

Über Beziehungen zwischen Lösungs- und Gasphasenreaktion

Nach vergleichenden reaktionskinetischen Studien

VON PROF. DR. H. MARTIN

INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT KIEL

Herrn Professor W. Klemm zum 70. Geburtstag gewidmet

An Hand einiger neuerer Beispiele wird die Untersuchung ein und derselben chemischen Reaktion im Gaszustand und in Lösung als methodisches Mittel zur Sicherung und Erforschung der Kinetik und des Mechanismus chemischer Reaktionen behandelt. Der Quotient der Geschwindigkeitskonstanten k_L und k_G der bisher in Lösung und in der Gasphase untersuchten chemischen Elementarprozesse liegt bei den unimolekularen Reaktionen um 1, bei den bimolekularen zwischen 1 und 10. – Für die homogene Gasreaktion $\text{NOCl} + \text{Cl}_2\text{O} = \text{NO}_2\text{Cl} + \text{Cl}_2$ und die Lösungsreaktion $\text{NOCl} + \text{N}_2\text{O}_5 = \text{NO}_2\text{Cl} + 2 \text{NO}_2$ in $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ werden Angaben über Zeitgesetz, Mechanismus, Geschwindigkeitskonstante und Aktivierungsenergie gemacht.

I. Einleitung

Unter den tausenden von Reaktionen, die als Lösungsreaktionen bekannt sind, finden sich kaum zehn, deren Ablauf auch in der Gasphase untersucht worden wäre. Das ist um so erstaunlicher, als ein allgemeines theoretisches Interesse daran besteht, die Kinetik einer Lösungsreaktion mit der einer Gasreaktion zu vergleichen, ist doch die Beschreibung des reaktionskinetischen Geschehens auf der Grundlage der Molekulartheorie in der Gasphase ungleich einfacher als in der kondensierten Phase, in welcher die reagierenden Teilchen dauernd in Kontakt mit vier, sechs oder mehr Nachbarteilchen stehen.

Der Grund, warum nur so wenig Lösungsreaktionen auch als Gasreaktionen untersucht sind, ist der folgende: Sehr viele Reaktionen, die in verschiedenen Lösungsmitteln mehr oder weniger glatt ablaufen, folgen ionischen Mechanismen unter Beteiligung polarer oder geladener Teilchen. Das Lösungsmittel begünstigt – um so stärker, je polarer es ist – ionische Prozesse. Ionische Prozesse aber sind in der Gasphase nicht möglich, es sei denn an Oberflächen oder bei sehr hohen Temperaturen. So ist beispielsweise die Hydrolyse von Alkylhalogeniden und Estern in der Gasphase unmeßbar klein; versucht man aber, die Reaktion durch Temperaturerhöhung zu erzwingen, wird sie durch konkurrierende Reaktionen anderer Art überholt.

Eine Reaktion wird also nur dann sowohl als Gasreaktion als auch als Lösungsreaktion ablaufen können, wenn die Wechselwirkung zwischen reagierender Molekel und Lösungsmittelmolekel so gering ist, daß der gewiß nicht-ionische Mechanismus der Gasreaktion beim Übergang in das Lösungsmittel unverändert bleibt. Grundsätzlich sollte dies der Fall sein, wenn das Lösungsmittel unpolar und inert ist.

Wir sind bei unseren vergleichenden reaktionskinetischen Studien stets von einer Reaktion ausgegangen, deren Eigenschaften als Gasreaktion wir kannten, und haben dann versucht, diese Reaktion in Lösung zu wiederholen. Der äußere Anlaß hierzu war der Wunsch gewesen, weitere Kriterien dafür zu finden, daß die reaktionskinetischen Mechanismen, die wir für eine Reihe von Gasreaktionen aufgestellt hatten, richtig waren. Diese Reaktionen von ClO_2 oder Cl_2O mit NOCl , $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ oder N_2O_5 haben sich nämlich fast durchweg als kinetisch komplex erwiesen. Wir sagten uns: Wenn wir wirklich die homogene Gasreaktion gemessen hatten, mußte beim Übergang zur Lösung, falls dabei die Elementarschritte in ihrer Natur erhalten blieben, auch die Kinetik (qualitativ wenigstens) erhalten bleiben, zumal einfache offene Reaktionsfolgen vorliegen sollten. Mit anderen Worten: Falls man in Lösung die gleiche Bruttoreaktionsgleichung und das gleiche Zeitgesetz wie in der Gasphase fand, dann durfte man auf unveränderte Reaktionsfolgen und unveränderte Elementarprozesse schließen und darin eine Bestätigung des Mechanismus der Gasreaktion erblicken. Fand man aber für die Lösungsreaktion eine andere Bruttoreaktionsgleichung und/oder ein anderes Zeitgesetz, dann konnte zweierlei geschehen sein: Entweder waren an die Stelle der Elementarprozesse der Gasreaktion ionische Prozesse getreten, oder aber die „Gasreaktion“ war mehr oder weniger heterogen; es waren Wandeffekte im Spiel. Ist die Gasreaktion inhomogen, so kann von vornherein nicht damit gerechnet werden, daß in Lösung und in der Gasphase dieselbe Kinetik gefunden wird, denn bei Lösungsreaktionen kann die Gefäßwand keinen Einfluß haben.

II. Übersicht über die untersuchten anorganischen Reaktionen

Die als Gasreaktionen bekannten Reaktionen, die wir bisher auch in der Lösungsphase untersucht haben, sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Reaktionen (I) bis (V) laufen in dem unpolaren, inerten Lösungsmittel

1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluoräthan (Frigen 113, hier abgekürzt $C_2F_3Cl_3$) ganz ähnlich wie in der Gasphase ab. Bruttogleichung und Zeitgesetz sind unverändert. Bei (I) bis (III) läuft die Lösungsreaktion unter sonst gleichen Bedingungen bei Zimmertemperatur etwa 3mal schneller ab als in der Gasphase. Daß bei den Reaktionen (IV) und (V) auch die Geschwindigkeiten von Gas- und Lösungsreaktion übereinstimmen, darf nicht wundernehmen, da diese Reaktionen durch den Eigenzerfall des Distickstoffpentoxids^[10,6] gesteuert sind.

Daß die Reaktionen (I) bis (V) in Lösung jeweils derselben Bruttogleichung wie in der Gasphase folgen, ist u. a. durch Extinktionsmessungen an den ausreagierten Lösungen bewiesen worden (Literatur s. Tabelle 1). Eine

Tabelle 1. Zusammenstellung einiger chemischer Reaktionen, die in mehreren Phasen ablaufen können.

Bruttoreaktion [a]	Phase [b]
(I) $ClO_2 + 3NO_2 = NO_3Cl + N_2O_5$	Gas [1,2] Lösung [3,8] Schmelze [4]
(II) $Cl_2O + 2NO_2 = NO_3Cl + NO_2Cl$	Gas [5] Lösung [6] Schmelze [5]
(IIa) $2Cl_2O + 2NO_2 = 2NO_3Cl + Cl_2$	Gas [7] Lösung [8] (Lösung, Schmelze) [9]
(III) $ClO_2 + 2NOCl = NO_2Cl + NO_2 + Cl_2$	Gas [1] Lösung [6] Schmelze [5]
(IV) $4ClO_2 + 2N_2O_5 = 4NO_3Cl + 3O_2$	Gas [11] Lösung [3] Schmelze (−78 °C) [11]
(V) $2Cl_2O + 2N_2O_5 = 2NO_3Cl + 2NO_2Cl + O_2$	Gas [12] Lösung [13]
(Va) $Cl_2O + N_2O_5 = 2NO_3Cl$	
(VI) $Cl_2O + NOCl = Cl_2 + NO_2Cl$	
(VIa) $Cl_2O + NOCl = 1,5 Cl_2 + NO_2$	
(VII) $N_2O_5 + NOCl = 2NO_2 + NO_2Cl$	

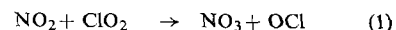
[a] Das Zeichen NO_2 steht stets für das wegen des sich schnell einstellenden Gleichgewichts $2 NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ vorliegende Gemisch NO_2/N_2O_4 , obwohl in manchen Fällen, besonders in Kondensaten, praktisch nur N_2O_4 vorhanden ist.

