

Untersuchungen mit Hilfe der Elektronenzyklotronresonanz-(ECR)-Technik XVI

Wechselwirkung von HNO_3 und ClNO_3 mit niederenergetischen Elektronen in der Gasphase

D. Wecker und R. N. Schindler

Institut für Physikalische Chemie, Universität Kiel

Z. Naturforsch. **39 a**, 542–547 (1984); eingegangen am 18. Dezember 1983

Studies by the Electron Cyclotron Resonance-(ECR)-Technique. XVI. Interactions of Thermal-Energy Electrons with the Molecules HNO_3 and ClNO_3

Using the ECR-technique the capture of thermal-energy free electrons was investigated by the molecules HNO_3 and ClNO_3 . The following rate constants at room temperature were obtained:

$$k(\text{HNO}_3) = (1.4 \pm 0.7) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1};$$

$$k(\text{ClNO}_3) = (3.9 \pm 1.2) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}.$$

An apparent activation energy of $\text{AE} = (1.6 \pm 0.5) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ was found for the reaction with ClNO_3 .

From the energy dependences of the both reactions together with thermodynamic considerations it is suggested that electron capture by ClNO_3 occurs via dissociative attachment whereas with HNO_3 a negative parent ion can be formed. Strong similarity is pointed out to exist between HONO_2 and ClONO_2 towards capture of electrons and the reaction with O_2^- respectively.

Einleitung

Die mögliche Bedeutung von Chlornitrat und Salpetersäure für die atmosphärische Chemie in Zusammenhang mit dem Ozonabbau in der Stratosphäre hat in den letzten Jahren zu einer Reihe von Untersuchungen geführt, die Informationen zur Möglichkeit der Bildung wie zur Abreaktion dieser Verbindungen in unserer Atmosphäre Auskunft geben. Kinetische Daten zur Bildung von Chlornitrat in einem weiten Druck- und Temperaturbereich finden sich bei [1, 2], Untersuchungen zum chemischen bzw. photochemischen Abbau in [3, 4]. Untersuchungen von Ionen-Molekülreaktionen mit HNO_3 als Reaktionspartner sind u. a. von Fehsenfeld und Mitarbeitern gemacht worden [5]. Es sind bisher keine Untersuchungen durchgeführt worden, die der Frage nachgehen, ob Chlornitrat auch als Reaktionspartner für niederenergetische freie Elektronen bzw. für das in der Atmosphäre vorhandene negative Molekülion O_2^- in Betracht zu ziehen ist.

Die vorliegende Arbeit untersucht mit Hilfe der ECR-Methode die Wechselwirkung zwischen HNO_3 und freien niederenergetischen Elektronen bei Raumtemperatur. Nach der gleichen Methode wurden die Wechselwirkungen zwischen ClNO_3 und freien niederenergetischen Elektronen im Temperaturbereich

298–417 K untersucht. Die Messungen wurden in einem Strömungssystem ausgeführt. Auf der Basis von thermodynamischen Daten und mit Hilfe von molekularen Parametern des HNO_3 und des ClNO_3 werden mögliche Reaktionsmechanismen des Elektroneneinfangs diskutiert.

Experimentelles

Die experimentelle Anordnung zur Durchführung von ECR-Messungen im Strömungssystem ist bereits in früheren Arbeiten beschrieben worden [6, 7]. Alle Untersuchungen wurden mit einem Varian Spektrometer Typ E 112 im X-Band unter Verwendung eines zylindrischen Resonators im TE_{01n} -Mode ausgeführt.

Strömungsgeschwindigkeiten konnten zwischen 50–70 m/s variiert werden. Als Trägergas und Elektronenquelle diente hochreines Argon (99,997%), das durch eine Mikrowellenentladung gepumpt wurde. Die Messungen mit HNO_3 wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Proben von HNO_3 wurden aus konzentrierter wasserfreier Salpetersäure mit Hilfe einer Trockeneismischung an einer Hochvakuumanlage in abgedunkelten Glaskolben zubereitet, wobei der Partialdruck von HNO_3 etwa

0340-4811 / 84 / 0600-0542 \$ 01.3 0/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



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.

