mem. Poudres **37**, 343 (1955).
- [16] H. Martin u. R. Gareis, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60**, 959 (1956).
- [17] B. Janowski, H.-D. Knauth u. H. Martin, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **81**, 1262 (1977).
- [18] W. G. Burns u. F. S. Dainton, Trans. Faraday Soc. **48**, 52 (1952).
- [19] P. G. Ashmore u. M. G. Burnett, Trans. Faraday Soc. **58**, 253 (1962).
- [20] K. N. Jahn, Diplomarbeit, Kiel 1973.
- [21] P. G. Ashmore u. M. S. Spencer, Trans. Faraday Soc. **55**, 1868 (1959).
- [22] G. Schott u. N. Davidson, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1841 (1958).
- [23] H. S. Johnston u. F. Leighton, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3612 (1953).
- [24] H.-D. Knauth, H. Martin u. H. Schlapkohl, Z. Naturforsch. **33a**, 1048 (1978).
- [25] J. D. Ray u. R. A. Ogg jr., J. Chem. Phys. **31**, 168 (1959).
- [26] D. L. Bernitt, R. H. Müller u. J. C. Hisatsune, Spectrochim. Acta A **23**, 237 (1967).
- [27] D. D. Wagman et al., Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, NBS Technical Note 270-3 (1968).
- [28] J. Troe u. H. Gg. Wagner, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **71**, 937 (1967).
- [29] J. Phys. Chem. Ref. Data **6**, 1016 (1977).
- [30] D. Rohlack, Kiel, noch nicht abgeschlossene Arbeit.
- [31] H. Martin, Angew. Chem. **78**, 73 (1966), Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 78 (1966).

ClNO-katalysierter ClNO₂-Zerfall in 1-Chlorperfluorheptan

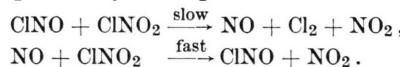
H.-D. Knauth, H. Martin und H. Schlapkohl

Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel

Z. Naturforsch. **33a**, 1048–1049 (1978); eingegangen am 4. Mai 1978

ClNO-catalysed decomposition of ClNO₂ in 1-chloroperfluoroheptane

The thermal decomposition of ClNO₂ in the presence of ClNO was investigated between 353 K and 373 K in solution (C₇F₁₅Cl) by spectral photometric means. ClNO catalyses the decomposition by the steps



The Arrhenius parameters for the rate determining step of the catalysed reaction was found to be

$$A/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 10^{12.17 \pm 0.32}; \quad E/\text{kJ mol}^{-1} = 79.5 \pm 2.1.$$

1. Einleitung

In einer vorangegangenen Arbeit [1] wurde gefunden, daß der thermische ClNO₂-Zerfall kinetisch komplex ist und daß sich neben den Hauptprodukten NO₂ und Cl₂ ClNO bildet, durch welches die Reaktion in ihrer Endphase merklich beschleunigt wird. In der vorliegenden Arbeit wird über den ClNO₂-Zerfall in Gegenwart von zugesetztem ClNO berichtet.

2. Experimentelles

2.1. Meßanordnung und Versuchsmethodik

Die Reaktionsabläufe wurden photometrisch mit Hilfe eines Einstrahlgerätes, Typ PMQ II, der Firma Zeiss durch Messung der Extinktion des entstehenden NO₂ bei 25 000 cm⁻¹ bzw. 19 500 cm⁻¹ in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt [2]. Zur Auswertung benötigte Extinktionskoeffizienten sind in [1] angegeben. Als Reaktionsgefäß dienten zylindrische Küvetten aus Quarzglas Suprasil (Schichttiefe 8 mm), in die das Lösungsmittel 1-Chlorperfluorheptan, C₇F₁₅Cl, und die Reaktionspartner über die Gasphase mittels einer Hochvakuumapparatur eingemessen wurden. Die Lösungsmittelmenge wurde durch Wägen, die Menge der übrigen Substanzen über Druck- und Volumenmessungen in der Gasphase bestimmt.

