

Über Lichtreaktionen der Halogene mit organischen Verbindungen der aliphatischen Reihe.

(Eingeg. 25. Juni 1936.)

Von H.-J. SCHUMACHER, o. Professor und Direktor des Instituts für Physikalische Chemie an der Univ. Frankfurt a. M.

Einleitung.

Unsere Kenntnis vom Ablauf chemischer Reaktionen sowohl hinsichtlich der theoretischen wie experimentellen Grundlagen hat sich in den letzten Jahren weitgehend vervollkommen. Sie ist so weit fortgeschritten, daß das Studium der chemischen Kinetik ein bequemes Hilfsmittel geworden ist, den Mechanismus von Reaktionen aufzuklären.

Im folgenden soll nun über die Vorstellungen berichtet werden, die man sich über die Lichtreaktionen der Halogene mit organischen Verbindungen macht, und zwar soll es sich hierbei um Reaktionen handeln, bei denen C—H-Bindungen in die entsprechenden C—Hal- und C—C-Doppel- und C—C-Dreifachbindungen in C=C und C≡C-Bindungen

Hal Hal Hal Hal

übergeführt werden. Wir werden bei der Behandlung der einzelnen Beispiele erkennen, welche allgemein gültigen Gesetzmäßigkeiten im Reaktionsablauf dieser Umsetzungen auftreten.

Das Studium der Lichtreaktionen der Halogene ist deshalb besonders weit gediehen, weil erstens der Primärprozeß festliegt — man kann ja bekanntlich durch die Wahl der Wellenlänge den Primärprozeß erzwingen, den man erwünscht — und zweitens die Reaktionen i. allg. bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen einsetzen. Die Kinetik derartiger Reaktionen ist aber i. allg. sehr viel einfacher als die von Reaktionen, die bei hohen Temperaturen verlaufen. Das ist eine Erfahrung, die man mit Kettenreaktionen — die hier zu behandelnden Lichtreaktionen gehören durchweg zu ihnen — fast stets macht. Sie ist dadurch bedingt, daß Kettenverzweigung und sekundäre Aktivierung unter diesen Bedingungen i. allg. noch keine Rolle spielen.

Betont sei noch, daß alles, was im folgenden berichtet wird, nicht ohne weiteres auf die thermischen Reaktionen der Halogene übertragen werden darf. Es hat sich gezeigt, daß diese häufig nach einem völlig anderen Mechanismus verlaufen.

Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, daß die hier behandelten Lichtreaktionen, auch wenn sie bei Zimmertemperatur vonstatten gehen, über Hal-Atome verlaufen. Die Atomkonzentration der Halogene im thermodynamischen Gleichgewicht ist aber so gering, daß die Dunkelreaktionen der Halogene, sobald sie bei tiefen Temperaturen bereits eine große Geschwindigkeit besitzen, notwendigerweise einen anderen Mechanismus haben werden.

Überführung einer C—H- in eine C—Hal-Bindung.

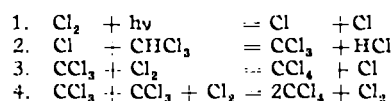
Die einfachste mögliche Reaktion dieser Art ist die Bildung von Tetrachlorkohlenstoff aus Chloroform und Chlor im Licht. Sie ist deshalb besonders einfach, weil nur eine C—H-Bindung vorhanden ist und das Chloroform die einfachste Verbindung dieser Art ist. Eine eingehende Untersuchung¹⁾ führte zur quantitativen Analyse des Reaktionsverlaufes. Die Reaktion ist eine Kettenreaktion, sie hat einen Temperaturkoeffizienten von etwa 1,45 und besitzt bei 50° eine Quantenausbeute von mehreren 100 Mol/hv. (Die Quantenausbeute bezieht sich natürlich

auf die in der Arbeit angegebenen Versuchsbedingungen: mehrere hundert Millimeter Druck und gefiltertes Licht einer Quecksilberlampe.)

Das Geschwindigkeitsgesetz der Tetrachlorkohlenstoffbildung lautet:

$$\frac{d[\text{CCl}_4]}{dt} = k[\text{Cl}_2]^{1/2} \times [\text{J}_{\text{abs.}}]^{1/2} + 2[\text{J}_{\text{abs.}}]$$

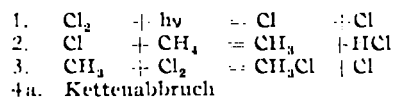
Als Reaktionsschema ergab sich folgendes:



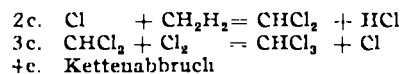
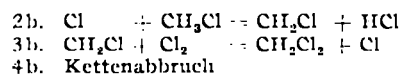
Diese Reaktionsfolge führt zu obiger Geschwindigkeitsgleichung, wobei $k = k_3/k_4$ ist. Die Aktivierungswärmen der Teilreaktionen wurden ebenfalls bestimmt, sie betragen: $q_2 \approx 4,3$ kcal; $q_3 \approx 8$ kcal und $q_4 \approx 0$ kcal.

