

## Homogene Katalyse durch Halogene

Von H.-J. SCHUMACHER

o. Professor und Direktor des Instituts für Physikalische Chemie  
der Universität Frankfurt a. M.

Eingeg. 24. Mai 1937

Im folgenden sollen einige Gruppen von Reaktionen besprochen werden, deren gemeinsames Kennzeichen ist, daß ihre Geschwindigkeit durch Halogene beeinflusst wird. Als weiteres Auswahlprinzip soll gelten, daß nur die Reaktionen behandelt werden, nach deren Ablauf die gesamte Menge des Halogens erhalten geblieben ist. D. h. also, beliebig große Mengen der Substanz sollen bei diesen Reaktionen durch kleine Mengen Halogen umgesetzt werden können. Demgemäß gehören die hier zu besprechenden Erscheinungen zu dem Gebiet der homogenen Katalyse. Soweit es sich um thermische Reaktionen handelt, sind es im wesentlichen Zerfallsprozesse, deren Geschwindigkeit durch die Halogene beeinflusst wird.

Man kann nun von vornherein, ohne daß man Einzelheiten über die betreffenden Reaktionen weiß, bestimmte Aussagen über die Möglichkeiten machen, wie diese Katalysen zu erklären sind. Man kann grundsätzlich zwischen einer mehr chemischen (Fall I) und einer mehr physikalischen Deutung (Fall II) unterscheiden\*).

Fall I. Im ersten Fall geht das Halogen mit einem der Reaktionspartner eine chemische Reaktion ein. Hierbei werden Produkte von großer Reaktionsfähigkeit gebildet, die durch Umsetzungen mit sich selbst oder mit den Ausgangsmolekülen die Endprodukte der Reaktion bilden und, was wesentlich ist, das Halogen zurückliefern, so daß dessen Wirksamkeit erhalten bleibt. Falls die auf die Primärreaktion folgenden Reaktionen schnell genug verlaufen, wird man als Geschwindigkeitsgesetz das folgende erhalten:

$$I, 1 \quad v = k \cdot [Hal_2] \cdot [A],$$

wobei  $v$  die Geschwindigkeit,  $k$  die Geschwindigkeitskonstante,  $[Hal_2]$  die Konzentration an Halogenen und  $[A]$  die Konzentration des Stoffes ist, dessen Zerfall katalysiert wird. Herrschen diese einfachen Bedingungen nicht, so werden die Konzentrationen des Halogens und der Substanz in komplizierter Weise in der Geschwindigkeitsgleichung stehen.

Zu bemerken ist noch, daß das Halogen natürlich als Molekül oder als Atom die Reaktion eingehen kann. Entsprechend dem thermodynamischen Gleichgewicht  $Hal_2 \rightleftharpoons 2Hal$  ist ja stets eine bestimmte Konzentration von Halogenatomen vorhanden. Reagieren die Atome, so wird die Reaktionsgleichung i. allg. ein etwas anderes Aussehen haben, als bei Reaktion der Moleküle. Im einfachsten Falle wird für  $[Hal_2]^{1/2}$  Quadratwurzel  $[Hal_2]$  eintreten.

Fall II. Das Halogen wirkt mehr physikalisch, a) etwa derart, daß es besonders gut aktivierend wirkt, also die Konzentration der zur Reaktion geeigneten Moleküle erhöht, oder b) daß durch Stoß mit ihm die Zerfallswahrscheinlichkeit eines an sich noch stabilen aktiven Moleküls vergrößert wird, oder c) daß es mit einem der anderen Moleküle einen aktiven Komplex bildet, der an sich chemisch nicht realisierbar zu sein braucht, jedoch solche Eigenschaften besitzt,

daß durch seinen Eigenzerfall und durch Stöße mit den übrigen Molekülen der beobachtete Reaktionsverlauf zustande kommt.

Über die Wahrscheinlichkeit, mit der man die Reaktionstypen a, b, c anzutreffen erwarten wird, soll kurz einiges gesagt werden.

Der Fall IIa, bei dem die Zerfallsgeschwindigkeit einer Substanz ohne Änderung der Aktivierungswärme allein durch Vergrößerung der Anzahl der „aktiven“ Moleküle erhöht wird, ist offenbar nur dann realisierbar, wenn die statistische Gleichgewichtskonzentration der „aktiven“ Moleküle nicht erreicht ist. Das tritt z. B. in dem Druckgebiet ein, in dem die Konstante einer monomolekularen Zerfallsreaktion zu sinken beginnt. Die katalytische Wirksamkeit des Halogenmoleküls würde dann darin bestehen, daß es die Rolle eines besonders guten Energieüberträgers übernimmt. Es ist jedoch zu erwarten, daß derartige Fälle selten auftreten. Fall IIa wird demnach ohne besondere Bedeutung sein.

Beim Reaktionstyp IIb soll die Lebensdauer eines bereits „aktiven“ Moleküls durch Stoß mit einem Halogenmolekül verringert werden. Man kann sich das so vorstellen, daß durch die Nähe des Halogenmoleküls die einzelnen Energiezustände des „aktiven“ Moleküls so verändert werden, daß an sich für das ungestörte Molekül verbotene Übergänge nunmehr eintreten können. Dies wirkt sich wie eine Herabsetzung der Lebensdauer, also wie eine Vergrößerung der Zerfallsgeschwindigkeit aus. Auch diese Reaktionen dürften jedoch nur selten auftreten.

