

Bildungsreaktionen des Nitroxychlorids

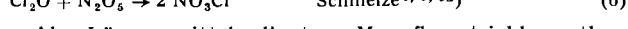
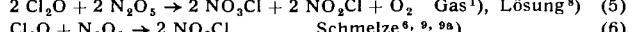
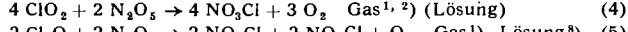
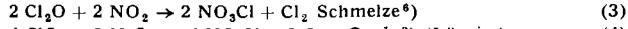
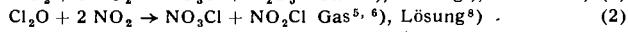
Von Prof. Dr. H. MARTIN*)
Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel

Es wird über sechs Bildungsweisen der Verbindung NO_3Cl aus ClO_2 oder Cl_2O mit einem der Stickstoffoxyde NO_2 oder N_2O_5 berichtet. Im Gegensatz zu ClO_2 reagiert Cl_2O mit NO_2 und mit N_2O_5 in der Schmelze anders als in der Gas- oder Lösungssphase. Für alle Gas- und Lösungsreaktionen, in welchen stets das freie Radikal OCl auftritt, werden die Reaktionsmechanismen angegeben. Eine Reindarstellung und einige physikalische Eigenschaften des Nitroxychlorids werden beschrieben.

Übersicht

Im Verlauf der reaktionskinetischen Untersuchungen an Chloroxyd-Stickstoffoxyd-Gemischen, die vor einiger Zeit zur Entdeckung des Nitroxychlorids (NO_3Cl) führten^{1, 2)}, sind im Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel weitere Bildungsweisen dieser Verbindung gefunden worden³⁾.

In den Systemen $\text{ClO}_2/\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$, $\text{Cl}_2\text{O}/\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$, $\text{ClO}_2/\text{N}_2\text{O}_5$ und $\text{Cl}_2\text{O}/\text{N}_2\text{O}_5$, die in der Gas- und Lösungssphase und im flüssigen Kondensat untersucht wurden, wird nach einer der folgenden Brutto-Reaktionsgleichungen spontan NO_3Cl gebildet:



Als Lösungsmittel dienten Monofluor-trichlormethan (CFCI_3) und Trifluor-trichloräthan ($\text{CF}_2\text{Cl}\cdot\text{CFCI}_2$).

Reaktionen der Chloroxyde mit NO_2

Den Reaktionen (1) und (2) der beiden Chloroxyde mit $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ ist gemeinsam, daß sie Reaktionen 2. Ordnung sind und daß beim Übergang von der Gas- zur Lösungssreaktion Bruttovorgang, Zeitgesetz und Reaktionsmechanismus unverändert bleiben. Beide Reaktionen verlaufen in Lösung schneller als in der Gasphase. Die für (1) und (2) gefundenen Zeitgesetze, Mechanismen sowie Zahlenwerte der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 für 20 °C (in 1 mol⁻¹ sec⁻¹) und der Aktivierungsenergien E_1 und E_2 sind in Tabelle 1 gegenübergestellt.

$\text{ClO}_2/\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{Cl}_2\text{O}/\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$
$-d[\text{ClO}_2]/dt = k_1[\text{ClO}_2][\text{NO}_2]$	$-d[\text{Cl}_2\text{O}]/dt = k_2[\text{Cl}_2\text{O}][\text{NO}_2]$
$\text{ClO}_2 + \text{NO}_2 \xrightarrow{k_1} \text{NO}_3\text{Cl} + \text{OCl}$	$\text{Cl}_2\text{O} + \text{NO}_2 \xrightarrow{k_2} \text{NO}_2\text{Cl} + \text{OCl}$
$\text{OCl} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3\text{Cl}$	$\text{OCl} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3\text{Cl}$
$\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$	
$\left. \begin{array}{l} \text{Gas}^{1, 2)} \\ \text{Lösung}^4) \end{array} \right\} \text{(schnell)}$	$\left. \begin{array}{l} \text{Gas}^5) \\ \text{Lösung}^8) \end{array} \right\} \text{(schnell)}$
$k_1: 0,15 \quad 0,93$	$k_2: 0,13 \quad 0,56$
$E_1: 11,0 \quad 11,6$	$E_2: 10,5 \quad 10,4$

Tabelle 1

Kinetik der Reaktionen (1) und (2)

*) Nach Vorträgen in Leuna und Leipzig am 9. bzw. 11. Okt. 1956 und vor der GDCh-Ortsgruppe Heidelberg am 20. Nov. 1956 und nach Fußnote⁹.