Wichtig für das hier zu behandelnde Problem ist nun, daß primär Chloratome entstehen, die in Reaktion mit geringer Aktivierungswärme das Radikal CCl_3 bilden. Dieses Radikal ist gemeinsam mit den Cl-Atomen der eigentliche Kettenträger. Durch Reaktion mit dem Halogenmolekül liefert es Tetrachlorkohlenstoff und ein Cl-Atom zurück, das dann die Kette fortsetzt. Jede Umsetzung, die einen der Kettenträger CCl_3 oder Cl verbraucht, beendet die Kette. Diese kettenabbruchende Reaktion ist für das allgemeine Problem der Chlorierung von geringer Bedeutung, obwohl sie naturgemäß ausschlaggebend für die Kettenlänge, also die Quantenausbeute und die Form der Geschwindigkeitsgleichung ist.

Die Chlorierung von Methan hat man sich auf Grund dieser und auch früherer Untersuchungen²⁾ wie folgt vorzustellen:



bzw.



Es entstehen in allen Fällen primär Chloratome, die je nachdem, ob sie mit Methan, Methylchlorid, Methylchlorid oder Chloroform reagieren, zur Bildung der Radikale CH_3 , CH_2Cl , CHCl_2 oder CCl_3 führen. Diese Radikale führen durch Umsetzung mit molekularem Chlor zu dem entsprechenden Chlorierungsprodukt, wobei ein Chloratom regeneriert wird, das die Kette fortsetzt. Entsprechend der großen Analogie im Reaktionsmechanismus stimmt der Reaktionsablauf der einzelnen Reaktionen weitgehend überein, lediglich der Kettenabbruch kann in den einzelnen Fällen verschieden sein.

Es hat sich nun gezeigt, daß die Chlorierungen komplizierter Verbindungen ganz analog verlaufen. Untersucht wurden die Methylester chlorierter Säuren. Die Chlorierung in der Methylgruppe erfolgte dann ganz entsprechend der

¹⁾ H.-J. Schumacher u. K. Wolff, Z. physik. Chem. Abt. B 25, 161 [1934].

²⁾ A. Coehn u. H. Cordes, ebenda, Abt. B 9, 1 [1930].

beim Methan, also stufenweise unter Zwischenbildung der Radikale RCOOCH_2 , RCOOCHCl und RCOCCl_2 . Die Quantenausbeute dieser Reaktionen betrug unter ähnlichen Bedingungen wie früher angegeben etwa 10^3 bis 10^4 Mol/hv.

Man kann hiernach wohl den Schluß ziehen, daß ganz allgemein die photochemischen Chlorierungen in der Gasphase (über das Verhalten in Flüssigkeiten siehe später) entsprechend den angegebenen Schemata verlaufen.

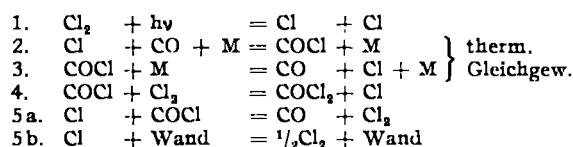
Überführung einer C-C- in eine C-C-Bindung.

Cl Cl

Man hat auch diese Frage zu lösen versucht, indem man zunächst möglichst einfache Verbindungen untersuchte. Hierher gehören vor allem die photochemische Bildung des Phosgens aus Kohlenoxyd und Chlor und die Bildung von Hexachloräthan aus Tetrachloräthylen und Chlor.

Die erste Reaktion ist durch Arbeiten von *Bodenstein* und Mitarbeiter³⁾ völlig aufgeklärt.

Sie verläuft nach folgendem Mechanismus:



Als Geschwindigkeitsgleichung ergibt sich, je nachdem Kettenabbruch nach 5a oder 5b erfolgt, eine der beiden folgenden:

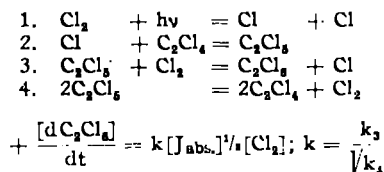
$$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k[\text{Cl}_2][\text{J}_{\text{abs.}}]^{1/2}[\text{CO}]^{1/2}; k = \frac{k_4}{k_3^{1/2} \cdot \text{KCOCl}}$$

$$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k'[\text{Cl}_2][\text{J}_{\text{abs.}}]^{1/2}[\text{CO}]^{1/2}; k' = \frac{k_4}{k_5 \cdot \text{KCOCl}}$$

Die Reaktion hat eine Quantenausbeute von etwa 10^3 Mol/hv, bezogen auf die üblichen Bedingungen und einen Temperaturkoeffizienten, der etwas unterhalb von 1,0 liegt.

Wesentlich ist, daß sich das Halogenmolekül nicht an die Doppelbindung, in diesem Fall also an das CO, anlagert, sondern daß ein Atom mit dem CO ein Radikal, COCl , bildet. Dieses reagiert dann ganz analog, wie eingangs bei den einfachen Chlorierungen gezeigt, mit einem Chlormolekül unter Phosgenbildung und Rückbildung eines Cl-Atoms weiter. Der Kettenabbruch kann je nach den Versuchsbedingungen verschieden sein.