2.2. Darstellung und Reinigung der Substanzen

Lösungsmittel und Reaktanten wurden wie in [1, 3] beschrieben hergestellt und gereinigt.

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

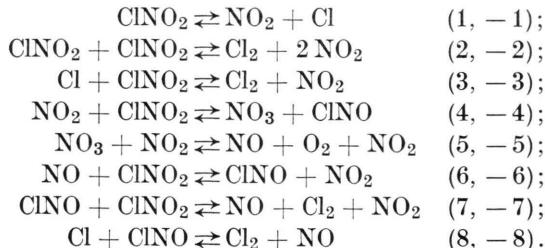
3. ClNO₂-Zerfall bei ClNO-Zusatz in C₇F₁₅Cl

Die Kinetik des thermischen Zerfalls von ClNO₂ in Gegenwart von zugesetztem ClNO wurde bei Temperaturen zwischen 353 K und 373 K bei Konzentrationen für jeden der beiden Reaktanten zwischen $2 \cdot 10^{-6}$ und $2 \cdot 10^{-5}$ mol cm⁻³ in C₇F₁₅Cl untersucht. Unter den angeführten Bedingungen zerfällt ClNO₂ unvollständig nach der Bruttogleichung $2 \text{ClNO}_2 \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2 \text{NO}_2$. Am Ende eines Reaktionslaufs vorliegende Konzentrationen errechnen sich über die Gleichgewichtsbeziehungen

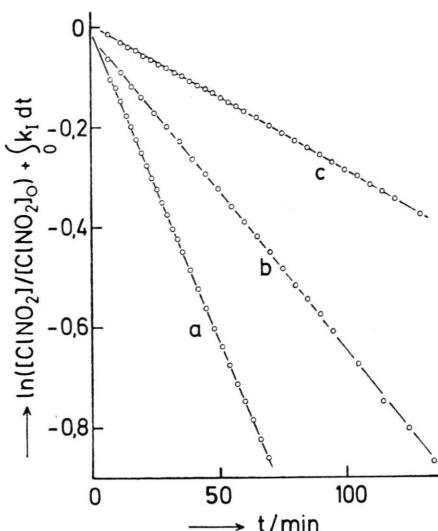
$$K_{\text{ClNO}_2} = [\text{ClNO}_2]^2 / ([\text{Cl}_2] \cdot [\text{NO}_2]^2) \quad \text{und}$$

$$K_{\text{ClNO}} = [\text{ClNO}_2]^2 / ([\text{O}_2] \cdot [\text{ClNO}]^2).$$

Die Beschreibung der ClNO₂-Zerfallsversuche gelang auf der Basis des in [1] diskutierten Reaktionsschemas:



Geschwindigkeitsbestimmend für den Zerfall sind die Schritte (1), (2), (4) und (7), für die Rückreaktion die Schritte (−2), (−3) und (−8). Für Versuche mit ClNO-Zusatz und Umsatzgrade $\leq 50\%$ sind die vergleichsweise sehr langsamten Schritte (−2), (−3), (4), (−7) und (−8) vernachlässigbar. Setzt man Quasistationarität für Cl und NO voraus und nimmt an, das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_{-1}/k_3 und k_{-1}/k_8 der diffusionskontrollierten Reaktionen (−1), (3) und (8) sei ungefähr gleich, so resultiert aus den Schritten (1),



	[ClNO] ₀ 10 ⁻⁶ mol cm ⁻³	[ClNO ₂] ₀ 10 ⁻⁶ mol cm ⁻³
a	18,21	9,28
b	9,10	9,10
c	4,47	9,30

Abb. 1. Diagramm zur Bestimmung von k_7 .
 $T = 363$ K.

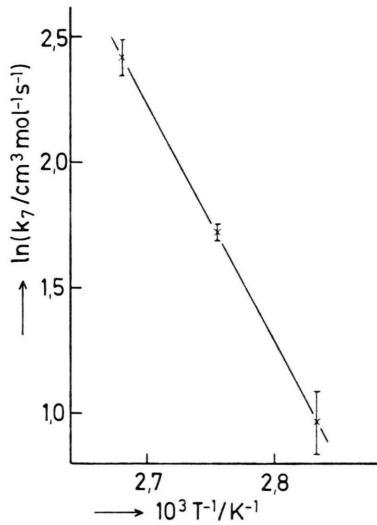


Abb. 2. Arrhenius-Diagramm für k_7 .