[b] Lösungsmittel $C_2F_3Cl_3$.

kurze Übersicht über die Kinetik dieser Reaktionen wird im Abschnitt III gegeben. Ihre ausgezeichnete Reproduzierbarkeit in der Lösungsphase darf als Bestätigung der für die Gasreaktionen angenommenen Mechanismen gewertet werden.

- [1] Th. Jacobsen, Dissertation, Universität Kiel, 1955.
- [2] H. Martin u. Th. Jacobsen, Angew. Chem. 67, 524 (1955).
- [3] H. Martin u. R. Gareis, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 959 (1956); R. Gareis, Dissertation, Universität Kiel, 1953.
- [4] H. Kracke, Diplomarbeit, Universität Kiel, 1956.
- [5] H. Martin, W. Meise u. E. Engelmann, Z. physik. Chem. N.F. 24, 285 (1960).
- [6] W. Meise, Dissertation, Universität Kiel, 1957; H. Martin u. W. Meise, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 162 (1959).
- [7] H. Martin u. E. Köhnlein, Z. physik. Chem. N.F. 17, 375 (1958); E. Köhnlein, Dissertation, Universität Kiel, 1956.
- [8] H. Martin, G. Fuchs u. L. Wartini, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 984 (1963).
- [9] 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.
- [10] Siehe z. B. K. J. Laidler: Chemical Kinetics. McGraw-Hill, New York 1950, S. 113.
- [11] K.-G. Prusseit, Dissertation, Universität Kiel, 1965.
- [12] R. E. Weston jr., Dissertation, Stanford University, 1950.
- [13] L. Wartini, unveröffentlicht.

Aus den Reaktionen (I), (II), (III) in Verbindung mit (IV) lassen sich drei bimolekulare chemische Elementarprozesse herauschälen, nämlich



deren Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien durch die Untersuchung der Gesamtreaktionen in der Gas- und in der Lösungsphase für beide Phasen bestimmt werden konnten. Die Zahlenwerte sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Bei der Bildung von Nitrylchlorid und Chlor aus Nitrosylchlorid und Dichlormonoxid in der Gasphase nach (VI) (Tabelle 1) ist es erst kürzlich gelungen^[11], die Wandeinflüsse nahezu auszuschalten und die Reaktion kinetisch zu deuten. Sie scheint im Gegensatz zu den Reaktionen (I) bis (V) in einem einzigen Elementarschritt abzulaufen und folgt dem Zeitgesetz

$$-d[Cl_2O]/dt = k_{VI} [Cl_2O] [NOCl] \quad (4)$$

mit $k_{VI} = 3,98 \cdot 10^9 \cdot \exp(-9100/RT) \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$. Die Untersuchung der Reaktion in $C_2F_3Cl_3$ steht noch aus. Im Falle der Bildung von Nitrylchlorid und Stickstoffdioxid aus Nitrosylchlorid und Distickstoffpentoxid nach (VII) ist die Untersuchung der homogenen Gasreaktion bisher nicht gelungen. Die Bruttoreaktion (VII) ist in $C_2F_3Cl_3$ gut reproduzierbar. Zeitgesetz und Mechanismus werden in Abschnitt III,4 mitgeteilt.

Tabelle 1 enthält auch qualitative Angaben über den Verlauf der Reaktionen im lösungsmittelfreien flüssigen Kondensat der Ausgangsgase. In einigen Fällen läßt sich die Gasreaktion unter diesen Bedingungen sogar qualitativ unverändert wiederholen, in anderen führt sie aber zu anderen Endprodukten. Diese Fälle sind die Reaktionen (IIa), (Va) und (VIa), an welchen durchweg Dichlormonoxid beteiligt ist. Kinetische Messungen wurden hier nicht durchgeführt.

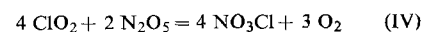
III. Zur Charakterisierung der untersuchten Reaktionen

1. Die Reaktionen (I) und (IV) und der bimolekulare Prozeß (1)

Die Bruttoreaktionen



und



laufen immer nebeneinander ab, weil in einem ClO_2/NO_2 -Gemisch N_2O_5 entsteht, durch das Reaktion (IV) in Gang kommt, und in einem Gemisch aus ClO_2 und N_2O_5 intermediär gebildetes NO_2 in der Reaktion (I) nicht vollständig wieder verbraucht wird. Dennoch geben sich – jedenfalls bei der Gasreaktion – die simultanen Reaktionen (I) und (IV) an ein und demselben Reaktionsgemisch durch zwei oder drei von-

einander abgesetzte Reaktionsphasen deutlich zu erkennen (Abb. 1) [14].

Der Druckabfall in den ersten 1 bis 2 Stunden (erste Reaktionsphase) ist praktisch allein durch Reaktion (I) bestimmt. Bei den Gemischen a, b und c mit NO_2 -Überschuß ist der Wiederanstieg des Druckes durch den N_2O_5 -Eigenzerfall zu

bildete N_2O_5 mit dem überschüssigen ClO_2 nach (IV) zu Nitroxychlorid (Chlornitrat) [15] und Sauerstoff weiter. War der ClO_2 -Überschuß nur gering (Kurve d), dann folgt, wenn der ClO_2 -Überschuß durch Reaktion (IV) verbraucht, aber noch N_2O_5 vorhanden ist, auf die zweite Reaktionsphase mit scharfem Übergang eine dritte, die wieder durch den N_2O_5 -Eigenzerfall gegeben ist.

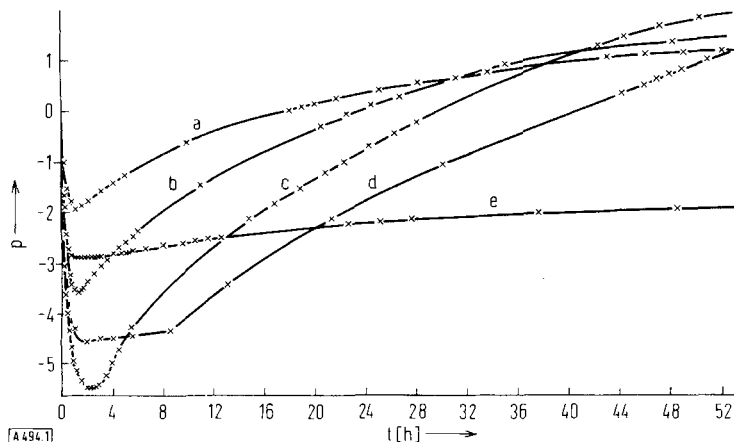


Abb. 1. Gasphasensystem $\text{ClO}_2/\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$. Zeitlicher Druckverlauf bei 25 °C.