Die Chlorierung des Tetrachloräthylens⁴⁾ geht folgendermaßen vonstatten:



Bei 40° beträgt die Quantenausbeute etwa 500 Mol/hv. Auch hier erfolgt die intermediäre Bildung eines Radikals, C_2Cl_5 , durch Anlagerung eines Cl-Atoms an die Doppelbindung.

Man ersieht aus allem, daß sowohl bei der einfachen wie bei der Chlorierung einer Doppelbindung intermediär Radikale vom gleichen Typus entstehen. Da diese Radikale maßgebend für den ganzen Reaktionsablauf sind, so ist es

³⁾ M. Bodenstein, S. Lenher, C. Wagner, ebenda, Abt. B 3, 459 [1929]; M. Bodenstein, W. Brenschede, H.-J. Schumacher, ebenda, Abt. B 28, 81 [1935].

⁴⁾ R. G. Dickinson u. J. L. Carrico, J. Amer. chem. Soc. 56, 1473 [1934].

verständlich, daß die Reaktionen sich weitgehend ähneln. Besonders typisch ist ihr Verhalten gegenüber Sauerstoff.

Der Einfluß des Sauerstoffs bei photochemischen Chlorierungen^{5) 6)}.

Die eben besprochenen Reaktionen werden, soweit sie unterhalb 150° erfolgen, bereits durch geringe Mengen Sauerstoff nahezu völlig unterdrückt. Der Sauerstoff hemmt also. Er wird hierbei verbraucht; es treten sensibilisierte Oxydationen auf. Ist eine genügende Menge Sauerstoff vorhanden, so wird der Kohlenwasserstoff quantitativ in ein, bisweilen auch mehrere Oxydationsprodukte übergeführt. Der Chlorgehalt wird während der Reaktion nicht wesentlich geändert.

So entsteht z. B. aus Chloroform, Chlor und Sauerstoff Phosgen^{7) 8)}, aus Methylenchlorid, Chlor und Sauerstoff Kohlenoxyd⁹⁾, das dann weiter zu Kohlensäure oxidiert wird, aus Chlor, Kohlenoxyd und Sauerstoff Kohlensäure^{10) 11) 12)} und aus Tetrachloräthylen, Chlor und Sauerstoff Trichloracetylchlorid¹³⁾.

Die folgende Tabelle gibt die Geschwindigkeitsgleichungen dieser Reaktionen wieder.

Tabelle 1.

Durch Cl_2 sensibilisierte Photooxydationen.

1.	$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k[\text{CHCl}_3]^{1/2}[\text{J}_{\text{abs.}}]^{1/2}$	QA ~ 300 Mol/hv
2.	$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = k[\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]^{0.5}[\text{J}_{\text{abs.}}]^{1/2}[\text{Cl}_2]^{1/2}$	QA ~ 500 Mol/hv
3.	$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = k[\text{CO}]^{1/2}[\text{J}_{\text{abs.}}]^{0.5}$	QA ~ 500 Mol/hv
4.	$\frac{d[\text{Cl}_2\text{COCl}]}{dt} = k[\text{C}_2\text{Cl}_4]^{0.5}[\text{J}_{\text{abs.}}]^{1/2}$	QA ~ 500 Mol/hv

Charakteristisch für alle diese Reaktionen ist, daß in der Gleichung für die Oxydationsgeschwindigkeit die Sauerstoffkonzentration nicht enthalten ist. Sobald der Sauerstoffdruck mehrere Millimeter übersteigt, ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von seiner Größe.

Die Erklärung dieses Phänomens liegt in folgendem: Die als Kettenträger auftretenden Radikale mit 3wertigem Kohlenstoff reagieren zwar, wie eingangs angegeben, in schneller Reaktion mit Halogenen, doch hat diese Reaktion eine bestimmte, wenn auch kleine Aktivierungswärme, die sich bei tiefen Temperaturen durchaus bemerkbar macht. Mit Sauerstoff bilden diese Radikale jedoch i. allg. ohne jede energetische Hinderung Peroxyde¹⁴⁾. Diese Peroxyde liefern ihrerseits das Oxydationsprodukt und einen Kettenträger, der die Oxydation weiterführt. Man kann sich die in der Tabelle angegebenen Oxydationen, deren genauer Mechanismus noch nicht festliegt, etwa wie folgt vorstellen.

In den Reaktionsschemata bedeutet ein Pfeil (\rightarrow), daß der genaue Reaktionsverlauf nicht bekannt ist. K soll ein Kettenträger sein (vielleicht ClO).

⁵⁾ H.-J. Schumacher, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 522 [1936].

⁶⁾ W. Brenschede u. H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. Abt. B im Druck.

⁷⁾ H.-J. Schumacher u. K. Wolff, ebenda, Abt. B 26, 453 [1934].

⁸⁾ A. Chapman, J. Amer. chem. Soc. 57, 416 [1935].

⁹⁾ W. Brenschede u. H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. Abt. B, im Druck.

¹⁰⁾ H.-J. Schumacher, ebenda, Abt. A 129, 241 [1927].