(-1), (2), (3), (6), (-6), (7) und (8) die Geschwindigkeitsgleichung

$$d \ln [\text{ClNO}_2]/dt = -k_I - 2k_7[\text{ClNO}] \quad (3.1)$$

mit

$$k_I = k_2[\text{ClNO}_2] + \frac{2k_1}{1 + \frac{k_{-1}}{k_3} \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{ClNO}_2] + [\text{ClNO}]}}.$$

Da über (7) und (8) verbrauchtes ClNO über (6) schnell zurückgebildet wird, bleibt die ClNO-Kon-

- [1] H.-D. Knauth u. H. Martin, Z. Naturforsch. **33a** (1978).
[2] H. Schlapkohl, Diplomarbeit, Kiel 1970.

Tabelle 1.

T K	$[\text{ClNO}]_0$ 10 ⁻⁶ mol cm ⁻³	$[\text{ClNO}_2]_0$ 10 ⁻⁶ mol cm ⁻³	k_7 cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹
353	2,40	9,33	3,07
	4,62	9,23	2,48
	6,91	9,40	2,88
	9,23	9,61	3,08
	9,23	6,92	3,03
	9,22	9,22	2,47
	9,20	13,80	2,02
	9,22	18,44	2,50
	11,44	9,13	2,22
	13,80	9,11	2,55
	16,19	9,20	2,72
	18,43	9,67	2,62
			$\bar{k}_7 = 2,64 \pm 0,33$
363	4,47	9,30	5,47
	9,10	4,64	5,57
	9,10	9,10	5,77
	9,08	18,52	5,35
	18,21	9,28	5,73
			$\bar{k}_7 = 5,58 \pm 0,18$
373	2,08	9,20	10,42
	6,84	9,00	11,12
	8,73	4,67	12,08
	9,00	9,27	10,67
	9,04	9,31	9,68
	8,99	17,98	10,95
	11,49	9,06	12,17
	11,69	9,17	12,42
	13,56	8,98	11,53
	15,75	8,99	10,98
	17,97	8,98	11,48
			$\bar{k}_7 = 11,23 \pm 0,83$

zentration unverändert. Integration von (3.1) führt dann zu

$$\ln \frac{[\text{ClNO}_2]}{[\text{ClNO}_2]_0} + \int_0^t k_I dt = -2k_7[\text{ClNO}]_0 t. \quad (3.1 \text{ a})$$

Mit den bekannten Werten für

$$k_I/\text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 10^{(16,47 \pm 0,78)}.$$

$$k_2/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 10^{(12,99 \pm 0,02)} \cdot \exp[-(152,3 \pm 5,4)/(8,314 \cdot T)],$$

$$k_2/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 10^{(12,99 \pm 0,02)} \cdot \exp[-(88,7 \pm 0,8)/(8,314 \cdot T)],$$

$$k_{-1}/k_3 = 1,5 \pm 0,3$$

lässt sich das Integral numerisch auswerten.

In Abb. 1 sind beispielhaft für drei bei 363 K durchgeführte Versuche jeweils die linke Seite von (3.1a) gegen die Zeit t aufgetragen. Die aus den Anstiegen der Geraden ermittelten k_7 -Werte sind mit den ClNO₂- und ClNO-Anfangskonzentrationen in Tab. 1 angegeben. Aus der Temperaturabhängigkeit (Abb. 2) ergibt sich die Arrheniusbeziehung

$$k_7/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 10^{12,17 \pm 0,32}.$$

$$\cdot \exp[-(79,5 \pm 2,1)/(8,314 \cdot T)].$$

- [3] H.-D. Knauth, H. Martin u. W. Stockmann, Z. Naturforsch. **29a**, 200 (1974).