Kurve	Anfangsdrücke [Torr]		Formeleinheiten NO_2/ClO_2
	ClO_2	$\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$	
a	43,7	202,0	6,85
b	60,0	200,3	4,95
c	79,1	198,0	3,70
d	79,7	116,3	2,02
e	79,7	64,6	1,05

Ordinate: Druck [Skalenteile eines Spiralmanometers] 1 Skt = 11,76 Torr. Anfangsdruck $p = 0$ Skt.

erklären. Bei den Gemischen d und e mit ClO_2 -Überschuß steigt der Druck nach dem Minimum nur langsam an; während dieser zweiten Reaktionsphase reagiert das nach (I) ge-

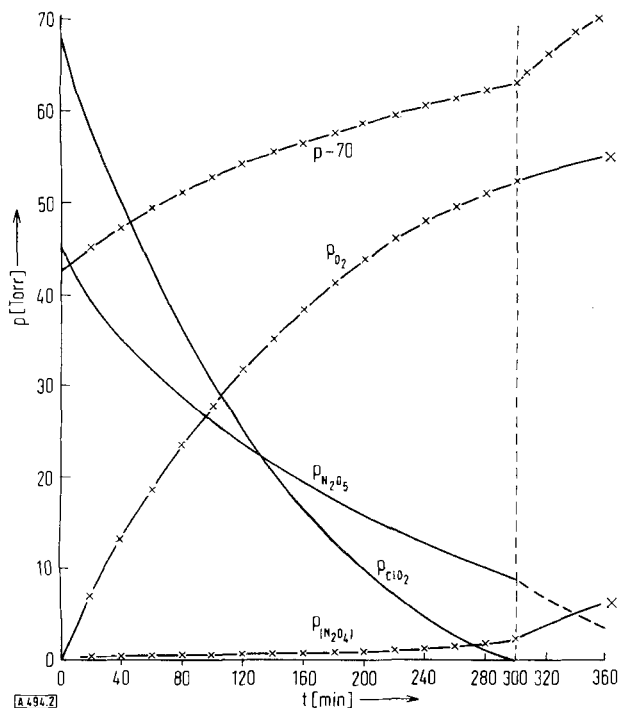


Abb. 2. Gasphasensystem $\text{ClO}_2/\text{N}_2\text{O}_5$. Zeitlicher Verlauf des Gesamtdrucks p (dargestellt als $p - 70$ Torr) und der ClO_2 -, N_2O_5 -, O_2 - und (N_2O_4)-Partialdrücke bei 40,5 °C. $p(\text{N}_2\text{O}_4) = p\text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2} p\text{NO}_2$. Anfangsdruck: ClO_2 67,4, N_2O_5 45,2 Torr.

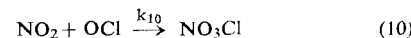
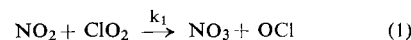
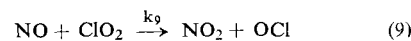
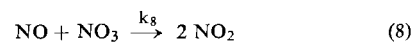
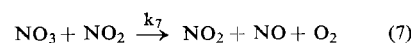
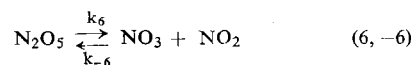
[14] A. Storjohann, Dissertation, Universität Kiel, 1953.

Das Auftreten eines Knicks im Druckverlauf eines $\text{ClO}_2/\text{N}_2\text{O}_5$ -Gemisches mit ClO_2 -Unterschluß gegenüber Bruttogleichung (IV) ist für ein aus reinem ClO_2 und N_2O_5 hergestelltes Ausgangsgemisch in Abbildung 2 wiedergegeben [1].

Abbildung 2 zeigt, daß sich schon während des Ablaufs der Reaktion (IV) neben NO_3Cl und O_2 ein wenig $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ bildet [16]. Die O_2 -Partialdruckkurve weist keinen Knick auf, wenn das ClO_2 gerade verbraucht ist, und die O_2 -Bildungsgeschwindigkeit folgt unabhängig von der Gegenwart des ClO_2 dem Zeitgesetz

$$d[\text{O}_2]/dt = 0,5 k_{\text{N}_2\text{O}_5} [\text{N}_2\text{O}_5] \quad (5)$$

($k_{\text{N}_2\text{O}_5} = \text{N}_2\text{O}_5$ -Zerfallskonstante). Das Fehlen des Knicks in der p_{O_2} -Kurve beweist, daß Reaktion (IV) durch den N_2O_5 -Zerfall gesteuert wird, genauer gesagt, durch den Einzelschritt (7) im folgenden Reaktionsschema [1, 2].



Durch das Schema lassen sich die Vorgänge in $\text{ClO}_2/\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4/\text{N}_2\text{O}_5$ -Gemischen quantitativ deuten. Der schnelle bimolekulare Schritt (8) wurde in das Schema aufgenommen, weil er beim Zerfall von reinem N_2O_5 eine Rolle spielt; in ClO_2 -haltigen Gemischen ist er durch den bimolekularen Schritt (9) verdrängt. Das Schema führt auf das Zeitgesetz

[15] Vgl. auch H. Martin, Angew. Chem. 70, 97 (1958).

[16] Die Bruttogleichung (IV) lautet deshalb streng genommen $4 \text{ClO}_2 + (2+2x)\text{N}_2\text{O}_5 = 4 \text{NO}_3\text{Cl} + (3+x)\text{O}_2 + 2x\text{N}_2\text{O}_4$. (IV') x weicht jedoch nur in Gemischen mit ClO_2 -Unterschluß merklich vom Wert Null ab [1].

$$-d[\text{ClO}_2]/dt = (k_6 k_7 / k_{-6}) [\text{N}_2\text{O}_5] + k_1 [\text{NO}_2] [\text{ClO}_2] \\ = k_{\text{IV}} [\text{N}_2\text{O}_5] + k_{\text{I}} [\text{NO}_2] [\text{ClO}_2] \quad (11)$$

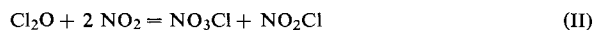
mit den experimentell bestimmbaren Konstanten k_{IV} und k_{I} . Die Konstanten für Gas- und Lösungsphase ($\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$) betragen $(k_{\text{I}})_{\text{G}} = 2,25 \cdot 10^7 \cdot \exp(-11000/RT)$ $1 \text{ Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ [8] und $(k_{\text{IV}})_{\text{G}} = 1,8 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-24600/RT)$ sec^{-1} [6] bzw. $(k_{\text{I}})_{\text{L}} = 4 \cdot 10^8 \cdot \exp(-12000/RT)$ $1 \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ [8] und $(k_{\text{IV}})_{\text{L}} = 2,0 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-24500/RT)$ sec^{-1} [6].

Das Zeitgesetz (11) schließt die Grenzfälle Bruttoreaktion (I) und (IV) ein, d. h. die Geschwindigkeiten in N_2O_5 - und in NO_2 -freien Gemischen.

Die N_2O_5 -Zerfallskonstante $k_{\text{N}_2\text{O}_5}$, die sich aus den Reaktionsschritten (6) bis (8) zu $2k_6 k_7 / k_{-6}$ ergibt, ist doppelt so groß wie die Konstante k_{IV} , die nach Gleichung (11) $k_6 k_7 / k_{-6}$ beträgt. Dies hat *Jacobsen* [1] für die Gasreaktion experimentell bestätigt [17].