Fall IIc stellt einen im Vergleich zu den eben besprochenen außerordentlich wichtigen Reaktionstyp dar. Man kann, wie schon *Hinshelwood*<sup>1)</sup> gezeigt hat, unter der Annahme der Bildung eines Komplexes ( $k_1$ ) und der Forderung, daß dieser Komplex ( $X$ ) entweder in die Reaktionsprodukte und in Halogen zerfallen ( $k_2$ ) oder durch Stoß mit dem Katalysator- ( $k_3$ ) bzw. mit dem Ausgangsmolekül ( $k_4$ ) wieder entaktiviert wird, d. h. in seine Ausgangsstoffe zerfällt, die folgenden Gleichungen aufstellen.

( $k_1 \cdots k_4$ ) sind die Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Vorgänge,  $[X]$  die Konzentration des aktiven Komplexes,  $[Hal_2]$  die des Halogens,  $[A]$  die der Ausgangssubstanz.

### Reaktionsschema.

1.  $A + Hal_2 = X \quad (k_1)$ .
2.  $X \rightarrow B + C + Hal_2 \quad (k_2)$ . Zerfall in die Endprodukte.  
Rückbildung des Halogens.
3.  $X + Hal_2 = 2Hal_2 + A \quad (k_3)$  } Desaktivierung unter Zerfall
4.  $X + A = Hal_2 + 2A \quad (k_4)$  } in die Ausgangsstoffe.

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1 [Hal_2] \cdot [A]$$

$$-\frac{d[X]}{dt} = k_2 \cdot [X] + k_3 \cdot [X] [Hal_2] + k_4 \cdot [X] \cdot [A] + \dots$$

Im stationären Gleichgewicht ist die Bildungsgeschwindigkeit des Komplexes gleich seiner Zerfallsgeschwindigkeit. Hieraus

\*) Eine Unterscheidung dieser Art ist zweckmäßig, wenn auch ihrem inneren Wesen nach zwischen beiden Fällen häufig nur schwer scharfe Grenzen gezogen werden können.

<sup>1)</sup> S. Bairstow u. C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **142**, 77 [1933].

erhält man für die Zerfallsgeschwindigkeit des Ausgangsstoffes,  $-\frac{d[A]}{dt}$ , folgendes Ergebnis:

$$\text{IIc, 1} \quad -\frac{d[A]}{dt} = k_2[X] = \frac{k_1[\text{Hal}_2] \cdot [A]}{1 + \frac{k_3}{k_2} \cdot [\text{Hal}_2] + \frac{k_4}{k_2} [A] + \dots}$$

Falls außer den angegebenen noch fremde Moleküle  $A_n$  zugegen sind, die deaktivierend wirken, so erhält der Nenner der Gleichung IIc, 1 weitere Summanden der Form  $\frac{k_n}{k_2} [A_n]$ . Wesentlich für diese Gedankengänge ist, daß der „Komplex X“ für seinen Zerfall eine erheblich geringere Aktivierungswärme benötigt als das Ausgangsmolekül. Hierdurch wird die größere Zerfallsgeschwindigkeit bedingt.

Für einige Extremwerte der angegebenen Konstanten erhält man sehr vereinfachte Gleichungen.

Für den Fall, daß  $k_3 \sim k_4 \ll k_2$ , das ist gleichbedeutend mit dem Fall, daß jeder Komplex in die Endprodukte zerfällt, wird

$$\text{IIc, 2} \quad -\frac{d[A]}{dt} = k_1 \cdot [\text{Hal}_2] \cdot [A]$$

für  $k_3 \gg k_2$  und große Konzentration des Halogens wird

$$\text{IIc, 3} \quad -\frac{d[A]}{dt} = k' [A]$$

Die Geschwindigkeit ist in diesem Falle für genügend große Konzentration des Halogens, von dessen Konzentration unabhängig und proportional der Konzentration des Ausgangsstoffes.

Und für  $k_4 \gg k_2$  wird

$$\text{IIc, 4} \quad -\frac{d[A]}{dt} = k'' [\text{Hal}_2]$$

Die Geschwindigkeit ist in bezug auf die Konzentration der Ausgangssubstanz nullter Ordnung und in bezug auf die Konzentration des Katalysators 1. Ordnung.

Reaktionen, die zu IIc gehören, können also den verschiedensten kinetischen Gesetzen gehorchen. Von *Hinshelwood* u. Mitarb. sind Beispiele für die meisten dieser Fälle aufgefunden worden. Es muß jedoch betont werden, daß es nicht immer leicht ist, lediglich aus Geschwindigkeitsmessungen zwischen den Reaktionen von Typ I und IIc zu unterscheiden, da beide bisweilen nach demselben Geschwindigkeitsgesetz verlaufen (z. B. I, 1 und IIc, 2). Es ist deshalb zu erwarten, wie es auch bereits tatsächlich in einigen Fällen geschehen ist (siehe die folgenden Kapitel) daß eine eingehende Untersuchung der einzelnen Reaktionen korrigierend in die bisherige Einteilung eingreifen wird.