8 Torr betrug. Bei den Messungen mit Chlornitrat konnten die Temperaturen des Trägergases im Bereich 298–417 K variiert werden. Der Temperaturgradient in der Reaktionszone betrug $\approx 1^\circ\text{C}$. Hochreine Proben von Chlornitrat wurden im eigenen Institut hergestellt [3]. Die Substanzen wurden mit Argon im Verhältnis 1/10 bis 1/100 verdünnt und über Feinreguliertventile in jeweils eine von fünf feststehenden Quarzmischzellen in das Strömungssystem eingeletet. Leckraten wurden mit einem Quarzspiral-Manometer der Firma Texas Instruments gemessen.

Zur Verfolgung der Reaktion wurden ECR-Signalintensitäten, die proportional der Elektronenkonzentration im System sind, registriert. Um Linienformänderungen der ECR-Signale zu eliminieren, wurden die Flächen unter den Absorptionssignalen ausgewertet. Dazu wurde ein Mittelwertbildner von Tracor-Northern, Modell 1710, eingesetzt.

Ergebnisse

Salpetersäure HNO_3

Zwei Gruppen von Experimenten wurden ausgeführt:

a) Messungen von Elektronenverlustraten in Gegenwart von HNO_3 als Funktion der Reaktionszeit bzw. der Fängerkonzentration im Bereich von $[\text{HNO}_3] = (22\text{--}280) \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten.

b) Messungen des Elektroneneinfangs als Funktion der mittleren Elektronenenergie im Resonator zur Abschätzung der Energieabhängigkeit des relativen Einfangquerschnittes $\sigma(E)$ der Reaktion.

a) Die Ergebnisse der Messungen zur Konzentrationsabhängigkeit bei Raumtemperatur sind in Tab. 1 zusammengestellt. Ein typischer Verlauf für

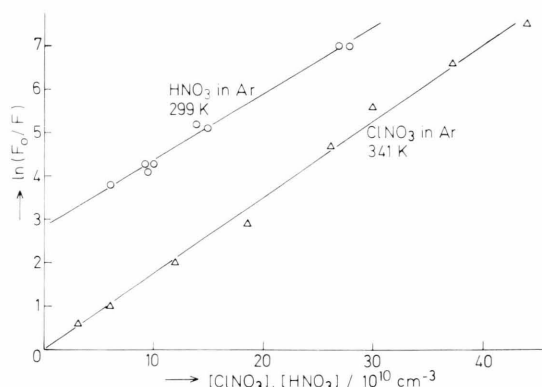


Abb. 1. Relative Elektronenverlustrate als Funktion der Konzentrationen von $[\text{HNO}_3]$ bei 299 K (○) und von $[\text{ClNO}_3]$ bei 341 K (Δ).

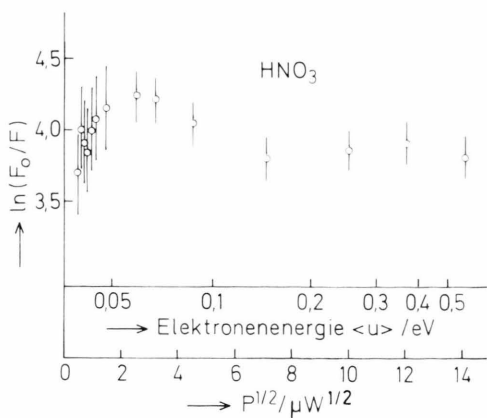
die Temperatur von 299 K ist in Abb. 1 dargestellt. Aus diesen Messungen wurde die Geschwindigkeitskonstante für den homogenen Elektroneneinfang durch HNO_3 zu $k = 1,4 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bestimmt.