2. Die Reaktionen (II) und (V) und der bimolekulare Prozeß (3)

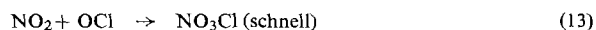
Die Bildung von Nitroxylchlorid und Nitrylchlorid nach



folgt in der Gas- und in der Lösungsphase dem Zeitgesetz

$$-d[\text{Cl}_2\text{O}]/dt = k_{\text{II}} [\text{Cl}_2\text{O}] [\text{NO}_2] \quad (12)$$

mit $(k_{\text{II}})_{\text{G}} = 4,35 \cdot 10^7 \cdot \exp(-11600/RT)$ $1 \text{ Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ [5] und $(k_{\text{II}})_{\text{L}} = 3,5 \cdot 10^7 \cdot \exp(-10400/RT)$ $1 \text{ Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ [6]. Reaktion II läßt sich durch die Reaktionsfolge



deuten, wobei Vorgang (2) der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß ist. Durch Messung der Konstanten k_{II} bestimmt man also k_2 .

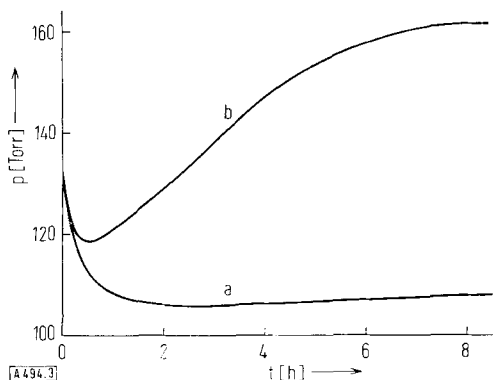
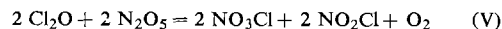


Abb. 3. Gasphasensystem $\text{Cl}_2\text{O}/\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$. Zeitlicher Druckverlauf in einem 1 l-Quarzkolben bei 40°C . Kurve a: ohne Füllkörper, Kurve b: gefüllt mit Raschiringen aus Quarz. Anfangsdruck: Cl_2O 50, NO_2 68,5 und N_2O_4 14 Torr.

[17] Wegen $k_{\text{N}_2\text{O}_5} = 15,8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($40,5^\circ\text{C}$) sollte $k_{\text{IV}} = 7,9 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ sein; die Messungen an den Gasphasensystemen $\text{ClO}_2/\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ und $\text{ClO}_2/\text{N}_2\text{O}_5$ lieferten $k_{\text{I}} = 1,62 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ($40,5^\circ\text{C}$) und $k_{\text{IV}} = 8,2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($40,5^\circ\text{C}$) [1].

Die Gasreaktion ist wandempfindlich, weil, wie Abbildung 3 erkennen läßt, die mit Molzahlvermehrung verlaufende Zersetzung der Endprodukte selbst an einer Quarzwand, die weit weniger katalytisch wirkt als eine Glaswand, noch stark beschleunigt wird. Die Reproduzierbarkeit der Reaktion in Lösung beweist indessen, daß die Deutung der Gasreaktion richtig ist [6].

Für die Bildung von Nitroxylchlorid und Nitrylchlorid aus Cl_2O und N_2O_5 statt NO_2 nach



gilt für die Gas- und für die Lösungsphase

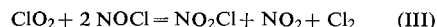
$$-d[\text{Cl}_2\text{O}]/dt = k_{\text{N}_2\text{O}_5} [\text{N}_2\text{O}_5] \quad (14)$$

mit den für die beiden Phasen praktisch gleichen Konstanten $(k_{\text{N}_2\text{O}_5})_{\text{G}} = 3,6 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-24600/RT)$ sec^{-1} und $(k_{\text{N}_2\text{O}_5})_{\text{L}} = 4,0 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-24500/RT)$ sec^{-1} (in $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$) [6].

Im Gegensatz zum System $\text{ClO}_2/\text{N}_2\text{O}_5$ bilden sich im System $\text{Cl}_2\text{O}/\text{N}_2\text{O}_5$ keine meßbaren NO_2 -Mengen während der Reaktion, so daß hier zur Beschreibung des Reaktionsablaufs Gleichung (14) genügt. Ob das im N_2O_5 -Zerfall letztlich gebildete NO_2 nach (II) mit Cl_2O weiterreagiert, oder ob Cl_2O schon früher in den N_2O_5 -Zerfallsmechanismus eingreift, etwa vermöge der schnellen Reaktion $\text{NO} + \text{Cl}_2\text{O} \rightarrow \text{NOCl} + \text{OCl}$, sei dahingestellt.

3. Reaktion (III) und der bimolekulare Prozeß (3)

Die Reaktion des Chlordioxids mit Nitrosylchlorid nach

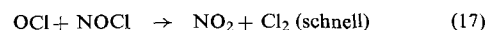
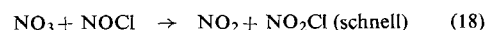
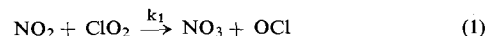
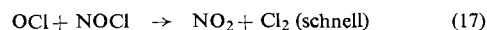
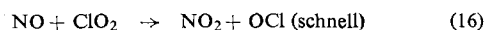
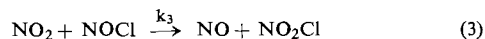


gehört in Gas- und Lösungsphase dem Zeitgesetz

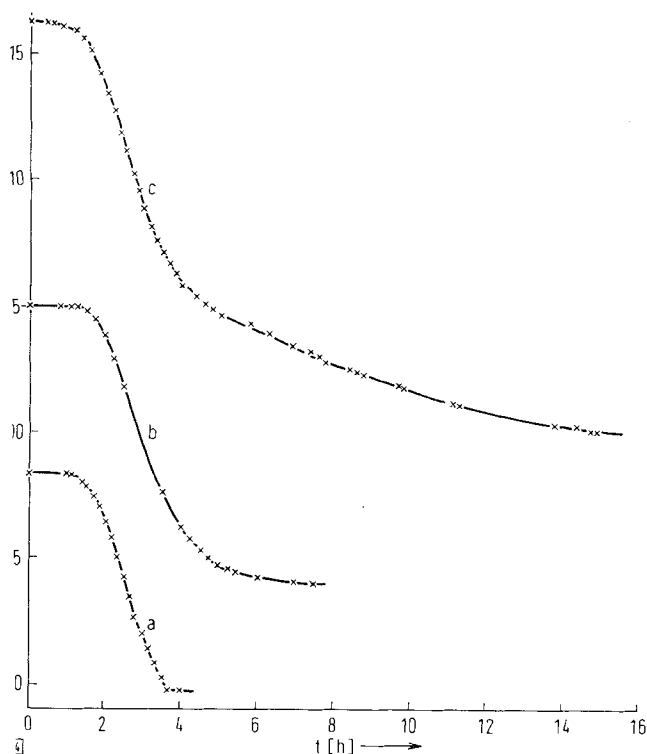
$$-d[\text{ClO}_2]/dt = k_{\text{III}} [\text{NOCl}] [\text{NO}_2] + k_{\text{I}} [\text{ClO}_2] [\text{NO}_2] \quad (15)$$

mit $(k_{\text{III}})_{\text{G}} = 1,9 \cdot 10^7 \cdot \exp(-10000/RT)$ $1 \text{ Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ [7] und $(k_{\text{III}})_{\text{L}} = 2,3 \cdot 10^8 \cdot \exp(-10700/RT)$ $1 \text{ Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ in $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ [8]. Die k_{I} -Werte sind in Abschnitt III,1 angegeben.

Die durch NO_2 autokatalysierte Reaktion (III) läßt sich in ihrem zeitlichen Ablauf vollständig durch die beiden simultanen Reaktionsfolgen (3), (16), (17) und (1), (18), (17) deuten, wenn man die Konstanten k_3 und k_1 der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte (3) und (1) mit den empirischen Konstanten k_{III} und k_{I} gleichsetzt.