¹⁾ Th. Jacobsen, Dissert. Kiel 1955.

²⁾ H. Martin u. Th. Jacobsen, diese Ztschr. 67, 524 [1955].

³⁾ Über die Kinetik der untersuchten Systeme wird anderenorts ausführlich berichtet werden.

⁴⁾ H. Martin u. R. Gareis, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 959 [1956].

⁵⁾ E. Engelmann, Diplomarbeit Kiel 1956.

⁶⁾ W. Meise, Diplomarbeit Kiel 1956.

⁷⁾ H. Kracke, Diplomarbeit Kiel 1956.

⁸⁾ W. Meise, Dissert. Kiel 1957.

⁹⁾ Bildungsweise (6) des NO_3Cl ist ohne Kenntnis unserer Untersuchungen an den Systemen $\text{Cl}_2\text{O}/\text{NO}_2$ und $\text{Cl}_2\text{O}/\text{N}_2\text{O}_5$ auch von M. Schmeisser gefunden worden (mündliche Mitteilung).

^{9a)} Vgl. a. die während der Drucklegung vorliegenden Aufsätze erschienene Mitteilung von M. Schmeisser, W. Fink u. K. Brändle, diese Ztschr. 69, 780 [1957]; dort eine weitere Bildungsweise des mit Nitroxychlorid identischen „Chlornitrats“ CINO_3 :

$\text{ClOAsF}_5 + 2 \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2\text{AsF}_5 + \text{NO}_3\text{Cl}$, ferner eine Darstellungsmethode für NO_3Cl aus Cl_2O und N_2O_5 .

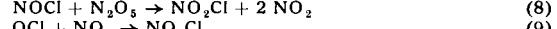
Die Parallelen im Verhalten der beiden Chloroxyde gegenüber NO_2 gehen beim Übergang zur Reaktion im flüssigen Kondensat verloren: ClO_2 reagiert auch in der Schmelze nach (1), Cl_2O reagiert in der Schmelze anders als in der Gas- und Lösungssphase, indem es sich in ihr nach Bruttogleichung (3) statt (2) umsetzt. Reaktion (3) verläuft im Vergleich zu (2) sehr schnell, bei -25°C gewöhnlich in 10 min. Die Umsätze wurden durch Verdampfen der Reaktionsgemische und Messen der Gasdrucke verfolgt.

Umsetzungen der Chloroxyde mit N_2O_5

Die Umsetzung (3) muß über ein faßbares Zwischenprodukt verlaufen, welches mit Cl_2O ohne Molzahländerung weiterreagiert. Als solches wurde N_2O_5 erkannt, welches bei Versuchen, die mit weniger als 1 mol Cl_2O auf 1 mol NO_2 angesetzt waren, neben NO_3Cl , Cl_2 und NO_2 vorgefunden wurde. Wie durch Aufkondensieren von 1 mol Cl_2O auf 1 mol N_2O_5 und Messung des Dampfdrucks und der Dampfdichte des durch Fraktionieren gereinigten Rohprodukts nachgewiesen werden konnte, setzt es sich mit Cl_2O bei -30°C in wenigen min zu NO_3Cl um, offenbar nach (6)^{8, 9)}, also wie gefordert, ohne Änderung der Molzahl.

Reaktion (6) stellt ein weiteres Beispiel für das unterschiedliche chemische Verhalten des Dichlor-monoxyds im verdünnten und kondensierten Zustand dar. Es konnte nämlich im Rahmen anderer Untersuchungen^{1, 8)} gezeigt werden, daß Cl_2O sowohl in der Gasphase als auch in Lösung nicht unmittelbar mit N_2O_5 , sondern nur mit dessen Zerfallsprodukten reagiert und daher die Umsetzungen, anders als im Falle (6), nur nach Maßgabe des Eigenfalls des N_2O_5 fortschreiten¹⁰⁾.