Die Messungen zur Zeitabhängigkeit waren dadurch belastet, daß es bei Zugabe des Fängers relativ lange dauerte, bis sich ein stabiles ECR-Signal einstellte. Ähnliche Schwierigkeiten konnten auch bei den Messungen zum Elektroneneinfang der Chloroxide ClO_2 und Cl_2O beobachtet werden [8]. Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten aus den Messungen zur Zeitabhängigkeit lagen im Bereich von $(3\text{--}7) \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

b) Die Energieabhängigkeit für den Elektroneneinfang durch HNO_3 in der Darstellung $\ln(F_0/F)$ als Funktion der eingestrahlenen Mikrowellenleistung $P^{1/2}$ ist in Abb. 2 aufgetragen. Die Abszisse zeigt ferner die zugehörigen mittleren Elektronenenergien, die durch Eichung erhalten wurden [9]. Der beobachtete Verlauf der relativen Signalintensität als Funktion der Elektronenenergie wird als Änderung des relativen Einfangquerschnittes $\sigma(E)$ interpretiert. Da die integralen Signalintensitäten ausgewertet wurden, konnten mögliche Linienformänderungen infolge von Elektronenstreuungsprozessen eliminiert werden. Man erkennt ein Maximum bei einer mittleren Elektronenenergie von etwa 0,06 eV und die Andeutung eines zweiten flachen Maximums bei einer Energie von etwa 0,3 eV. Die eingezeichneten Fehlerbalken geben die Streuungen bei den Messungen zur Energieabhängigkeit für eine konstante Fängerkonzentration an. Obwohl keine Zuordnungen zu diskreten Zuständen gemacht werden

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstante k für den Einfang thermischer Elektronen durch HNO_3 bei Raumtemperatur (Reaktionszeiten: $(1,5\text{--}2,5) \cdot 10^{-3} \text{ s}$).

| $[\text{HNO}_3]$ (10^9 cm^{-3}) | Achsen- abschnitt | k ($10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) |
|--|----------------------|--|
| 35 – 160 | 1,4 | 1,3 |
| 22 – 62 | 2,7 | 1,5 |
| 60 – 280 | 2,9 | 1,0 |
| 60 – 100 | 2,8 | 1,8 |

Abb. 2. Energieabhängigkeit der relativen ECR-Signalintensität in Gegenwart von HNO_3 .

können, deutet der beobachtete Verlauf in der Energieabhängigkeit die Bildung von intermediären, negativen Molekülonen in verschiedenen Vibrationsniveaus an.

Chlornitrat ClNO_3

Drei Gruppen von Experimenten wurden ausgeführt:

a) Messungen der Elektronenverlustraten in Gegenwart von ClNO_3 als Funktion der Reaktionszeit bzw. der Fängerkonzentration im Bereich von $[\text{ClNO}_3] = (30-440) \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$.

b) Messung der Temperaturabhängigkeit des Elektroneneinfangs zur Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie des Prozesses.

c) Messungen des Elektroneneinfangs als Funktion der mittleren Elektronenenergie im Resonator.

a) In Abb. 1 ist für die Temperatur von 241 K ein typischer Verlauf dargestellt. Ähnliche Abhängigkeiten wurden auch für die anderen Temperaturen und bei Messungen von Zeitabhängigkeiten erhalten. Aus der Steigung der Geraden für $T = 298 \text{ K}$ ergibt sich als Geschwindigkeitskonstante für den homogenen Elektroneneinfang durch ClNO_3 ein Wert von $k = 3,9 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

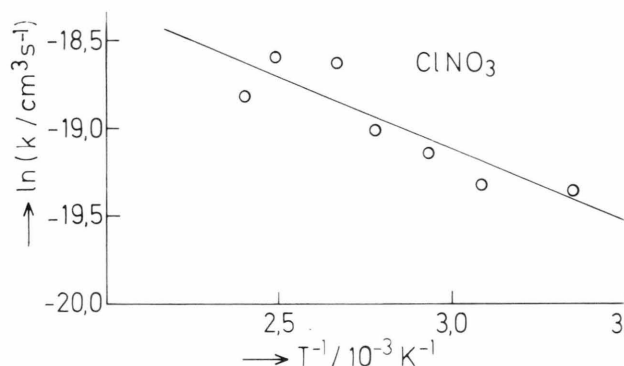
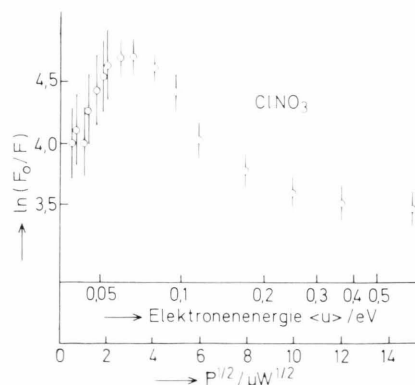
b) Die Ergebnisse der Messung der Temperaturabhängigkeit des Elektroneneinfangprozesses sind in Tab. 2 zusammengestellt und in Abb. 3 dargestellt. Mit Hilfe des Geradenausgleichs berechnet sich aus diesen Daten eine scheinbare Aktivierungsenergie für den Einfang von thermischen Elektronen durch ClNO_3 von $AE = 1,6 \text{ kcal/mol}$. Untersuchungen für