¹¹⁾ H.-J. Schumacher u. G. Stieger, ebenda, Abt. B 13, 169 [1931].

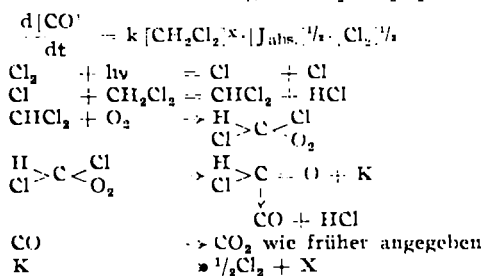
¹²⁾ M. Bodenstein, W. Brenschede u. H.-J. Schumacher, ebenda, Abt. B 1. c.

¹³⁾ R. G. Dickinson u. J. Carrico, J. Amer. chem. Soc. 56, 1453 [1934].

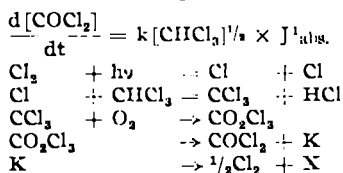
¹⁴⁾ A. P. Chapman, J. Amer. chem. Soc. 57, 419 [1935]; W. Brenschede u. H.-J. Schumacher, 1. c.

Tabelle 2.

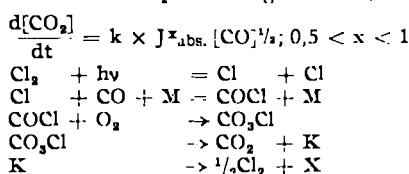
Durch Cl_2 sensibilisierte CO -Bildung aus Cl_2 , CH_2Cl_2 und O_2 .



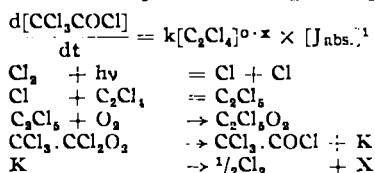
Durch Cl_2 sensibilisierte COCl_2 -Bildung aus Cl_2 , CHCl_3 , O_2 .



Durch Cl_2 sensibilisierte CO_2 -Bildung aus CO , Cl_2 und O_2 .



Durch Cl_2 sensibilisierte CCl_3COCl -Bildung aus Cl_2 , C_2Cl_4 und O_2 .



Oberhalb 200° hat man bisher noch keine durch Halogene sensibilisierten Oxydationen beobachtet. Das mag mit der Zersetzlichkeit der Peroxyde zusammenhängen, kann aber auch durch die besondere Kinetik des Vorganges bedingt sein. Beim Phosgen, das am eingehendsten untersucht ist, hört die Sauerstoffhemmung zwischen 150 und 200° auf, naturgemäß findet dann auch keine CO_2 -Bildung mehr statt.

Es soll darauf aufmerksam gemacht werden, daß es mit dem hier entwickelten Mechanismus der Chlorierungen auch verträglich ist, wenn der hemmende Einfluß des Sauerstoffs gering ist. Das würde bedeuten, daß die Radikale erheblich leichter mit dem Halogen als mit Sauerstoff reagieren. Es wäre auch denkbar, daß der Sauerstoff hemmt, ohne daß eine sensibilisierte Oxydation des Kohlenwasserstoffs erfolgt. Das würde lediglich anzeigen, daß der Sauerstoff den Kettenabbruch begünstigt, ohne weitere Oxydationen einzugehen. Fälle der letzten beiden Arten sind jedoch noch nicht bekanntgeworden, so daß man die in den früheren Abschnitten geschilderten Vorgänge als in der Regel zutreffend ansehen kann.

Treten

bei den photochemischen Reaktionen der Halogene die Moleküle Cl_3 bzw. Br_3 auf?

Bereits i. J. 1923 wurde von *Bodenstein*¹⁵⁾ und von *J. A. Christiansen* bei der Diskussion des „Phosgenschemas“ darauf hingewiesen, daß man diese Reaktion durch die Annahme von Cl_3 als Zwischenprodukt zu deuten vermag. Es gab aber genügend chemische Gründe, die zur Aufstellung des eingangs erörterten Schemas führten.

¹⁵⁾ *M. Bodenstein u. Plaut, Z. physik. Chem. Abt. A 110, 400 [1924].*

In neuerer Zeit sind nun von verschiedenen Seiten, so insbesondere von *Rollefson*¹⁶⁾ und *Ghosh* für photochemische Chlorierungen und Bromierungen Schemata diskutiert worden, in denen mit Cl_3 , Br_3 und Anlagerungsverbindungen dieser Moleküle gerechnet wird. Von *Eyring*¹⁷⁾ ist auch mit Hilfe quantenmechanischer Näherungsrechnungen gezeigt worden, daß möglicherweise Moleküle der genannten Art auftreten können.