Ein Bild von dem etwas ungewöhnlichen Ablauf dieser Reaktion vermittelt Abbildung 4. Typisch sind: zögernder Beginn der Reaktion (Autokatalyse); abrupter Abbruch bei Ausgangsgemischen mit ClO_2 -Unterschuß (Fall a); normales Ab-



4. Gasphasensystem ClO_2/NOCl . Zeitlicher Druckverlauf bei 0°C .

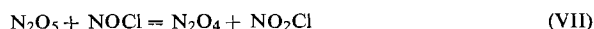
Kurve	Anfangsdruck [Torr]		Formeleinheiten NOCl/ClO_2
	ClO_2	NOCl	
a	28,1	70,2	2,5
b	35,0	70,0	2,0
c	46,6	69,7	1,5

klingen bei stöchiometrischen Ausgangsgemischen (Fall b); verzögertes Abklingen bei ClO_2 -Überschuß infolge des Übergangs in die langsamere Reaktion (I) zwischen NO_2 und überschüssigem ClO_2 (Fall c). Alle diese Charakteristika kehren bei der Lösungsreaktion wieder^[8].

Der gesamte Reaktionsablauf ließ sich auch durch ein Ketten-schema deuten, wobei allerdings weit weniger plausible Reaktionsschritte angenommen werden mußten^[7]. Mit dem Nachweis der Wiederholbarkeit der Reaktion in Lösung dürften die vorstehenden offenen Reaktionsfolgen gesichert sein.

4. Die Lösungsreaktion (VII)

Für die Umsetzung des Distickstoffpentoxids mit Nitrosylchlorid nach



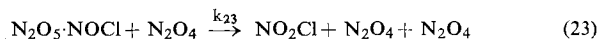
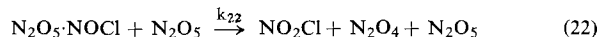
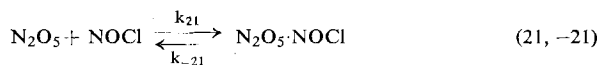
zu Stickstoffdioxid, welches in $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ ^[13] bei den Versuchstemperaturen von -10 bis -35°C praktisch vollständig als N_2O_4 vorliegt, und Nitrylchlorid wurde für die Anfangsgeschwindigkeit das Zeitgesetz

$$-(d[\text{NOCl}]/dt)_0 = k_0 [\text{N}_2\text{O}_5]_0^2 [\text{NOCl}]_0 \quad (19)$$

3. Ordnung mit $k_0 \approx 0,7 \text{ l}^2 \text{ Mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$ bei -10°C gefunden, während für die Ordnung nach der Zeit t

$$-d[\text{NOCl}]/dt = k_{20} [\text{N}_2\text{O}_5] [\text{NOCl}] \quad (20)$$

gilt. Die beiden Zeitgesetze sind verständlich, wenn man annimmt, daß das in der Reaktion gebildete N_2O_4 ähnlich wie N_2O_5 katalysierend wirkt, etwa gemäß dem Schema



Das Schema führt auf das Zeitgesetz

$$-\frac{d[\text{NOCl}]}{dt} = \frac{k_{21}k_{22}[\text{N}_2\text{O}_5]^2[\text{NOCl}] + k_{21}k_{23}[\text{N}_2\text{O}_5][\text{N}_2\text{O}_4][\text{NOCl}]}{k_{22}[\text{N}_2\text{O}_5] + k_{23}[\text{N}_2\text{O}_4] + k_{-21}} \quad (24)$$

welches mit $[\text{N}_2\text{O}_5] + [\text{N}_2\text{O}_4] = [\text{N}_2\text{O}_5]_0$ und unter der Bedingung, daß die an sich plausiblen Annahmen $k_{22} \approx k_{23} = k'$ und $k'[\text{N}_2\text{O}_5]_0 \ll k_{-21}$ erlaubt sind, übergeht in

$$-d[\text{NOCl}]/dt = (k_{21}k'/k_{-21}) [\text{N}_2\text{O}_5]_0 [\text{N}_2\text{O}_5] [\text{NOCl}] \quad (25)$$

Die Identität dieses Zeitgesetzes mit den experimentell ermittelten Zeitgesetzen (19) und (20) erkennt man, wenn man $k_{21}k'/k_{-21} = k_0$ und $k_{21}k'[\text{N}_2\text{O}_5]_0/k_{-21} = k_{20}$ setzt.

Wie erwähnt, ist die Reaktion auch in der Gasphase untersucht worden. *Weston*^[12] nimmt eine Wandreaktion mit dem Zeitgesetz $-d[\text{N}_2\text{O}_5]/dt = k[\text{N}_2\text{O}_5][\text{NOCl}]$ an, doch sind die Ergebnisse nur schwer reproduzierbar gewesen. Ein Mechanismus für die homogene Gasreaktion konnte nicht aufgestellt werden.

Für die Konstante 2. Ordnung wurde sowohl in der Gasphase als auch in der Lösungsphase ein schwach negativer Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet^[12, 13]. Er läßt sich durch das Zeitgesetz (25) mit der Annahme deuten, daß das Gleichgewicht (21, -21) sich mit steigender Temperatur nach links verschiebt und die Vorgänge (22) und (23) keine großen Aktivierungsenergien haben. Auf Grund der Tatsache, daß Gas- und Lösungsreaktion übereinstimmend negative Aktivierungsenergien haben, vermuten wir, daß die Mechanismen in der Gas- und in der Lösungsphase ähnlich sind und daß man auch für die Gasreaktion Zeitgesetze von der Art (19) und (20) finden würde, gelänge es, die Gasreaktion frei von Wandeinflüssen zu studieren.

IV. Zur theoretischen Deutung von k_L/k_G

Die Frage, ob und gegebenenfalls wie sich die Geschwindigkeit einer Gasreaktion ändert, wenn der leere Raum zwischen den reagierenden Teilchen mit einem inerten Medium ausgefüllt wird, welches weder mit den Reaktanten noch mit dem aktivierten Komplex starke Wechselwirkung zeigt und die Aktivierungsenergie der Reaktion unverändert läßt, ist theoretisch, sowohl vom Standpunkt der klassischen Stoßtheorie als auch von dem der Theorie des Übergangszustandes behandelt worden. Die Ergebnisse sind, was wegen des Fehlens einer exakten Theorie der Flüssigkeiten nicht wundernehmen darf, nicht einheitlich und haben mehr den Charakter von Abschätzungen.

1. Bimolekulare Prozesse

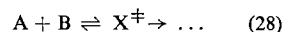
Für bimolekulare Prozesse bei Lösungsreaktionen sagt *Rabinowitch* [18] (basierend auf Vorstellungen *Debyes* und *Menkes* über die Raumstruktur flüssigen Quecksilbers) Stoßfaktoren voraus, die um ein geringes Vielfaches größer als die der entsprechenden Gasreaktionen sind. Nach der Stoßtheorie sollte also die Reaktion unter sonst gleichen Bedingungen in der Lösungsphase etwas schneller ablaufen. Zu einer ähnlichen Voraussage führt die Theorie des Übergangszustandes in der Handhabung durch *Evans, Polanyi, Bell* u.a. [19], die auf Grund einer empirischen, Lösungsenthalpie und Lösungsentropie linear verknüpfenden Beziehung das Verhältnis der Häufigkeitsfaktoren bimolekularer Prozesse abschätzen zu $A_L/A_G = \exp(650/RT)$; das Ergebnis bedeutet, daß, falls die Aktivierungsenergien in der Gas- und der Lösungsphase gleich sind, bei Zimmertemperatur gelten sollte

$$k_L/k_G = A_L/A_G \approx 2 \text{ bis } 3. \quad (26)$$

Größere Zahlenwerte ergeben sich nach der Theorie des Übergangszustandes, wenn man mit den Dampfdrücken p_i^0 und mit den „freien“ Volumina $V_{fi} = RT_i \exp(-\Delta S_i^V/R)$ (ΔS_i^V = Verdampfungsentropie beim Siedepunkt T_i) der Reaktanten A, B, ... und des aktivier-

Dabei bedeuten V_0 das Volumen von 1 Mol Lösungsmittel plus Gelöstem, Δn die Molzahländerung, $\gamma_A, \gamma_B, \dots, \gamma_{X^\ddagger}$ die Aktivitätskoeffizienten und ΔH_i^V die Verdampfungsenthalpien.