Die bisher klassifizierten Reaktionen sind rein thermische Reaktionen. Man kann jedoch als katalytische Prozesse auch alle die photochemischen Reaktionen der Halogene auffassen, die der eingangs gestellten Bedingung genügen, daß nach Beendigung der Reaktion das Halogen wieder vollständig erhalten ist. Diese Reaktionen pflegt man i. allg. als „durch belichtetes Halogen sensibilisierte Reaktionen“ zu bezeichnen.

Im folgenden wird in der Reihenfolge Jod, Brom, Chlor, Fluor, eine Anzahl Reaktionen der eben geschilderten Art kurz besprochen. Im Rahmen dieser Arbeit ist es natürlich nicht möglich, die bisher erschienene Literatur vollständig zu berücksichtigen.

### Die Jodkatalyse.

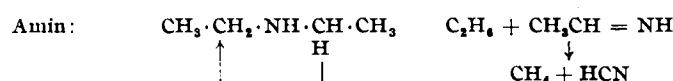
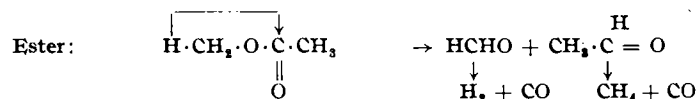
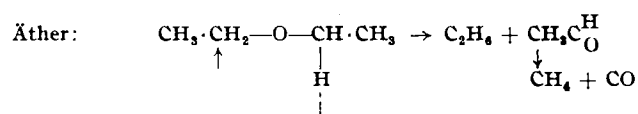
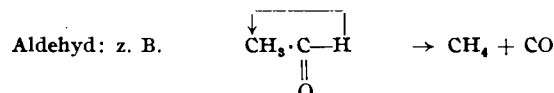
Von *Hinshelwood* u. Mitarb. ist gefunden worden, daß die Zerfallsgeschwindigkeit einer Anzahl organischer Moleküle durch Jodzusatz beträchtlich gesteigert

wird<sup>1,2,3,4,5,6,7</sup>): Die Reaktionsgeschwindigkeit des Zerfalls zahlreicher Äther, wie Methyl-Äthyl-, Isopropyl-Methyl-, Diäthyl- und Diisopropyl-Äther, wird durch 10 mm Jod um einen Faktor von  $10^2$ – $10^5$  erhöht. Dimethyläther wird nicht katalysiert. Auch der Zerfall einiger Aldehyde, ausgenommen der des Formaldehyds, der unbeeinflusst bleibt, wird durch Jod beschleunigt.

Der Zerfall von Acet- und Propion-Aldehyd wird z. B. durch 10 mm Jod auf das 10<sup>4</sup>fache gebracht. Ähnlich verhalten sich zahlreiche Alkohole, ausgenommen Methylalkohol, der nur schwach katalysiert wird, und auch Ester, wie z. B. Methylformiat und Methylacetat, desgl. viele Amine, wie Diäthyl-, Dimethyl-, Trimethyl- und Triäthyl-Amin. Äthylamin zeigt keine Katalyse.

Während beim Aldehyd- und Ätherzerfall die Reaktionsprodukte der katalysierten und nicht katalysierten Reaktion die gleichen sind, bestehen bei den übrigen Reaktionen hierin mehr oder minder große Unterschiede.

Nach *Hinshelwood* kann man die Primärreaktion beim Zerfall der Amine mit dem der Äther und den Zerfall der Ester mit dem der Aldehyde oder Äther vergleichen. Alle diese Reaktionen kann man so deuten, daß primär ein H-Atom wandert.



Der Verlauf aller dieser Reaktionen läßt sich durch Gleichungen vom Typ IIc wiedergeben, weshalb *Hinshelwood* u. *Bairstow*<sup>8</sup>) alle diese Reaktionen auch zu dieser Klasse rechnen. Die Anwesenheit des Jods im Komplex soll die Bindungsenergie des beweglichen H-Atoms verringern, die Aktivierungsenergie auf ein Minimum herabsetzen und dafür Sorge tragen, daß sich die Energie bevorzugt an einer für den Zerfall günstigen Stelle ansammelt. Typisch ist, daß in zahlreichen Fällen die Zerfallsgeschwindigkeit der Größenordnung nach mit der Anzahl der Stöße übereinstimmt, die zwischen Jod und der zu zerfallenden Substanz stattfinden, wenn man annimmt, daß die experimentell gefundene Aktivierungswärme in nur 2 Quadratern lokalisiert ist.

Da die einzelnen Moleküle, falls sie monomolekularen Zerfall zeigen, i. allg. eine große Anzahl angeregter Freiheitsgrade benötigen, so glauben wir, daß obiger Befund zugunsten der chemischen Theorie einer bimolekularen Umsetzung spricht. Denn obiges Ergebnis ist charakteristisch für bimolekulare Reaktionen, auch wenn die Moleküle kompliziert gebaut sind. So geistreich auch die weiter oben entwickelte Theorie ist, so wird zum mindesten der Che-

<sup>1</sup>) *Glass* u. *C. N. Hinshelwood*, J. chem. Soc. London **1929**, 1815.