Hierzu ist zu bemerken, daß es bis jetzt nicht einen einzigen experimentellen Befund gibt, der die Existenz derartiger Moleküle sicherstellt. Es gibt auch keinerlei Versuche, die zu ihrer Deutung die Annahme solcher Verbindungen verlangen. Man kann, wie wir noch zeigen werden, alle Versuche, bei denen mit Cl_3 bzw. Br_3 gerechnet wurde, auf die übliche Weise durch Atome und deren Verbindungen deuten. Von *Rollefson*¹⁸⁾ sind im Falle des Phosgens Versuche angegeben und ausgeführt worden, die eindeutig für Cl_3 zeugen sollten. Eine Nachprüfung¹⁹⁾ dieser Versuche hat jedoch gezeigt, daß sie nicht für, sondern gegen die Existenz von Cl_3 sprechen.

Wir sind infolgedessen der Ansicht, daß man, solange es keine Versuche gibt, die eindeutig für das Auftreten von Cl_3 bzw. Br_3 -Molekülen sprechen, und solange es möglich ist, alle photochemischen Reaktionen der Halogene auf einfache Weise durch Halogenatome und deren Reaktionen darzustellen, dies auch auf die letztere Weise tut. Solange man nicht dazu gezwungen ist, soll man keine unbekannten Zwischenprodukte einführen.

Die Lichtreaktionen der Halogene in Lösungen.

Wenn Lichtreaktionen bei der gleichen Temperatur im Gasraum und in Lösung vorstatten gehen, so besteht die Möglichkeit, daß sie nach einem voneinander verschiedenen Mechanismus verlaufen. Dies wird immer dann eintreten, wenn der Einfluß des Lösungsmittels auf das lichtabsorbierende Molekül so groß ist, daß trotz gleicher Wellenlänge der Primärprozeß nach Lichtabsorption ein anderer ist als im Gasraum. Bei den Halogenen ist dies allem Anschein nach, wenigstens in den Lösungsmitteln, die mit den Halogenen keine chemische Reaktion eingehen, nicht der Fall. Trotzdem ist häufig, aber durchaus nicht immer, die Quantenausbeute der Reaktion in Lösung sehr viel geringer als bei den entsprechenden Bedingungen im Gasraum. Dies kann einmal daher rühren, daß nach primär erfolgter Dissoziation die Spaltprodukte infolge der sie umgebenden Lösungsmittelmoleküle nicht schnell genug entfernt werden, so daß ein bestimmter Bruchteil von ihnen, ohne reagiert zu haben, wieder rekombiniert²¹⁾. Ferner werden alle Dreierstoßreaktionen stark begünstigt, da nunmehr praktisch jedes Molekül sich im Stoßzustand befindet. Da die kettenabbrechenden Reaktionen häufig Dreierstoßreaktionen sind, so werden diese also in Lösung bevorzugt stattfinden. Dies macht sich naturgemäß durch eine Verkleinerung der Quantenausbeute kenntlich, ohne daß sich der Reaktionsverlauf grundsätzlich gegenüber dem im Gaszustand ändert.

Von den eingangs behandelten Reaktionen wurden auch einige in Lösung untersucht. Die Bildung von Tetrachlorkohlenstoff aus Chloroform und Chlor verläuft in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff erheblich langsamer

¹⁶⁾ *J. C. Ghosh, ebenda, Abt. B 9, 154 [1930], Abt. B 32, 145 [1936].*

¹⁷⁾ *G. K. Rollefson u. H. Eyring, J. Amer. chem. Soc. 54, 1710 [1932].*

¹⁸⁾ *G. K. Rollefson, ebenda 56, 579 [1934].*

¹⁹⁾ *M. Bodenstein, W. Brenschede u. H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. Abt. B 1. c.*

²⁰⁾ *E. Rabinowitsch u. W. C. Wood, Trans. Faraday Soc. XXXII, 907 [1936].*

²¹⁾ *J. Franck u. E. Rabinowitsch, Trans. Faraday Soc. 30, 120 [1934].*

als im Gasraum²²⁾, desgl. die sensibilisierte Oxydation des Chloroforms zu Phosgen²³⁾ und auch die Bromierung von Dichloräthylen zu Dichlor-dibrom-äthan²⁴⁾. Dagegen verläuft die Chlorierung von Tetrachloräthylen zu Hexachloräthan²⁵⁾ 26) in Gas- und flüssiger Phase gleich schnell, während die sensibilisierte Oxydation sicher in Lösung sehr viel langsamer verläuft als im Gaszustand.

Überführung einer C-C- in eine C—C-Bindung

Br Br

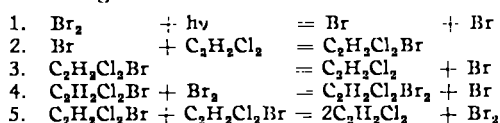
Genauere kinetische Daten von Reaktionen, bei denen C—H-Bindungen im Licht bromiert werden, sind nicht bekannt. Es ist jedoch anzunehmen, daß sie nicht bei ähnlich tiefen Temperaturen ablaufen, wie die entsprechenden Chlorierungen. Über die Bromierungen von Doppelbindungen im Licht liegt dagegen zahlreiches Material vor, wenn dies auch leider im Sinne der heutigen Kinetik häufig als nicht vollständig bezeichnet werden muß. Vor allem fehlen Daten über Lichtintensität und Quantenausbeute, auch scheint der sehr starke, hemmende Einfluß des Sauerstoffs oft nicht genügend berücksichtigt²⁷⁾ zu sein, desgl. vernimmt man bei den Untersuchungen im Gaszustand bisweilen die nötige Vorsicht gegenüber Fettdämpfen, die bekanntlich außerordentlich stark reaktionshemmend zu wirken pflegen.