$T > 400 \text{ K}$ ergeben keine zuverlässigen Aussagen zur Geschwindigkeit des homogenen Einfangs durch Chlornitrat, da bei diesen Temperaturen die Ausgangsverbindung bereits in merklichem Umfang an der Rohrwand dissoziiert [8].

c) Die Energieabhängigkeit für den Elektroneneinfang durch ClNO_3 ist in Abb. 4 aufgetragen. Sie

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten k für den Einfang thermischer Elektronen durch ClNO_3 für verschiedene Temperaturen (Reaktionszeiten: $(3-5) \cdot 10^{-3} \text{ s}$).

| $[\text{ClNO}_3]$ (10^9 cm^{-3}) | Temp. (K) | Achsen- abschnitt | k ($10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) |
|---|--------------|----------------------|--|
| 30 – 440 | 299 | 0,0 | 3,9 |
| 55 – 390 | 325 | 0,0 | 4,1 |
| 30 – 355 | 341 | 1,2 | 4,9 |
| 55 – 345 | 360 | 0,4 | 5,5 |
| 35 – 310 | 374 | 0,3 | 8,1 |
| 35 – 225 | 401 | 0,4 | 8,3 |
| 95 – 225 | 417 | –0,7 | 6,7 |

Abb. 3. Arrhenius-Darstellung für den Einfang thermischer Elektronen durch ClNO_3 .Abb. 4. Energieabhängigkeit der relativen ECR-Signalintensität in Gegenwart von ClNO_3 .

zeigt ein Maximum bei einer Elektronenenergie von etwa 0,07 eV. Da weder über die Existenz des negativen Moleküliions ClONO_2^- noch über die Elektronenaffinität des Chlornitrats in der Literatur Daten vorliegen, sind wir nicht in der Lage, das Maximum einem molekularen Zustand zuzuordnen. Das Auftreten eines Maximums steht jedoch im Einklang mit der Temperaturabhängigkeit, wo für den Einfangprozeß eine scheinbare Aktivierungsenergie gefunden wurde.

Diskussion

Salpetersäure HONO_2 hat eine ebene Struktur mit der Punktgruppe C_s und den folgenden Molekülparametern: $r(\text{O}'-\text{N}) = 0,96 \text{ \AA}$, $r(\text{O}-\text{N}) = 1,405 \text{ \AA}$, $r(\text{O}-\text{N}) = 1,206 \text{ \AA}$, $\angle \text{O}-\text{N}-\text{O} = 130^\circ$ und $\angle \text{N}-\text{O}'-\text{H} = 102^\circ$ [10]. Für den Einfang thermischer Elektronen durch HNO_3 kommen folgende Rekationskanäle in Betracht:

| | ΔH_f^0 (a) | ΔH_f^0 (b) | |
|--|--------------------|--------------------|-----|
| | kcal/mol | | |
| $e_{\text{th}} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HNO}_3^* \rightarrow \text{HNO}_3^-$ | — | — | (1) |
| $\rightarrow \text{HO} + \text{NO}_2^-$ | - 5,0 | - 6,7 | (2) |
| $\rightarrow \text{HO}^- + \text{NO}_2$ | + 7,2 | + 5,6 | (3) |
| $\rightarrow \text{H} + \text{NO}_3^-$ | +16,2 | +14,2 | (4) |
| $\rightarrow \text{H}^- + \text{NO}_3$ | +83,9 | +81,9 | (5) |