So ist für die Lösungsreaktion (bei 20 °C, Anfangskonzentration an Cl_2O und N_2O_5 in $\text{CF}_2\text{Cl}\cdot\text{CFCI}_2$ 0,02 mol/l) die Geschwindigkeit des Cl_2O -Umsatzes ebenso groß wie die Geschwindigkeit, die sich für den Eigenfall des N_2O_5 im gleichen Medium mit dem hier gültigen Wert der Zerfallskonstanten ($2,17 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$) errechnet. Offenbar findet ein Bruttoumsatz gemäß Gleichung (5) statt, dadurch, daß das aus dem N_2O_5 -Zerfall stammende NO_2 nach Bruttogleichung (2) weiterreagiert. Das Zwischenprodukt NO_2 trat hier auch nicht vorübergehend in Erscheinung, während es bei einer Gasreaktion (40°C , geringere Anfangsdrucke), für welche eine relative Verlangsamung der Verbrauchs- gegenüber der Bildungsreaktion zu erwarten ist, tatsächlich beobachtet werden konnte. Die Geschwindigkeit der O_2 -Bildung aus gasförmigem N_2O_5 ändert sich, wenn Cl_2O zugegeben wird, nicht, was für den angenommenen Mechanismus spricht. Die Frage, ob Cl_2O ausschließlich mit NO_2 , oder, wie vermutet wird, auch schon mit dem im N_2O_5 -Zerfall auftretenden NO , etwa nach



¹⁰⁾ Durch kurzzeitiges starkes Abkühlen einer Lösung von je 1 mol Cl_2O und N_2O_5 in $\text{CF}_2\text{Cl}\cdot\text{CFCI}_2$ bis zum Auskristallisieren des Lösungsmittels lassen sich die Reaktionsteilnehmer weit schneller (und ohne O_2 -Bildung) als durch Stehenlassen bei Zimmertemperatur zum Verschwinden bringen (Übergang von Reaktion (5) in (6)).

reagiert — was auf die Bruttoreaktion (5) keinen Einfluß haben würde —, soll durch ein eingehendes Studium der Reaktion entschieden werden.

Falls sich die Reaktionsfolge (7), (8), (9) bestätigt, hat die NO_3Cl -Bildung aus Cl_2O und N_2O_5 nach (5) im Reaktionsmechanismus große Ähnlichkeit mit der NO_3Cl -Bildung aus ClO_2 und N_2O_5 nach (4), für die ein vollständiges Reaktionsschema — jedenfalls für die Gasreaktion — schon früher aufgestellt und mitgeteilt werden konnte²⁾. Anzeichen dafür, daß ClO_2 mit N_2O_5 in der Lösung oder Schmelze anders als in der Gasphase reagiert, haben sich bisher nicht ergeben.

Der zur Bildung der NO_3Cl -Moleköl führende Einzelschritt der Bruttoreaktion scheint in allen Fällen, ausgenommen die Kondensatreaktionen (3) und (6) des Dichlormonoxyds, für welche man einen ionischen Mechanismus vermuten könnte, der Vorgang (9) zu sein (s. a. Tabelle 1).

Einige physikalische Eigenschaften des Nitroxychlorids

Größere Mengen reinen Nitroxychlorids wurden nach (1) durch Zusammenkondensieren von ClO_2 mit überschüssigem NO_2 (etwas mehr als 3 mol NO_2 auf 1 mol ClO_2), 1–2-stündiges Stehenlassen der Schmelze bei 0 °C und Fraktionieren des neben NO_3Cl und N_2O_5 überschüssiges NO_2 und Spuren Cl_2 aber kein ClO_2 enthaltenden Reaktionsgemisches im Hochvakuum dargestellt⁷⁾. N_2O_5 und NO_2 lassen sich leicht durch mehrmaliges Verdampfen des NO_3Cl bei

–80 °C abtrennen, durch weiteres fraktioniertes Destillieren von –50 auf –60 °C gelingt auch die Abtrennung des leichter als NO_3Cl flüchtigen Chlors. Um Zersetzung zu vermeiden, wurden Gefäße und Rohrleitungen aus Quarz verwendet.

So dargestelltes NO_3Cl sieht im festen Zustand schneeweiß, im flüssigen farblos oder (in Schichtdicken über 5 mm) schwach gelb aus; gasförmig zeigt es in dicken Schichten¹¹⁾ schwache lilabräunliche Tönung. Die Werte²⁾ für Schmelzpunkt (–107 °C im Vakuum) und Siedepunkt (18 °C, extrapoliert) wurden durch neue Messungen⁷⁾ bestätigt. Im Gebiet –70 bis –25 °C gilt für den Dampfdruck p (in Torr) $\log p = 8,38 - 1,60 \cdot 10^3/T$, woraus für die Verdampfungswärme in diesem Gebiet 7300 cal/mol, für die Troutonsche Konstante der Wert 25,1 Cl folgt. Dampfdichtemessungen, ausgeführt bei 0 °C und 200 Torr, ergeben für das Molekulargewicht 96,8 und 97,2 (Formelgewicht 97,465). Das Hydrolysat, gewonnen durch Schütteln einer Lösung von NO_3Cl in CCl_4 mit verdünnter Natronlauge, enthielt OCl^- - und NO_3^- -Ionen im Verhältnis 1:1, während Cl^- , ClO_3^- , ClO_4^- und NO_2^- nicht nachweisbar waren.