Es zeigt sich jedoch, daß überall da, wo zuverlässige Daten vorliegen, für die Reaktionen ein Schema aufgestellt werden kann, das dem bei den entsprechenden Chlorierungen weitgehend entspricht.

So ist z. B. die Photobromierung von Dichloräthylen ($C_2H_2Cl_2$)²⁸⁾ im Gaszustand eine Kettenreaktion, die für die angegebenen Versuchsbedingungen (etwa 100°, mehrere hundert Millimeter Druck und die übliche Lichtintensität) eine Quantenausbeute von mehreren 100 Mol/hv besitzt. Als Geschwindigkeitsgleichung für hohe Konzentrationen des $C_2H_2Cl_2$ wird die folgende angegeben:

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = k[J_{abs.}]^{1/2} \times [Br_2]$$

während für geringe Konzentrationen eine erheblich kompliziertere Gleichung erhalten wird, dadurch, daß nunmehr auch die Äthylendichloridkonzentration die Geschwindigkeit beeinflusst²⁹⁾. Von Ghosh²⁸⁾ ist zur Deutung der Reaktion ein kompliziertes und keineswegs vollständiges Reaktionsschema angegeben worden. Wir möchten deshalb das folgende vorschlagen:



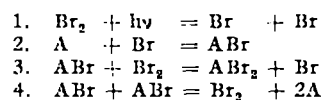
Dies liefert für

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = k_1[Br_2] \sqrt{\frac{J_{abs.}}{k_5}}$$

also das für hohe Konzentrationen von $C_2H_2Cl_2$ experimentell gefundene Gesetz. Bei geringer Konzentration des letzteren

wird nicht mehr jedes Bromatom nach Reaktion 2 reagieren, sondern es wird nunmehr die Möglichkeit bestehen, daß die Bromatome durch eine andere Reaktion (z. B. Diffusion an die Wand oder Rekombination im Gasraum) verbraucht werden und so für die Bromierung verlorengehen. Unter diesen Bedingungen geht die Geschwindigkeitsgleichung dann sofort in eine solche über, die auch $[C_2H_2Cl_2]$ enthält.

Von Berthoud³⁰⁾ und Mitarb. sind zahlreiche Photobromierungen von ungesättigten organischen Säuren in Lösung untersucht worden. Sie geben bereits für diesen Reaktionstyp folgendes allgemein geltende Schema an, das mit dem unsrigen weitgehend übereinstimmt.



A bedeutet hierbei die ungesättigte Verbindung.

Gegen dieses Schema sind von Ghosh³¹⁾ Bedenken erhoben worden, und zwar soll das Eintreffen von Reaktion 2, die eine Assoziationsreaktion ist, auf Grund der Dreierstoßtheorie von Franck und Born nicht wahrscheinlich sein. Ferner wird bemängelt, daß das Schema zu einer Geschwindigkeitsgleichung führt, in der die Konzentration von A nicht enthalten ist, was zahlreichen experimentellen Befunden widersprechen soll. Hierzu ist zu sagen, daß der erste Einwand für Reaktionen in Lösungen allgemein nicht gilt und auch im Gaszustand, sobald A ein vielatomiges Molekül ist, seine Bedeutung verliert. Einwand 2 besteht auch nur formal zu Recht, denn durch ihn werden die für das Schema wesentlichen Reaktionen 1—3 in keiner Weise beeinflusst. Abgesehen davon, daß für große Konzentrationen von (A) dieses in zahlreichen Fällen, wie die Versuche zeigen, nicht mehr in der Geschwindigkeitsgleichung erscheint, kann man dadurch fast jede gewünschte Form der Geschwindigkeitsgleichung erhalten, daß man für oder auch nur neben Reaktion 4 eine weitere Reaktion für den Kettenabbruch setzt, wie ja auch schon des öfteren im vorhergehenden Abschnitt auseinandergesetzt wurde. Durch die Einwände von Ghosh werden also die Grundzüge des Berthoudschen Vorschlages nicht berührt.

An neueren Untersuchungen liegt eine Arbeit von Bauer und Daniels³²⁾ vor über die Bromierung von Zimtsäure im Licht; hiernach ist die Reaktion eine Kettenreaktion von der Kettenlänge 1—15 Mol/hv (Temp. 20—30°). 1 Mol/hv ist der Grenzwert für kleine Bromkonzentrationen. Die Geschwindigkeit verläuft sonst nahezu proportional $[Br_2]$. Sie ist ferner, abgesehen vom Gebiet sehr geringer Konzentrationen der Zimtsäure, unabhängig von deren Konzentration. (Der Einfluß der Lichtintensität läßt sich aus den angegebenen Versuchen nicht mit Sicherheit angeben.)