<sup>2</sup>) *K. Clusius* u. *C. N. Hinshelwood*, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **128**, 82 [1930].

<sup>3</sup>) *K. Clusius*, J. chem. Soc. London **1930**, 2607.

<sup>4</sup>) *F. F. Musgrave* u. *C. N. Hinshelwood*, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **187**, 20 [1932].

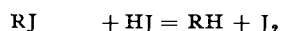
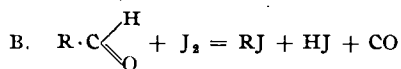
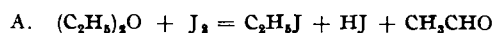
<sup>5</sup>) *S. Bairstow* u. *C. N. Hinshelwood*, J. chem. Soc. London **1933**, 1147.

<sup>6</sup>) *S. Bairstow* u. *C. N. Hinshelwood*, ebenda **1933**, 1155.

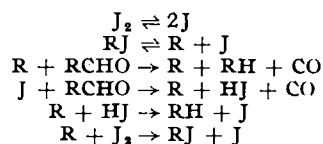
<sup>7</sup>) *S. Bairstow*, Trans. Faraday Soc. **29**, 1227 [1933].

miker zumal bei hohen Temperaturen nicht gern mit Komplexen operieren, die chemisch nicht realisierbar sind.

Tatsächlich ist es auch kürzlich *Faull* u. *Rollefson*<sup>9, 10)</sup> gelungen, zu zeigen, daß die Jodkatalyse fast aller der angegebenen Verbindungen — die Amine ausgenommen, bei denen noch keine eindeutigen Daten vorliegen — durch chemische Reaktionen des Jods mit den entsprechenden Molekülen zu erklären sind. (Die behandelten Reaktionen gehören also nicht zum Fall II, sondern zum Fall I.) Zu Beginn der Reaktion sinkt nämlich die Jodkonzentration mehr oder weniger ab, bisweilen sogar bis auf spektroskopisch nicht mehr nachweisbare Mengen. In einigen Fällen, beim Formaldehyd, Methylformiat und Methylalkohol, konnten sie Jodwasserstoff als Zwischenprodukt nachweisen. Da man kaum annehmen kann, daß ein Jodkomplex, wie ihn die Theorie von *Hinshelwood* verlangt, farblos ist, so deuten beide Befunde in gleichem Maße darauf hin, daß chemische Reaktionen des Jods mit den organischen Molekülen eintreten. *Faull* u. *Rollefson* schlagen für die Äther-, Aldehyd- und Alkohol-Katalysen folgendes Schema vor:



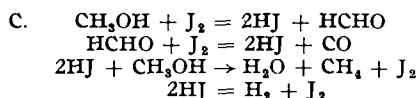
Besonders bei tieferen Temperaturen muß man noch die folgenden Reaktionen<sup>11)</sup> berücksichtigen, da dann die Reaktion  $RJ + HJ = RH + J_2$  nicht mehr schnell genug verläuft, um die beobachtete Geschwindigkeit zu erklären.



Mit Hilfe dieses Gleichungssystems kann man den Zerfall des Acet- und Propion-Aldehyds in allen Einzelheiten quantitativ wiedergeben. Formaldehyd reagiert zwar mit Jod nach der Gleichung



aber, da Jodwasserstoff mit Formaldehyd nicht weiter reagiert, so wird der Zerfall des Formaldehyds durch geringe Mengen Jod praktisch nicht beeinflusst, obwohl natürlich das Jod durch Reaktion verschwindet.



Das Jod wird im Ablauf des Reaktionsspiels stets wieder erneuert, so daß es früher oder später nach Ablauf der Reaktion wieder völlig vorhanden ist.

#### Katalyse durch Jodatome.

Es gibt eine Anzahl von Jodkatalysen, wie die des  $N_2O$ <sup>12, 13)</sup>,  $C_2H_4J_2$ <sup>14, 15, 16)</sup>,  $C_4H_7J$ <sup>17)</sup>,  $CCl_3CHO$ <sup>18)</sup>, bei denen

<sup>9)</sup> R. F. Faull u. G. K. Rollefson, J. Amer. chem. Soc. 58, 1755 [1936].

<sup>10)</sup> G. K. Rollefson u. R. F. Faull, ebenda 59, 625 [1937].

<sup>11)</sup> R. A. Ogg, ebenda 56, 526 [1934].

<sup>12)</sup> S. Musgrave u. C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A 137, 25 [1932].

<sup>13)</sup> M. Volmer u. Bogdan, Z. Physik. Chem. Abt. B 21, 257 [1933].

<sup>14)</sup> M. Polissar, J. Amer. chem. Soc. 52, 1956 [1930].

<sup>15)</sup> H.-J. Schumacher, ebenda 52, 3132 [1930].

<sup>16)</sup> L. Arnold u. G. B. Kistiakowsky, J. chem. Physics 1, 166 [1934].

<sup>17)</sup> R. A. Ogg u. M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. 31, 482 [1935].