Dabei wird vorausgesetzt, daß der Elektroneneinfang über die Bildung des negativen Moleküliions HNO_3^* erfolgt. Die Reaktionsenthalpien ΔH_f^0 wurden mit den in Tab. 3 angegebenen Parametern und den folgenden Beziehungen berechnet:

$$\Delta H_f^0(a) = \Delta H_f^0(A) + \Delta H_f^0(X^-) - \Delta H_f^0(AX),$$

$$\Delta H_f^0(b) = D_0(A-X) - \text{EA}(X),$$

$$\Delta H_f^0(AX^-) = \Delta H_f^0(AX) - \text{EA}(AX).$$

Aus dem Reaktionsschema ist zu entnehmen, daß nur die exothermen Kanäle (1) und (2) für den Einfang thermischer Elektronen durch HNO_3 von Bedeutung sind, da alle anderen Reaktionskanäle endotherm verlaufen. Dies wird auch durch die Untersuchungen von Fehsenfeld et al. [5] bestätigt, die die Einfangreaktion von thermischen Elektronen durch HNO_3 bei Raumtemperatur untersuchten. Fehsenfeld stellte fest, daß die Einfangreaktion im wesentlichen über den exothermen Reaktionskanal (2) abläuft. Bezüglich der Bildung von HNO_3^-

Tab. 3. Standard-Bildungsenthalpien ΔH_f^0 und Elektronenaffinitäten $\text{EA}(X, AX)$ für neutrale Spezies und Radikale ($1 \text{ eV} \cong 23,069 \text{ kcal/mol} \cong 96,2 \text{ kJ/mol}$).

| Spezies | ΔH_f^0 (kcal/mol) | $\text{EA}(X, AX)$ (kcal/mol) |
|--------------------|------------------------------|----------------------------------|
| H | 52,100 [10] | 17,3 [19] |
| Cl | 28,9 ^a | 83,3 ^a |
| HO | 9,43 [10] | 42,2 [20] |
| ClO | 24,2 ^a | 50,1 ^a |
| NO_2 | 7,91 [10] | 54,45 [17, 21] |
| NO_3 | 17,0 [10] | 85,0 [11] |
| HNO_3^b | - 32,10 [10] | 13,2 [11] |
| ClONO_3^b | 6,3 [18] | 45 ± 15 [14] |

^a Literaturangaben siehe in [7].

^b $D_0(\text{HO}-\text{NO}_2) = 2,07 \text{ eV}$; $D_0(\text{H}-\text{ONO}_2) = 4,3 \text{ eV}$;
 $D_0(\text{ClO}-\text{NO}_2) = 1,15 \text{ eV}$; $D_0(\text{Cl}-\text{ONO}_2) = 1,8 \text{ eV}$ [22].

kann in den Untersuchungen von Fehsenfeld keine Aussage gemacht werden. Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k (2) wurde die Änderung von $[\text{NO}_2^-]$ als Funktion von $[\text{HNO}_3]$ registriert und ein Wert von $k = (5 \pm 3) \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ erhalten. Dieser Wert konnte auch in unseren Untersuchungen am HNO_3 im Rahmen des angegebenen Fehlers bestätigt werden.

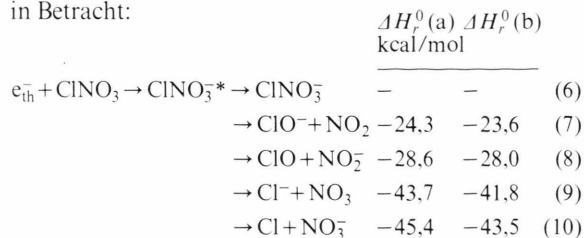
Die Existenz des negativen Moleküliions HNO_3^- in der Gasphase ist massenspektrometrisch nachgewiesen worden [11]. In diesen Untersuchungen wurden außerdem die Elektronenaffinität $\text{EA}(\text{HNO}_3) = (0,57 \pm 0,15) \text{ eV}$ sowie die Dissoziationsenergien des negativen Moleküliions $D(\text{HO}-\text{NO}_2^-) = (0,4 \pm 0,4) \text{ eV}$ und $D(\text{H}-\text{NO}_3^-) = (1,28 \pm 0,2) \text{ eV}$ ermittelt.