Der Deutung dieser Reaktion, wie sie von Daniels angegeben wird, kann man nicht zustimmen; denn es wird darin primär das Auftreten eines durch Licht angeregten Br_2 -Moleküls gefordert, woran sich dann eine Energiekette anschließen soll. Nach unseren bisherigen Erfahrungen entstehen jedoch auch in Lösung nach Absorption der bei diesen Versuchen verwendeten Wellenlänge primär Bromatome.

Die experimentellen Ergebnisse³³⁾ von Daniels lassen sich jedoch durch den folgenden Reaktionsmechanismus

²²⁾ G.-M. Schwab u. H. Heyde, Z. physik. Chem. Abt. B 8, 147 [1930].

²³⁾ A. P. Chapman, J. Amer. chem. Soc. 56, 818 [1934].

²⁴⁾ J. C. Ghosh u. S. Ch. Bhattacharyya, Z. physik. Chem. Abt. B 32, 145 [1936].

²⁵⁾ G. K. Dickinson u. J. A. Leermakers, J. Amer. chem. Soc. 54, 3852 [1932].

²⁶⁾ J. A. Leermakers u. G. K. Dickinson, ebenda 54, 4648 [1932].

²⁷⁾ W. H. Bauer u. F. Daniels, J. Amer. chem. Soc. 56, 2014 [1934].

²⁸⁾ J. C. Ghosh u. S. Ch. Bhattacharyya, Z. physik. Chem. Abt. B 32, 140 [1936].

²⁹⁾ Für die Reaktion in Lösung von CCl_4 gelten die gleichen Gesetzmäßigkeiten. Die Geschwindigkeit ist lediglich etwa 30mal geringer als im Gaszustand.

³⁰⁾ Berthoud u. Mitarb., Helv. chim. Acta 10, 467 [1927], 13, 305 [1930], 17, 1598 [1934]; J. Chim. physique 24, 213 [1927].

³¹⁾ J. C. Ghosh, Z. physik. Chem. Abt. B 9, 154 [1930].

³²⁾ W. Bauer u. F. Daniels, J. Amer. chem. Soc. 56, 578 [1934]; A. Sherman u. C. Sun, ebenda 56, 1098 [1934]; Berthoud u. Beraneck, Helv. chim. Acta 10, 213 [1927]; Purakajastha u. Ghosh, J. Indian chem. Soc. 2, 26 [1926], 4, 453 [1927].

³³⁾ In einer kurzen Notiz J. Amer. chem. Soc. 56, 2014 [1934] wird die Richtigkeit der experimentellen Befunde der Arbeit in Frage gestellt, die theoretischen Erörterungen bleiben hierdurch jedoch unberührt.

zwanglos erklären, wobei das Auftreten nur solcher Reaktionen angenommen wird, die allgemein in solchen Fällen aufzutreten pflegen. Der Kettenabbruch ist hierbei so gewählt, daß als Extremfall eine Quantenausbeute 1 herauskommt.

1. $\text{Br}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{Br} + \text{Br}$
2. $\text{A} + \text{Br} \rightleftharpoons \text{ABr}$
3. $\text{ABr} + \text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{ABr}_2 + \text{Br}$
4. $\text{ABr} + \text{Br} \rightleftharpoons \text{ABr}_2$

Man erhält hieraus

$$\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = -k_1[\text{Br}_2]^{1/2} \times [\text{Br}_2] + k_2[\text{Br}_2] \\ \text{QA} = 1 + [\text{Br}_2]^{1/2} \cdot k_2/k_1$$

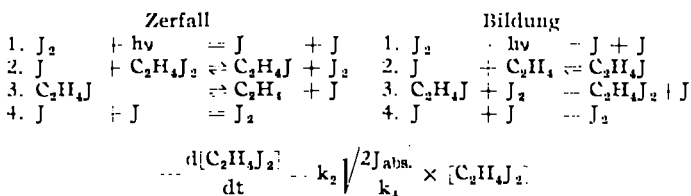
also eine Gleichung, die den oben angegebenen experimentellen Befund richtig wiedergibt.

Man ersieht hieraus, daß die Bromierung sehr wahrscheinlich auf einem Reaktionswege stattfindet, der dem der Chlorierung weitgehend entspricht. Der Sauerstoff scheint hierbei, wie aus einigen Angaben³⁴⁾ hervorgeht, ähnlich wie bei den entsprechenden Chlorierungen ebenfalls häufig einen stark hemmenden Einfluß auszuüben.

Die Lichtreaktionen des Jods.

Über das Jod liegen die wenigsten Daten vor. Aus energetischen Daten läßt sich jedoch folgern, daß C—H-Bindungen durch Jod in homogenen Lichtreaktionen i. allg. erst bei höheren Temperaturen in C—J-Bindungen umgewandelt werden können.

Eine Reaktion, bei der es sich um die Jodierung einer Doppelbindung handelt, ist jedoch recht genau untersucht worden. Es ist das die Reaktion zwischen Äthylenjodid und Jod in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff³⁵⁾. Der Reaktionsmechanismus für die Bildung und den Zerfall des Äthylenjodids ist der folgende:



Der Reaktionsverlauf stimmt also nahezu vollständig mit dem der Chlorierung des Kohlenoxyds, der Phosgenbildung, überein. Man erhält beim Jod ein ganz ähnliches Bild für den Ablauf der Reaktionen, wie es in früheren Beispielen für das Chlor und das Brom erörtert worden ist.