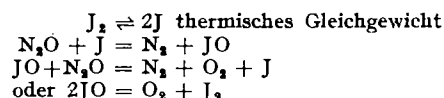
<sup>18)</sup> V. H. Verhoek u. C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A 146, 334 [1934].

die Zerfallsgeschwindigkeit durch die Wurzel aus der Jodkonzentration bestimmt wird. Hierzu kommt neuerdings noch die thermische, durch Jod katalysierte Umlagerung von cis- in trans-Zimtsäure<sup>19)</sup>, die ebenfalls diesem Gesetz folgt. Dies deutet darauf hin, daß die Jodatome und nicht die Jodmoleküle wirksam sind. Im Falle des Äthylens konnte das von *Schumacher* u. *Wiig*<sup>20)</sup> eindeutig bewiesen werden. Beim Chloralzerfall, dessen Kinetik nach IIc, 3<sup>18)</sup> dargestellt werden kann, glauben wir ebenfalls, daß die Katalyse durch chemische Reaktion der Jodatome bedingt ist. Beim Stickoxydulzerfall halten wir es für wahrscheinlich, und bei den Jodiden ist es sicher.

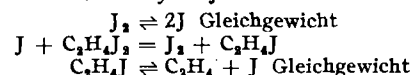
Für die hier angegebene Deutung des Chloralzerfalls spricht nach unserer Auffassung, daß sich dessen Zerfallsgeschwindigkeit quantitativ als bimolekulare Reaktion zwischen Jodatomen und Chloralmolekülen berechnen läßt, wenn man die experimentell gefundene Aktivierungsenergie auf 2 Quadratterme verteilt. Der unkatalysierte Zerfall benötigt eine große Anzahl von Quadrattermen.

Der jod-katalysierte Zerfall der angeführten Moleküle wird demnach etwa wie folgt verlaufen:

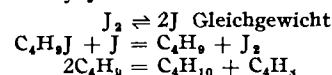
#### 1. $N_2O$ -Zerfall:



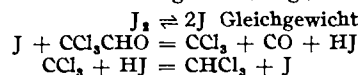
#### 2. Bildung und Zerfall des Äthylenjodids:



#### 3. Zerfall des sek. Butyljodids:

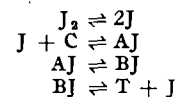


#### 4. Für den Chlorzerfall schlagen wir folgendes Schema vor:



(Das Chloroform zerfällt bei der hohen Versuchstemperatur weiter.)

#### 5. cis-trans-Umlagerung der Zimtsäure (in Benzol gelöst) nach Dickinson u. Lotzkar:



Hierbei bedeutet C und T cis- bzw. trans-Zimtsäure und AJ und BJ die durch Anlagerung von Jodatomen an diese Säure gebildeten Produkte. AJ und BJ können identisch sein.

#### Durch belichtetes Jod sensibilisierte Reaktionen.

Es gibt nur wenige genauer untersuchte Reaktionen dieser Art. Unter diesen befinden sich im Gegensatz z. B. zum Chlor (siehe dort) keine sensibilisierten Oxydationen. Es sind vielmehr durchweg katalysierte Zerfallsreaktionen oder cis-trans-Umlagerungen.

Wie schon erwähnt, zerfällt  $N_2O$  und auch  $C_2H_4J_2$  in Gegenwart von belichtetem Jod, und zwar schon bei tieferer Temperatur als im Dunkeln. Von *Schumacher* u. *Wiig*<sup>20)</sup> ist die letzte Reaktion in allen Einzelheiten quantitativ berechnet worden. Es zeigte sich, daß der Mechanismus, wenn man den thermischen Zerfall des Jods durch die Reaktion  $J_2 + h\nu = 2J$  ersetzt, völlig mit dem der thermischen Reaktion übereinstimmt. Auch für die  $N_2O$ -Katalyse dürfte der gleiche Mechanismus gelten wie für

<sup>19)</sup> R. L. Dickinson u. H. Lotzkar, J. Amer. chem. Soc. 59, 472 [1937].

<sup>20)</sup> H.-J. Schumacher u. E. O. Wiig, Z. physik. Chem. Abt. B. 11, 45 [1934].

die thermische Reaktion. Ähnlich liegt es bei der durch belichtetes Jod sensibilisierten Umlagerung der cis- in die trans-Zimtsäure<sup>21)</sup> (gelöst in  $\text{CCl}_4$ ). Wie neuere Versuche von Forbes u. Nelson<sup>22)</sup> zeigen, wird auch der Zerfall des 1,2-Dijod-butans durch belichtetes Jod katalysiert. Der Mechanismus dürfte im wesentlichen dem des Zerfalls vom Äthylenjodid entsprechen.