Ein Teil der Arbeiten wurde aus Sachbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chemie unterstützt.

Eingegangen am 11. November 1957 [A 856]

¹¹⁾ Lichtabsorptionskurve des Gases und der Lösung (in CFCI_3 und $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}_3$) im UV s. Fußnote⁴⁾.

Analytisch-technische Untersuchungen

Die Polarographie in nichtwässrigen Lösungen

Von Prof. Dr. Dr. V. GUTMANN und G. SCHÖBER

Institut für anorganische und allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

In den letzten Jahren wurden zahlreiche polarographische Untersuchungen in nichtwässrigen Systemen ausgeführt, wobei sich einerseits verschiedene Schwierigkeiten, andererseits aber neuartige Ausblicke ergeben. Da über die Polarographie nichtwässriger Lösungen keine vollständige Zusammenfassung vorliegt¹⁾, wird versucht, diese Lücke zu füllen; Salzschmelzen werden wegen der besonderen elektrochemischen Verhältnisse nicht behandelt.

Allgemeines

Die Polarographie gestattet die rasche, einfache und exakte Analyse zahlloser Stoffe. Besonders bei Serienanalysen haben sich die polarographischen Bestimmungsmethoden immer mehr in den Vordergrund geschoben; durch die hohe Empfindlichkeit, mit der auch geringe Konzentrationen eines Stoffes bestimmt werden können, ist die Polarographie in manchen Fällen neben die quantitative Spektralanalyse und die Colorimetrie getreten.

Eine Reihe von Stoffen kann nicht in Wasser, wohl aber in nicht-wässrigen Lösungsmitteln polarographiert werden. So werden im Gegensatz zu den Verhältnissen in Wasser beim Calcium und Magnesium in Acetonitril²⁾, beim Calcium, Magnesium und Niob in Äthylendiamin³⁾ brauchbare Kurven erhalten. Dies ist teilweise durch die spezifischen Eigenschaften der betreffenden Lösungsmittel, teilweise dadurch bedingt, daß in Solventien ohne aktiven Wasserstoff die vielfach störende Wasserstoff-Welle wegfällt.

¹⁾ Auch moderne und umfassende Bücher der Polarographie, wie z. B. von G. W. C. Milner („The Principles and Applications of Polarography and other Electroanalytical Processes“, Longmans, Green and Co. 1957) streifen dieses Gebiet nur flüchtig.

²⁾ I. M. Kolthoff u. J. F. Goetze, J. Amer. chem. Soc. 79, 1852 [1957].

³⁾ V. Gutmann u. G. Schöber, Mh. Chem. 88, 206 [1957].

Für die allgemeine Elektrochemie liegt die Bedeutung der Polarographie vor allem darin, daß aus Polarogrammen neben Diffusionskoeffizienten in gewissen Fällen auch Viscositäten, Grenzleitfähigkeiten (bei unendlicher Verdünnung), Aktivitätskoeffizienten, Normalpotentiale und kinetische Konstanten berechnet werden können. Ferner können Aufschlüsse über die Reversibilität oder Irreversibilität von Elektrodenvorgängen sowie über Komplexeigengewichte erhalten werden. Häufig dient die Aufnahme von Polarogrammen auch zur Bestimmung der Anzahl der am Elektrodenvorgang beteiligten Elektronen^{4, 5, 6, 7)}.

Bei der Polarographie nichtwässriger Lösungen arbeitet man in sorgfältig verschlossenen Zellen, um den Zutritt von Sauerstoff, Feuchtigkeit und Kohlendioxid auszuschließen. Ein geeignetes Leitsalz ist nicht immer leicht zu finden, da die Anzahl der Elektrolyte, die gute Löslichkeit mit guter Leitfähigkeit sowie einem möglichst negativen Abscheidungspotential vereinen, in den meisten nichtwässrigen Lösungsmitteln bedeutend geringer ist als in Wasser.

⁴⁾ M. v. Stackelberg: Polarographische Arbeitsmethoden, Walter de Gruyter u. Co., Berlin 1950.

⁵⁾ I. M. Kolthoff u. J. J. Lingane: Polarography, Interscience Publishers, New York, London.

⁶⁾ M. v. Stackelberg, Z. Elektrochem. 45, 466 [1939].

⁷⁾ J. Koryta, Chem. Techn. 8, 464 [1955].