Überführung einer C—C- in eine C—C-Bindung

Hal Hal

Die einzige genauer untersuchte Reaktion dieser Art ist die Bromierung des Acetylens³⁶⁾.

Die Reaktion ist hiernach eine Kettenreaktion von großer Quantenausbeute, etwa 10^3 Mol/hv, die je nach der Größe der Acetylenkonzentration nach einer der beiden folgenden Gleichungen verlaufen soll.

$$\text{I. } \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = 2J_{\text{abs.}} \cdot k_1 \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}_2] + k_2} \\ \text{II. } \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = 2J_{\text{abs.}} \cdot k'_1 \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}_2] + k_2}$$

³⁴⁾ W. Bauer u. F. Daniels, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2014 [1936].

³⁵⁾ H.-J. Schumacher u. E. O. Wiig, ebenda **52**, 3132 [1930]; Z. physik. Chem. Abt. B **11**, 45 [1930].

³⁶⁾ J. E. Booher u. G. K. Rollefson, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2288 [1934].

Rollefson gibt für diese Reaktion ein kompliziertes Schema mit Br , Br_2 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}$ und $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$ an. Man kann jedoch, und wir halten dies nach dem Vorhergehenden für zweckmäßiger, die Versuche durch folgende wesentlich einfachere Reaktionsfolge deuten.

1. $\text{Br}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{Br} + \text{Br}$
2. $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{Br} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2\text{Br}$
3. $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Br}$
4. $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br} + \text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2 + \text{Br}$
5. $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{Br}_2$
6. $\text{Br} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Br}_2$

$$\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = \frac{2J_{\text{abs.}} \cdot k_2 \cdot k'_1 [\text{Br}_2] \cdot [\text{C}_2\text{H}_2]}{k_2 k_3 [\text{C}_2\text{H}_2] + k_4 (k_3 + k'_1 [\text{Br}_2] + k_5)}$$

Diese Gleichung geht für kleines $[\text{C}_2\text{H}_2]$ in obige Gleichung II über und hat für großes C_2H_2 eine Form, die nicht stark von I abweicht.

Wir glauben durch die angeführten Beispiele gezeigt zu haben, daß bei den Lichtreaktionen der Halogene Gesetzmäßigkeiten auftreten, die gestatten, bestimmte Voraussagen über den Verlauf und das Verhalten derartiger Reaktionen unter den verschiedenen Versuchsbedingungen zu machen.

Zusammenfassung.

Es werden die Lichtreaktionen der Halogene mit aliphatischen Verbindungen eingehend behandelt. Es wird gezeigt, daß die Überführung von C—H- in C—Hal-Bindungen und die von C=C-Doppel- und C≡C-Dreifach- in die entsprechenden Halogenbindungen C—C und C—C in

Hal Hal Hal Hal

ihrem Verlaufe wesentliche, gemeinsame Züge aufweisen.

Die Reaktionen sind Kettenreaktionen von beträchtlicher Kettenlänge. Sie sind dadurch charakterisiert, daß primär Halogenatome entstehen, die durch Reaktion mit dem Kohlenwasserstoff Radikale bilden. Im Falle der Halogenierung von C—H-Bindungen entsteht auf diese Weise Chlorwasserstoff und ein Radikal mit dreiwertigem Kohlenstoff. Werden Doppel- und Dreifachbindungen halogeniert, so lagert sich das Halogenatom unter Aufspaltung der Doppel- und Dreifachbindung an. Es entstehen also ebenfalls Radikale. Durch Reaktion dieser mit den Halogenmolekülen entstehen dann unter Rückbildung eines Halogenatoms, das die Kette fortsetzt, die entsprechenden Halogenierungsprodukte. Jede Reaktion, die einen der Kettenträger, also ein Halogenatom oder ein Radikal, verbraucht, ohne ein solches rückzubilden, beendet die Kette.

Die kettenabbrechende Reaktion ist für die einzelnen Fälle häufig verschieden. Sie beeinflusst die Quantenausbeute und auch die äußere Form der Geschwindigkeitsgleichung maßgebend. Das Auftreten ähnlich gebauter Radikale bei den verschiedenen Reaktionen bedingt, daß sich diese, nicht nur in ihrem kinetischen, sondern auch in ihrem chemischen Verhalten häufig weitgehend ähneln. So ist ganz besonders der Einfluß des Sauerstoffs charakteristisch. Sauerstoff hemmt durchweg bereits in geringer Menge die Halogenierungsreaktionen sehr stark, ist er in größerer Menge zugegen, so treten nunmehr sensibilisierte Oxydationen auf.

Es werden die verschiedenen, quantitativ untersuchten Reaktionen kritisch besprochen und ihre Reaktionsschemata angegeben.

Es wird gezeigt, daß kein Grund vorliegt, mit Molekülen der Art Cl_3 und Br_3 zu rechnen.

Der Einfluß des Lösungsmittels auf diese Reaktionen wird erörtert.