Wir wollen hiermit das Kapitel abschließen. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich nahezu alle durch Jod katalysierten Reaktionen organischer Substanzen, soweit sie nicht nur kinetisch, sondern auch chemisch-analytisch genau untersucht sind, mit Hilfe der chemischen Theorie (Fall I) der Katalyse deuten lassen, also durch chemische Reaktionen der Jodmoleküle oder Jodatome. Die Fälle, bei denen eine eingehende chemisch analytische Untersuchung noch aussteht, sprechen zum mindesten nicht gegen diese Theorie. Wesentlich für die Wirksamkeit des Jodmoleküls als Katalysator für organische Zerfallsreaktionen scheint zu sein, daß dies Molekül ein bewegliches H-Atom hat. Hierauf hat schon Hinshelwood aufmerksam gemacht. Für Reaktionen, bei denen J-Atome wirken, gilt letztere Einschränkung nicht.

### Die Bromkatalyse.

Über die Bromkatalyse von Zerfallsreaktionen organischer Verbindungen liegen nur wenige Arbeiten vor. Nach Fromherz<sup>23)</sup> gehört der Acetaldehyd-Zerfall hierzu. Die Reaktionsgeschwindigkeit verläuft proportional der Bromkonzentration und hängt von der Aldehydkonzentration in komplizierter Weise ab. Die Ergebnisse lassen sich nach IIc, 3 darstellen und werden durch „Komplexbildung“ gedeutet, ganz entsprechend der Hinshelwoodschen Deutung der Jodkatalyse des Acetaldehyds.

Es konnte von uns<sup>24)</sup> jedoch der Beweis erbracht werden, daß hier keine Bromkatalyse vorliegt. Bei der hohen Reaktionstemperatur (300–400°) reagiert das Brom sehr schnell mit dem Aldehyd und wird nach Beendigung der Reaktion nicht mehr rückgebildet. Dagegen tritt, wie analytisch festgestellt wurde, Bromwasserstoff auf. Wir konnten ferner zeigen, daß eine dem Brom entsprechende Menge Bromwasserstoff den Aldehydzerfall in ähnlicher Weise beschleunigt wie Brom. Hieraus muß man folgern, daß nicht das Brom, sondern die Reaktionsprodukte des Broms mit dem Aldehyd, im wesentlichen Methylbromid und Bromwasserstoff, die Katalyse bedingen.

Eine Reihe von Arbeiten<sup>25–32)</sup> befaßt sich mit dem thermischen durch Brom katalysierten Ozonzerfall. Der Reaktionsverlauf wird außerordentlich stark durch die Temperatur beeinflusst.

Unterhalb 15°, am besten bei 0°, verläuft der Ozonzerfall nach kurzer Induktionsperiode mit einer Geschwin-

digkeit, die proportional der zugesetzten Brommenge ist. Die Geschwindigkeit ist, solange die Ozonkonzentration größer als einige Millimeter ist, von dessen Konzentration unabhängig und wird auch vom Verhältnis Oberfläche/Volumen nicht beeinflusst. Charakteristisch ist, daß in diesem Temperaturgebiet an der Wand ein fester kristalliner Beschlag eines Bromoxyds von der Bruttoformel  $(\text{Br}_3\text{O}_8)_n$ <sup>27)</sup> auftritt. Dieses Oxyd zerfällt proportional seiner Menge in Brom und Sauerstoff, das Brom wird, solange genügend Ozon vorhanden ist, sofort wieder rückoxydiert. Hierdurch wird erklärt, daß die Zerfallsgeschwindigkeit proportional  $[\text{Br}_2]^1$  und  $[\text{O}_3]^0$  verläuft. Ist das Ozon nahezu aufgebraucht, so zerfällt das Oxyd je nach der Temperatur mehr oder minder schnell. Sein Zerfall wird durch freies Brom katalysiert. Die Bildung des festen Oxyds  $(\text{Br}_3\text{O}_8)_n$  geht wahrscheinlich über gasförmige Bromoxyde vonstatten, die sich während der Induktionsperiode bilden. Bekannt ist zwar nur das  $\text{Br}_2\text{O}^{33, 34, 35)}$ , aber in Analogie zur Chlorreaktion mit Ozon sollte man hier die Bildung instabiler Oxyde der Form  $\text{BrO}$  und  $\text{BrO}_2$  erwarten, die sich dann nach weiterer Reaktion mit Ozon bei tiefer Temperatur unter Kondensation zum  $(\text{Br}_3\text{O}_8)_n$  umsetzen.

Während man also die Vorgänge bei tiefen Temperaturen wenigstens im wesentlichen zu deuten vermag, werden sie bei höheren Temperaturen mehr und mehr unübersichtlich und verwickelt. Nach einer Induktionsperiode, deren Dauer durch die Größe und Vorbehandlung der Wand stark beeinflusst wird, geht die Reaktion je nach der Konzentration der Reaktionsteilnehmer und der Zusatzgase in eine mehr oder minder heftige Reaktion, häufig in eine Explosion über.

Die Reaktion setzt an der Wand ein. Von hier geht ein aktives Produkt, man sollte annehmen ein reaktives Bromoxyd, in den Gasraum über. Es folgen stark exotherme Reaktionen, die je nach den Bedingungen zu Kettenverzweigungen und all den Phänomenen Anlaß geben, wie wir sie für derartige Reaktionen nach den Untersuchungen von Semenov<sup>36)</sup> erwarten. Nach Ende der Reaktion ist jedenfalls alles Ozon zerfallen und alles Brom wieder rückgebildet. Das Brom wirkt im wesentlichen durch die Bildung reaktiver Zwischenprodukte (Oxyde) zerfallsbeschleunigend auf das Ozon ein, möglicherweise auch unter gewissen Bedingungen nach Adsorption an Grenzflächen rein „katalytisch“.