Gleichung (27) geht für bimolekulare Prozesse



bei welchen Δn bei der Bildung des aktivierten Komplexes X^\ddagger gleich -1 ist, in einer idealen Lösung (in der $\gamma_A \cdot \gamma_B \cdot \dots / \gamma_{X^\ddagger} = 1$ wird) in Gleichung (29) über.

$$k_L/k_G = e^{(\Delta H_{X^\ddagger}^V - \Delta H_A^V - \Delta H_B^V)/RT(V_f/V_0)} \quad (29)$$

Sind außerdem noch die Aktivierungsenthalpien $(\Delta H^\ddagger)_L$ und $(\Delta H^\ddagger)_G$ gleich, so muß, da allgemein

$$(\Delta H^\ddagger)_L = (\Delta H^\ddagger)_G - \Sigma \Delta H_i^V \quad (30)$$

gilt, die stöchiometrische Summe $\Sigma \Delta H_i^V = \Delta H_{X^\ddagger}^V - \Delta H_A^V - \Delta H_B^V - \dots$ über die Verdampfungsenthalpien im Exponenten von e in den Gleichungen (27) und (29) verschwinden, und es sollte dann (31) gelten.

$$k_L/k_G = V_0/V_f \approx 100 \quad (31)$$

In Tabelle 2 sind für die bisher in Gas- und Lösungsphase quantitativ untersuchten und gesichert erscheinenden bimolekularen Prozesse die experimentell gefundenen k_L/k_G -Werte

Tabelle 2. Zusammenstellung einiger bimolekularer Prozesse, die in mehreren Phasen ablaufen können.

Bimolekularer Prozeß	Phase	E [kcal]	ΔH^\ddagger [kcal]	k (20 °C) [1 Mol ⁻¹ sec ⁻¹]	k_L/k_G (20 °C)
pH ₂ + O ₂ → oH ₂ + O ₂ [21]	H ₂ O	—		0,175	1,1
	Gas	≈ 0		0,153	
2 Cyclopentadien → Dicyclopentadien [22]	CS ₂	16,9	16,3	4,0 · 10 ⁻⁷	0,9
	C ₆ H ₆	16,4	15,8	7,6 · 10 ⁻⁷	
	CCl ₄	17,1	16,5	8,9 · 10 ⁻⁷	
	Paraffin	17,4	16,8	13,2 · 10 ⁻⁷	
	Schmelze	16,2	15,6	5,1 · 10 ⁻⁷	
	Gas	16,7	15,5	4,5 · 10 ⁻⁷	
	C ₆ H ₆	13,7	13,1	7,8 · 10 ⁻⁵	
Cyclopentadien + Acrolein → 5-Norbornen-2-carbaldehyd [23]	Gas	15,2	14,0	0,76 · 10 ⁻⁵	10
	C ₂ F ₃ Cl ₃	12,0	11,4	0,42	
	Gas	11,0	9,8	0,15	
NO ₂ + ClO ₂ → NO ₃ + OCl (1)	C ₂ F ₃ Cl ₃	10,4	9,8	0,57	6,0
	Gas	11,6	10,4	0,095	
	C ₂ F ₃ Cl ₃	10,7	10,1	2,3	
NO ₂ + Cl ₂ O → NO ₂ Cl + OCl (2)	Gas	10,0	8,8	0,62	3,7
	Gas	10,0	8,8	0,62	
NO ₂ + NOCl → NO ₂ Cl + NO (3)	C ₂ F ₃ Cl ₃	10,7	10,1	2,3	3,7
	Gas	10,0	8,8	0,62	

ten Komplexes X^\ddagger operiert [20]. Für das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten in der Lösung und in der Gasphase gilt dann

$$k_L/k_G = (p_A^0 \cdot p_B^0 \cdot \dots / p_{X^\ddagger}^0) (RT/V_0)^{\Delta n} (\gamma_A \cdot \gamma_B \cdot \dots / \gamma_{X^\ddagger})$$

$$= e^{\Sigma \Delta H_i^V / RT} \left(\frac{T_A}{V_{fA}} \cdot \frac{T_B}{V_{fB}} \cdot \dots \cdot \frac{T_{X^\ddagger}}{V_{fX^\ddagger}} \right) \cdot \left(\frac{T}{V_0} \right)^{\Delta n} (\gamma_A \cdot \gamma_B \cdot \dots / \gamma_{X^\ddagger})$$

oder mit den Vereinfachungen $V_{fA} \approx V_{fB} \approx \dots \approx V_{fX^\ddagger} \approx 0,5 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ und $T_A \approx T_B \approx \dots \approx T_{X^\ddagger} \approx T$

$$k_L/k_G = e^{\Sigma \Delta H_i^V / RT} (V_f/V_0)^{\Delta n} (\gamma_A \cdot \gamma_B \cdot \dots / \gamma_{X^\ddagger}) \quad (27)$$

[18] E. Rabinowitch, Trans. Faraday Soc. 33, 1225 (1937).

[19] Siehe z. B. [10], S. 120.

[20] Vgl. z. B. A. A. Frost u. R. G. Pearson: Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1964, S. 118. Dort weitere Literatur.

zusammengestellt. Sie bewegen sich zwischen 0,9 und 10. Daß die Vorhersage (31) so wenig zutrifft, mag teils daran liegen, daß die flüssigen Mischungen nicht ideal sind und die Aktivitätskoeffizienten γ_i nicht gleich 1 gesetzt werden dürfen, teils daran, daß sich die V_f -Werte der Reaktionsteilnehmer unterscheiden. Eine weitere Ursache der Diskrepanz zwischen Vorhersage (31) und experimentellem Befund könnte darin liegen, daß die e -Funktion in Gleichung (29) nicht den Wert 1 hat, sondern einen Wert < 1 ; dies tritt ein, wenn die stöchiometrische Summe über die Verdampfungsenthalpien nicht 0, sondern negativ ist. Letzteres wäre durchaus plausibel und findet sogar eine gewisse Stütze in den experimentell bestimmten Aktivierungsenergien E . Sieht man nämlich von den beiden Reaktionen ab, bei welchen der k_L/k_G -Wert vergleichsweise groß ist (Cyclopentadien + Acrolein sowie

[21] L. Farkas u. H. Sachsse, Z. physik. Chem. 23, 1, 19 (1933).

[22] A. Wassermann, Mh. Chem. 83, 543 (1952). Die k -Werte in Tabelle 2 sind aus den dort angegebenen A - und E -Werten errechnet.

[23] A. Wassermann, Trans. Faraday Soc. 34, 128 (1938).