Die eigenen Untersuchungen zur Energieabhängigkeit des Einfangprozesses durch HNO_3 zeigen zwei Maxima, und zwar bei $\sim 0,06 \text{ eV}$ und bei $\sim 0,3 \text{ eV}$. Das Maximum bei $0,06 \text{ eV}$ zeigt an, daß der Einfangprozeß mit einer sehr kleinen Aktivierungsenergie abläuft. Das Auftreten des Maximums bei $0,3 \text{ eV}$ wird der Bildung eines negativen Moleküliions HNO_3^- in einem angeregten Vibrationszustand zugeordnet. Ähnliche Abhängigkeiten wurden auch aus Messungen zur Energieabhängigkeit mit molekularem Sauerstoff [9] sowie für NO_2 [12] gefunden und der Bildung von negativen Moleküliionen in verschiedenen Vibrationszuständen zugeordnet. Damit zeigen auch ECR-Messungen die Existenz einer Spezies HNO_3^- an.

Chlornitrat ClONO_2 hat wie Salpetersäure eine planare Struktur mit der Punktgruppe C_s und den folgenden Bindungswinkeln und Bindungslängen:

$\angle \text{O}-\text{N}-\text{O} = 130^\circ$, $\angle \text{Cl}-\text{O}'-\text{N} = 111^\circ$, $r(\text{N}-\text{O}) = 1,22 \text{ \AA}$, $r(\text{N}-\text{O}') = 1,41 \text{ \AA}$ und $r(\text{Cl}-\text{O}') = 1,70 \text{ \AA}$ [13].

Für den Einfang von thermischen Elektronen kommen die folgenden exothermen Reaktionskanäle in Betracht:



Für die Berechnung der Reaktionsenthalpien gelten wieder die gleichen Voraussetzungen wie beim HNO_3 .

Durch den Vergleich der molekularen Parameter Bindungsabstand und Bindungswinkel von ClONO_2 und den Reaktionsprodukten läßt sich schließen, daß beim Einfang eines freien Elektrons nur geringe Strukturänderungen des Chlornitrats notwendig sind, um zu den Reaktionsprodukten zu gelangen. Der Einfangprozeß kann somit nahezu vertikal erfolgen. Dies kommt auch durch die kleine Aktivierungsenergie und den großen k -Wert für den Einfangprozeß zum Ausdruck.

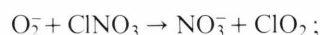
Um Aussagen über die mögliche Existenz eines negativen Molekülions ClONO_2^- machen zu können, benötigt man u.a. die Elektronenaffinität von Chlornitrat, über dessen Wert in der Literatur jedoch keine Angaben gemacht werden. Eine Abschätzung mit Hilfe von thermodynamischen Daten liefert einen Wert von $EA(\text{ClONO}_2) \approx 45 \pm 15 \text{ kcal/mol}$ [14]. Setzt man diesen Wert in die Beziehungen (a) bis (d) [14] ein, so ergeben sich aus den Prozessen (7) und (8) Dissoziationsenergien für das negative Moleküliion von $D(\text{ClO}-\text{NO}_2)^- \approx 19 \text{ kcal/mol}$ und aus den Prozessen (9) und (10) $D(\text{Cl}-\text{NO}_3)^- \approx 2 \text{ kcal/mol}$. Daraus ist zu folgern, daß der Einfangprozeß durch ClONO_2 dissoziativ verlaufen sollte und der nichtdissoziative Reaktionskanal (6) ausgeschlossen werden kann.

Mögliche Reaktionen mit O_2^-

Die Bedeutung der Reaktion negativer Ionen mit Chlorverbindungen beim Abbau des stratosphärischen Ozons wurde von Fehsenfeld et al. [15] umfassend diskutiert. Die Autoren kommen zu dem Schluß, daß Ionenreaktionen keine bedeutende Rol-

le bei der Entfernung der Verbindungen CF_2Cl_2 und CFCl_3 sowie der Folgeprodukte Cl , ClO und HCl spielen.