Der Stickoxydulzerfall wird, wie Hinshelwood<sup>10)</sup> und Volmer<sup>13)</sup> gezeigt haben, ebenfalls durch Brom katalysiert. Die Reaktion verläuft ganz wie beim Jod, nur entsprechend der größeren Dissoziationswärme des Broms bei etwas höherer Temperatur. Auch hier sind die Bromatome wirksam. Zur Deutung sei auf das vorige Kapitel verwiesen.

### Durch belichtetes Brom sensibilisierte Reaktionen.

Reaktionen dieser Art sind in großer Zahl bekannt. Es sind im wesentlichen induzierte Zerfallsreaktionen oder sensibilisierte Oxydationen.

Das älteste bekannte Beispiel dieser Art ist der sensibilisierte Ozonzerfall<sup>37)</sup>. Da primär Br-Atome entstehen, handelt es sich also hier um die Reaktionen der Bromatome mit Ozon.

<sup>21)</sup> A. Berthoud u. Ch. Ureck, J. Chim. physique **27**, 291 [1930].

<sup>22)</sup> G. S. Forbes u. A. F. Nelson, J. Amer. chem. Soc. **59**, 693 [1937].

<sup>23)</sup> H. Fromherz, Z. physik. Chem. Abt. B. **25**, 310 [1934].

<sup>24)</sup> W. Brenschede u. H.-J. Schumacher, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 452 [1937].

<sup>25)</sup> B. Lewis u. H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. Abt. A. **138**, 462 [1928].

<sup>26)</sup> B. Lewis u. H.-J. Schumacher, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **35**, 651 [1929].

<sup>27)</sup> B. Lewis u. H.-J. Schumacher, Z. anorg. allg. Chem. **182**, 182 [1929].

<sup>28)</sup> B. Lewis u. H.-J. Schumacher, Nature **125**, 129 [1930].

<sup>29)</sup> B. Lewis u. H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. Abt. B. **16**, 423 [1930].

<sup>30)</sup> B. Lewis u. Feitknecht, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3185 [1932].

<sup>31)</sup> B. Lewis u. Feitknecht, ebenda **53**, 2910 [1931].

<sup>32)</sup> B. Lewis u. Feitknecht, Z. physik. Chem. Bodenstein-Festband 113 [1931].

<sup>33)</sup> E. Wahl u. G. Rienäcker, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1098 [1930].

<sup>34)</sup> W. Brenschede u. H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. Abt. B. **29**, 356 [1935].

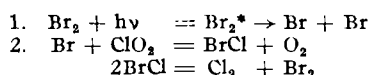
<sup>35)</sup> W. Brenschede u. H.-J. Schumacher, Z. anorg. allg. Chem. **226**, 370 [1935].

<sup>36)</sup> N. Semenov: Chemical Kinetics and Chemical Reactions, Oxford 1935.

<sup>37)</sup> K. F. Bonhoeffer, Z. physik. Chem. Abt. B. **13**, 94 [1923].

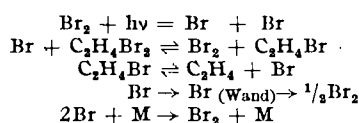
Auch beim sensibilisierten Zerfall des Chlordioxyds<sup>38)</sup> werden die Bromatome die maßgebende Rolle spielen. Wenn auch gemäß der bei diesen Versuchen verwendeten Wellenlänge von 546 mμ primär keine Br-Atome entstehen, so dürften doch — in Analogie zu bekannten Fällen beim Chlor und Jod —, da die absorbierte Energie (52 kcal) größer als die Dissoziationsenergie (45,2 kcal) des Broms ist, die primär entstandenen angeregten Brommoleküle nach einem Stoß mit einem anderen Molekül in Br-Atome dissoziieren.

Der Zerfall verläuft möglicherweise nach



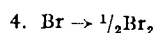
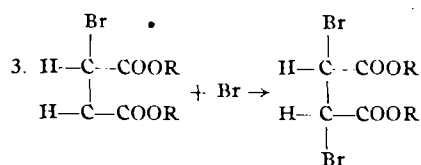
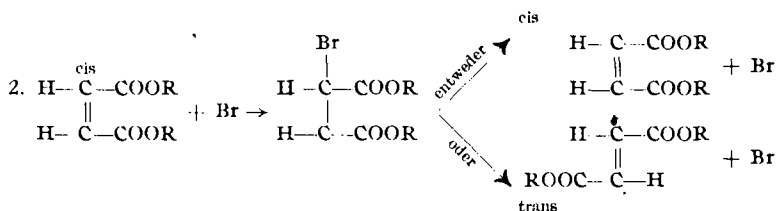
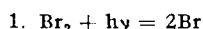
Reaktion 2 ist, wenn man nicht für BrO eine Bildungswärme von etwa 60 kcal annehmen will, was allerdings nicht völlig ausgeschlossen ist, die einzig mögliche exotherme Reaktion.