NO₂ + Cl₂O), so sind die E-Werte der Lösungsreaktion innerhalb der allerdings beträchtlichen Meßfehler nicht kleiner, sondern eher größer als die der Gasreaktion. Dazu kommt, daß man zur Beurteilung des Wertes der stöchiometrischen Summe der Verdampfungsenthalpien ($\Sigma \Delta H_i^V$) nach Gleichung (30) nicht die experimentell bestimmten Aktivierungsenergien E, sondern die ΔH^\ddagger -Werte vergleichen muß; für diese gelten bei bimolekularer Lösungs- und Gasreaktion die Beziehungen (32) und (33).

$$(\Delta H^\ddagger)_L = E_L - RT \quad (32)$$

$$(\Delta H^\ddagger)_G = E_G - 2 RT \quad (33)$$

Die hiermit erhaltenen ΔH^\ddagger -Werte sind ebenfalls in Tabelle 2 verzeichnet. Berechnet man mit diesen Zahlenwerten nach Gleichung (30) die $\Sigma \Delta H_i^V$ -Werte und führt diese in (29) ein, so sieht man, daß die e-Funktion in (29) tatsächlich meistens kleiner als 1 wird, bei der Cyclopentadien-Dimerisation $\approx 0,3$, bei den Reaktionen (1) und (3) $\approx 0,07$ und $\approx 0,11$. Für diese Reaktionen lautet somit die theoretische Vorhersage nach Gleichung (29) mit $V_0/V_f = 100$: $k_L/k_G \approx 30$; 7 bzw. 11, was den experimentellen Ergebnissen immerhin näherkommt als Voraussage (31).

Im Falle der bimolekularen Prozesse (1) bis (3), bei welchen jedesmal NO₂ der Stoßpartner A ist, während der Partner B ClO₂, Cl₂O oder NOCl ist, läßt sich das Konstantenverhältnis k_L/k_G auch mit Hilfe der Löslichkeiten der Ausgangsstoffe im Lösungsmittel abschätzen. Für das Aktivierungsgleichgewicht (28) sollten in der Gas- und in der Lösungsphase die Gleichungen (34) und (35) gelten.

$$K_G^\ddagger = [X^\ddagger]/([A][B]) \quad (34)$$

$$K_L^\ddagger = ([X^\ddagger] \cdot 1_{X^\ddagger})/([A] \cdot 1_A \cdot [B] \cdot 1_B) = K_G^\ddagger \cdot 1_{X^\ddagger}/(1_A \cdot 1_B) \quad (35)$$

wenn 1_{X^\ddagger} , 1_A und 1_B die Ostwaldschen Löslichkeitskoeffizienten der im Index angegebenen Stoffe sind. Da k und K^\ddagger proportional sind ($T = \text{const.}$), sollte auch

$$k_L/k_G = K_L^\ddagger/K_G^\ddagger = 1_{X^\ddagger}/1_A \cdot 1_B \quad (36)$$

gelten und k_L/k_G aus den Löslichkeiten berechenbar sein. Nun sind die Löslichkeiten der aktivierten Komplexe $X^\ddagger = \text{NO}_2 \cdot B^\ddagger$ selbstverständlich nicht bekannt. Man kann jedoch versuchen, sie abzuschätzen, indem man sie in Beziehung zur Löslichkeit der möglicherweise ähnlich strukturierten Molekel N₂O₄ setzt. Dabei nimmt man an, daß beim Ersatz der einen NO₂-Gruppe in N₂O₄ durch die (in C₂F₃Cl₃ besser lösliche) Komponente B die Löslichkeit um einen Faktor erhöht wird, der halb so groß ist wie der beim Übergang von reinem NO₂ zu reinem B; man setzt also

$$1_{\text{NO}_2 \cdot B^\ddagger} \approx 1_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot 1_B/2 1_{\text{NO}_2} \quad (37)$$

und kommt so durch Einsetzen in Gleichung (36) zu der Abschätzung

$$k_L/k_G = 1_{\text{NO}_2 \cdot B^\ddagger}/(1_{\text{NO}_2} \cdot 1_B) = 1_{\text{N}_2\text{O}_4}/2 1_{\text{NO}_2}^2 \quad (38)$$

Mit den Werten $1_{\text{N}_2\text{O}_4} = 180$ und $1_{\text{NO}_2} = 3,6$ bis 5 ergibt sich für die Prozesse (1) bis (3) $k_L/k_G = 3,6$ bis 6,9, was mit den experimentellen Werten (Tabelle 2) gut verträglich ist.

2. Unimolekulare Prozesse und der N₂O₅-Zerfall

Für unimolekulare Prozesse lauten die theoretischen Vorhersagen übereinstimmend

$$k_L/k_G \approx 1 \quad (39)$$

sofern die Aktivierungsenergien E in den beiden Phasen gleich sind. Für solche Prozesse vereinfacht sich Gleichung (27) zu

$$k_L/k_G = (p_A^0/p_{X^\ddagger}^0) \cdot (\gamma_A/\gamma_{X^\ddagger}) = e^{\Sigma \Delta H_i^V/RT} \gamma_A/\gamma_{X^\ddagger} \quad (40)$$

Wenn die Aktivierungsenergien übereinstimmen, was hier gleichbedeutend mit $(\Delta H^\ddagger)_G = (\Delta H^\ddagger)_L$ ist, so

Tabelle 3. Zusammenstellung einiger unimolekularer Prozesse, die in mehreren Phasen ablaufen können.

Unimolekularer Prozeß	Phase	E [kcal]	k [sec ⁻¹]	Temp. [°C]	k _L /k _G
(+)α-Pinen → (±)-Limonen [24]	Schmelze	—	5,0·10 ⁻⁷	184	1,4
	Vaseline	≈40	2,15·10 ⁻⁶	198	1,5
	Gas	43,7	3,7·10 ⁻⁷	184	
			1,43·10 ⁻⁶	198	
Racemisierung des 2,2'-Diamino-6,6'-dimethylbiphenyls [25]	Diphenyläther	45,1	7,4·10 ⁻⁵	380	3,5
	Gas	45,1	2,1·10 ⁻⁵	380	
Dicyclopentadien → 2 Cyclopentadien [23]	Schmelze	34,5	6,3·10 ⁻⁷	120	1,4
	Paraffin	34,2	8,9·10 ⁻⁷	120	2,0
			4,5·10 ⁻⁷	120	
	Gas	35	4,5·10 ⁻⁷	120	
Di-tert.-butylperoxid → 2 tert.-Butyloxy [26]	Cumol	37,5	5,2·10 ⁻⁵	135	1,4
	t-Butylbenzol	38,0	5,0·10 ⁻⁵	135	1,4
	Tri-n-butylamin	37,0	4,2·10 ⁻⁵	135	1,2
			3,6·10 ⁻⁵	135	
	Gas	39,1	3,6·10 ⁻⁵	135	
Acetylperoxid → 2 Acetoxyl [27]	Isooctan	32,2	1,49·10 ⁻⁴	85,2	0,7
	Cyclohexan	31,4	1,27·10 ⁻⁴	85,2	0,6
	Benzol	32,3	1,62·10 ⁻⁴	85,2	0,7
	Toluol	32,0	1,59·10 ⁻⁴	85,2	0,7
	Essigsäure	30,2	1,30·10 ⁻⁴	85,2	0,6
	Propionsäure	—	1,66·10 ⁻⁴	85,2	0,7
	CCl ₄ [28]	33,4	1,2·10 ⁻⁴	85,2	0,5
			2,24·10 ⁻⁴	85,2	
	Gas	29,5	2,24·10 ⁻⁴	85,2	

[24] D. F. Smith, J. Amer. chem. Soc. 49, 43 (1927); vgl. auch R. E. Fugitt u. J. E. Hawkins, ibid. 69, 319 (1947) und [20], S. 349.

[25] G. B. Kistiakowsky u. W. R. Smith, J. Amer. chem. Soc. 58, 1043 (1936).