Die Literatur enthält keinerlei Hinweise bezüglich des ClONO_2 in der Ionenchemie der atmosphärischen Komponenten. Auch liegen keine Labormessungen über die Reaktivität von Chlornitrat mit negativen Ionen vor. Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Untersuchungen zum Einfang niederenergetischer Elektronen durch ClONO_2 im Vergleich zu HNO_3 und der hierbei abgeleitete Wert von $EA = (45 \pm 15) \text{ kcal/mol}$ für die Elektronenaffinität des ClONO_2 erlauben aber, die Schritte (11) als sehr wahrscheinliche Reaktion des ClONO_2 mit O_2^- [16] zu postulieren:

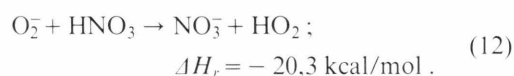


$$\Delta H_r = -42,4 \text{ kcal/mol}, \quad (11)$$



$$\Delta H_r = -34,8 \text{ kcal/mol}.$$

Beide Kanäle besitzen hinreichend große Exothermizität, so daß ein rascher Ladungsaustausch zu erwarten ist. Es ist nicht möglich zu entscheiden, ob als neutrales Produkt das unsymmetrische Chlordioxid gebildet wird oder die Dissoziation in Cl und O_2 vorherrscht. Wegen der großen Ähnlichkeit der Befunde beim Elektroneneinfang durch ClONO_2 und HNO_3 sei zum Vergleich auch hier auf die Ladungsaustauschreaktion mit O_2^- (12) verwiesen:



Diese Reaktion ist von Fehsenfeld et al. in einem Strömungssystem mit massenspektrometrischem Detektor untersucht worden. Das Reaktionsprodukt NO_3^- konnte nachgewiesen werden. Als Geschwindigkeitskonstante geben die Autoren $k = 2,8 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ c}^{-1} \text{ an}$ [5]. Auch hier konnte nicht zwischen den neutralen Produkten HO_2 und $(\text{H} + \text{O}_2)$ unterschieden werden.

Es wird erwartet, daß der Abbau von ClONO_2 durch Reaktion mit O_2^- für die Atmosphäre eine ähnliche Bedeutung besitzt wie der entsprechende Abbau von HNO_3 .

Die Arbeiten wurden durch den Bundesminister für Forschung und Technologie im Rahmen des Projektes Umweltchemikalien, Vorhaben FKW27, gefördert.