[26] J. H. Raley, F. F. Rust u. W. E. Vaughan, J. Amer. chem. Soc. 70, 88, 1336 (1948).

[27] A. Rembaum u. M. Szwarc, J. Amer. chem. Soc. 76, 5975 (1954); M. Levy, M. Steinberg u. M. Szwarc, ibid. 76, 5978 (1954).

[28] F. G. Edwards u. F. R. Mayo, J. Amer. chem. Soc. 72, 1265 (1950).

verschwindet wegen Gleichung (30) auch der Exponent $\Sigma \Delta H_i^\ddagger = \Delta H_X^\ddagger - \Delta H_A^\ddagger$, und k_L/k_G ist allein durch das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten des Ausgangsstoffes A und des aktivierten Komplexes X^\ddagger in der Lösung gegeben. Letztere aber werden, wenn sich A und X^\ddagger in ihrer Polarität nicht sehr unterscheiden, annähernd gleich sein.

Die bisherigen experimentellen Werte – wenn man von den Werten für die Diamino-dimethylbiphenyl-Racemisierung absieht – bestätigen Vorhersage (39) ziemlich gut, wie Tabelle 3 erkennen läßt. Wenn $E_G > E_L$ ist, wird auch $k_L/k_G > 1$ gefunden, während umgekehrt bei der Acetylperoxid-Dissoziation $E_G < E_L$ und $k_L/k_G < 1$ ist. Dies ist qualitativ genau das Verhalten, das man nach den Gleichungen (40) und (30) erwarten sollte, falls $\gamma_A = \gamma_{X^\ddagger}$ ist. Im ersten Fall wird nämlich der Exponent von e in (40) positiv, im letzten negativ. Von einer auch nur halbquantitativen Bestätigung der Gleichung (40) kann freilich nicht die Rede sein, am ehesten noch bei der Dicyclopentadien-Dissoziation.

Experimentell besonders eingehend untersucht in der Gas- und in der Lösungsphase ist der N_2O_5 -Zerfall^[10]; als Lösungsmittel dienen u. a. $C_2F_3Cl_3$ ^[6], CCl_4 , $CHCl_3$, $H_2ClC-CH_2Cl$, $H_3C-CHCl_2$, HCl_2C-CCl_3 , H_3C-NO_2 , Br_2 , N_2O_4 und HNO_3 . Sieht man vom letzten Lösungsmittel ab, bei welchem ein höherer E-Wert und ein entsprechend niedrigerer k-Wert gefunden wurde, so weichen die Aktivierungsenergien und die Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktion in allen Phasen nicht signifikant voneinander ab, und Vorhersage (39) ist ausgezeichnet erfüllt.

Es sei indessen hervorgehoben, daß der N_2O_5 -Zerfall keine unimolekulare, sondern eine kinetisch komplexe Reaktion

ist, deren Ablauf durch die Reaktionsfolge (6), (–6), (7), (8) beschrieben wird (vgl. Abschnitt III,1) und deren Konstante erster Ordnung durch $k_{N_2O_5} = 2 k_6 k_7 / k_{-6}$, also durch drei Geschwindigkeitskonstanten gegeben ist, von welchen sich nur k_6 auf eine unimolekulare Reaktion bezieht. Wenn also hier $(k_{N_2O_5})_L / (k_{N_2O_5})_G = 1$ gefunden wurde, so beweist das nur, daß für den unimolekularen Schritt (6) die Erwartung $(k_6)_L / (k_6)_G = 1$ zutrifft, wenn außerdem für die Konstanten der beiden bimolekularen Schritte (–6) und (7) die Beziehung $(k_{-6})_L / (k_{-6})_G = (k_7)_L / (k_7)_G$ gilt. Letzteres dürfte aber nach den experimentellen Befunden bei den anderen bimolekularen NO_2 -Reaktionen (1) bis (3), deren k_L/k_G -Werte nach Tabelle 2 nur wenig voneinander abweichen, weitgehend zutreffen, zumal die Schritte (–6) und (7) einander sehr ähnlich sind.

Das in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellte experimentelle Material ist noch zu dürftig, um daran zu prüfen, inwieweit die theoretischen Vorstellungen quantitativ gelten, die bisher über die Effekte entwickelt worden sind, die den Zahlenwert der Geschwindigkeitskonstanten chemischer Elementarschritte beim Übergang von der Gas- in die Lösungsphase beeinflussen. Daß jedoch namentlich die Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit oder des Übergangszustandes in ihrer thermodynamischen Fassung brauchbare Ansatzpunkte für ein besseres Verständnis der Geschwindigkeit einer Lösungsreaktion im Vergleich zu derjenigen der Gasreaktion enthält, scheint außer Zweifel zu sein.

Eingegangen am 6. Oktober 1965 [A 494]

Über Verbindungen des Phosphors mit Silicium und Aluminium

VON PROF. DR. G. FRITZ

INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE KARLSRUHE

NACH UNTERSUCHUNGEN MIT

DIPL.-CHEM. G. BECKER, DR. G. POPPENBURG, DR. M. ROCHOLL UND DR. G. TRENCZECK

Herrn Professor W. Klemm zum 70. Geburtstag gewidmet

Es werden Bildung und Eigenschaften der Silicium-Phosphor- und Aluminium-Phosphor-Verbindungen beschrieben. Silylphosphine werden solvolytisch von H_2O , C_2H_5OH , NH_3 , Halogenwasserstoffen, C_2H_5J und Borhalogeniden an der Si–P-Bindung gespalten, wobei der Spaltung die Bildung einer Additionsverbindung vorgelagert sein kann. Die bei der Umsetzung von Halogensilanen mit $LiPEt_2$ ^[1] stark hervortretenden Nebenreaktionen (Bildung von Et_2P-PEt_2 , $HPEt_2$, Si-reichen Rückständen) sind auf überschüssiges $LiPEt_2$ im Reaktionsgemisch zurückzuführen. – Die Umsetzung von $LiPEt_2$ mit $AlCl_3$, $AlHCl_2$ und AlH_2Cl führt zu definierten Aluminium-Phosphor-Verbindungen, wenn auf ein Al-Atom nur eine PEt_2 -Gruppe kommt, z. B. in $(Cl_2Al-PEt_2)_3$ und $(H_2Al-PEt_2)_3$, oder wenn sich mit überschüssigem $LiPEt_2$ Salze wie $Li[Al(PEt_2)_4]$ und $Li[AlH_2(PEt_2)_2]$ bilden können.

A. Die Silylphosphine

Die ersten Wasserstoffverbindungen mit der Si–P-Bindung wurden 1953 von zwei Arbeitsgruppen dargestellt. Während Aylett, Emeléus und Maddock^[2] bei der Einwirkung von SiH_3J auf weißen Phosphor die Verbindungen

SiH_3PJ_2 , $(SiH_3)_2PJ$ und $(SiH_3)_3P$ fanden, erhielt G. Fritz^[3] das SiH_3PH_2 bei der Umsetzung von SiH_4 mit PH_3 .

SiH_4 zerfällt bereits um 400 °C über Zwischenstufen in Wasserstoff und Silicium, während der thermische Zer-

[1] In dieser Arbeit werden folgende Abkürzungen verwendet: Et = C_2H_5 ; Me = CH_3 ; M = Alkalimetall.

[2] B. J. Aylett, H. J. Emeléus u. A. G. Maddock, Research (London) 6, 30 (1953); J. inorg. nuclear Chem. 1, 187 (1955).

[3] G. Fritz, Z. Naturforsch. 8b, 776 (1953).