- [1] Report of WMO/NASA/FAA/NOAA Meeting Hampton, Virginia 1981.
- [2] R. A. Cox und R. Lewis, J. Chem. Soc., Faraday. Trans. I **75**, 2649 (1979); – M. J. Molina, L. T. Molina u. Takashi Ishiwata, J. Phys. Chem. **84**, 3100 (1980); – W. Dasch, K. H. Sternberg u. R. N. Schindler, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **85**, 611 (1981); – Y. P. Lee, R. N. Stimpfle, R. A. Perry, J. A. Mucha, K. M. Evenson, D. A. Jennings u. C. J. Howard, Int. J. Chem. Kinet. **14**, 711 (1982).
- [3] H.-D. Knauth, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **82**, 212 (1978); – G. Schönle, H.-D. Knauth u. R. N. Schindler, J. Phys. Chem. **83**, 3297 (1979).
- [4] W. S. Smith, C. C. Chou u. F. S. Rowland, Geophys. Res. Letters **4**, 517 (1977); – J. S. Chang, J. R. Barker, J. E. Davenport u. D. M. Golden, Chem. Phys. Letters **60**, 385 (1979); – S. M. Adler-Golden u. J. R. Wiesenfeld, Chem. Phys. Letters **82**, 281 (1981); – J. J. Margittan, J. Chem. Phys. **87**, 674 (1983); – H.-D. Knauth u. R. N. Schindler, Z. Naturforsch. **38a**, 893 (1983).
- [5] F. C. Fehsenfeld, C. J. Howard u. A. L. Schmeltekopf, J. Chem. Phys. **63**, 2835 (1975).
- [6] E. Schultes, A. A. Christodoulides u. R. N. Schindler, Chem. Phys. **8**, 354 (1975).
- [7] D. Wecker, A. A. Christodoulides u. R. N. Schindler, Inter. J. Mass Spectrometry I. Phys. **38**, 391 (1981).
- [8] D. Wecker, Dissertation, Universität Kiel, 1982.
- [9] A. A. Christodoulides, E. Schultes, R. Schumacher u. R. N. Schindler, Z. Naturforsch. **29a**, 389 (1974).
- [10] D. R. Stull u. H. Prophet, Natl. Stand. Ref. Data Ser., Natl. Bur. Stand. (U.S.), NSRDS-NBS 37, Washington, DC (1971).
- [11] B. P. Mathur, E. W. Rothe, S. Y. Tang u. Kanwal Mahajan, J. Chem. Phys. **64**, 1247 (1976).
- [12] L. Sanche u. G. J. Schulz, J. Chem. Phys. **58**, 479 (1973).
- [13] R. H. Miller, D. L. Bernitt u. I. C. Hisatsune, Spectrochim. Acta **23A**, 223 (1967).
- [14] Mit Hilfe der folgenden Beziehungen für die Berechnung der Reaktionsenthalpien läßt sich die Elektronenaffinität für Chlornitrat, $\text{EA}(\text{ClNO}_3)$, abschätzen:
 a) $D(\text{ClO}^- - \text{NO}_2) - \text{EA}(\text{ClNO}_3)$
 $= D(\text{ClO} - \text{NO}_2) - \text{EA}(\text{ClO}) = -23,6 \text{ kcal/mol}$;
 b) $D(\text{ClO} - \text{NO}_2^-) - \text{EA}(\text{ClNO}_3)$
 $= D(\text{ClO} - \text{NO}_2) - \text{EA}(\text{NO}_2) = -28,0 \text{ kcal/mol}$;
 c) $D(\text{Cl}^- - \text{NO}_3) - \text{EA}(\text{ClNO}_3)$
 $= D(\text{Cl} - \text{NO}_3) - \text{EA}(\text{Cl}) = -41,8 \text{ kcal/mol}$;
 d) $D(\text{Cl} - \text{NO}_3^-) - \text{EA}(\text{ClNO}_3)$
 $= D(\text{Cl} - \text{NO}_3) - \text{EA}(\text{NO}_3) = -43,5 \text{ kcal/mol}$.
Untere Grenze: $\text{EA}(\text{ClNO}_3) \geq 44 \text{ kcal/mol}$. Dies folgt aus der Beziehung $D(\text{ClNO}_3)^- \geq 0$ und aus a) bis d).
Obere Grenze: $\text{EA}(\text{ClNO}_3) \leq \text{EA}_{\min}(\text{ClO}, \text{NO}_2, \text{Cl}, \text{NO}_3)$. Dies folgt mit der Annahme, daß $D(\text{ClNO}_3)^- \leq D(\text{ClNO}_3)$ ist. Daraus ergibt sich $\text{EA}(\text{ClNO}_3) \leq \text{EA}(\text{ClO}) = 50,1 \text{ kcal/mol}$ [7]. Unter Berücksichtigung der Streuungen thermodynamischer Daten: $\text{EA}(\text{ClNO}_3) \approx (45 \pm 15) \text{ kcal/mol}$.
- [15] F. C. Fehsenfeld, P. J. Crutzen, A. L. Schmeltekopf, C. J. Howard, D. L. Albritton u. E. E. Ferguson, J. Geophys. Res. **81**, 4454 (1976).
- [16] H. Shimamori u. Y. Hatano, Chem. Phys. **21**, 187 (1977).
- [17] E. C. M. Chen u. W. E. Wentworth, J. Phys. Chem. **87**, 45 (1983).
- [18] R. Alqasmi, H. D. Knauth u. D. Rohlack, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **82**, 217 (1978).
- [19] H. Hotop u. W. C. Lineberger, J. Phys. Chem. Ref. Data **4**, 539 (1975).
- [20] H. Hotop, R. A. Bennett u. W. C. Lineberger, J. Chem. Phys. **58**, 2373 (1973).
- [21] E. Herbst, T. A. Petterson u. W. C. Lineberger, J. Chem. Phys. **61**, 1300 (1974).
- [22] H. Okabe, Photochemistry of Small Molecules, John Wiley and Sons, New York 1978.