Erwähnt soll noch werden der von Carrico u. Dickinson<sup>39)</sup> sehr genau untersuchte Zerfall von Dibromtetrachloräthan bei Gegenwart von Brom im Licht. Diese Reaktion ähnelt weitgehend dem durch Jod sensibilisierten Zerfall des Äthylenjodids, dessen Mechanismus von Schumacher u. Wiig<sup>20)</sup> aufgeklärt wurde. Beide Mechanismen sind auch weitgehend analog, wie aus dem folgenden Schema ersichtlich ist:



Wichtig und interessant sind die durch Bromatome sensibilisierten cis-trans-Umlagerungen, die für verschiedene Maleinsäureester von Eggert u. Mitarb.<sup>40, 41, 42, 43)</sup> eingehend untersucht sind. Der Übergang von Maleinsäure in Fumarsäure verläuft mit einer Quantenausbeute von

Maleinsäure-Fumarsäure-Umwandlung.



mehreren 100 Mol/hv. Diesen Vorgang kann man wie folgt deuten: Ein Bromatom lagert sich an die Doppelbindung an und bildet ein wenig beständiges Radikal, das wieder leicht zerfällt. Da in dem Radikal die beiden C-

Atome frei drehbar sind, so kann der Zerfall in die cis- oder trans-Form erfolgen. Die Kette wird abgebrochen, wenn das Radikal mit einem Bromatom zu Dibrombernstein-säure umgewandelt wird, oder durch jede andere Reaktion, die einen Kettenträger vernichtet.

#### Durch belichtetes Brom sensibilisierte Oxydationen.

In der letzten Zeit ist eine Anzahl von Oxydationen aufgefunden worden, die bei Gegenwart von Sauerstoff durch belichtetes Brom eingeleitet werden. Sind es ungesättigte Verbindungen, so kann man vermuten, daß sich Bromatome an die Doppelbindung anlagern und so ein Radikal bilden. Sind es gesättigte Verbindungen, so wird durch ein Bromatom aus dieser Verbindung ein Atom herausgenommen, es handelt sich entweder um H-Atome, die HBr bilden oder um Br-Atome, die Br<sub>2</sub> bilden. Es entsteht ebenfalls ein Radikal. Diese Radikale reagieren mit dem Sauerstoff, wobei dann mehr oder minder komplizierte Gebilde entstehen, die für die weiteren Oxydationen maßgebend sind. Das Brom wird im Laufe der Reaktion rückgebildet.

Im hiesigen Institut wurde auf diese Weise Trichlorbrommethan<sup>44)</sup> in Phosgen und Bromchlorid umgesetzt, und Tetrabrommethan (in Lösung von CCl<sub>4</sub>) nahezu quantitativ in Bromphosgen und Brom umgewandelt<sup>45)</sup>. Die Radikale, die hier gebildet werden, sind CCl<sub>3</sub> und CBr<sub>3</sub>. Auf ähnliche Weise mögen Versuche indischer Forscher an organischen Säuren in Lösungen gedeutet werden.

#### Katalyse durch Chlor.

Die Anzahl der gut untersuchten thermischen Reaktionen, die Chlorkatalyse zeigen, ist erheblich geringer als die der photochemischen durch Chlor sensibilisierten Reaktionen. Von den organischen Substanzen ist nur der Diäthyläther bekannt, dessen Zerfall durch Chlor katalysiert wird. Nach Bairstow ist er nach Fall IIc, 3, also durch Komplexbildung zu deuten. Es steht aber noch die genaue chemische Untersuchung aus, die allein die Mittel in die Hand gibt, eindeutig den Mechanismus aufzuklären.

Ganz entsprechend der Jod- und Bromkatalyse gibt es auch eine Chlorkatalyse des N<sub>2</sub>O-Zerfalls. Wegen der größeren Dissoziationswärme des Chlors liegt die Reaktionstemperatur noch etwas höher als beim Brom. Der Mechanismus ist sicherlich in allen Fällen der gleiche, was besonders auch dadurch bestätigt wird, daß die wirkliche Aktivierungswärme des Vorganges, d. i. gefundene Aktivierungswärme minus 1/2 Dissoziationswärme des Halogens, in allen 3 Fällen die gleiche ist. Über das ClO, das möglicherweise als Zwischenprodukt auftritt, lassen sich aus Arbeiten über das Cl<sub>2</sub>O<sup>46)</sup> und ClO<sub>2</sub><sup>47, 48)</sup> gewisse Aussagen machen. Seine Dissoziationswärme läßt sich auf etwa 50 kcal abschätzen.

Wie Brom so katalysiert Chlor auch den Ozonzerfall. Entsprechend der größeren Stabilität der als Zwischenprodukte auftretenden Chloroxyde ist der Reaktionsverlauf i. allg. weniger heftig als beim Brom. Die Reaktion ist

<sup>38)</sup> J. W. Spinks u. J. M. Porter, J. Amer. chem. Soc. **56**, 264 [1934].

<sup>39)</sup> J. L. Carrico u. R. C. Dickinson, ebenda **57**, 1343 [1935].

<sup>40)</sup> J. Eggert, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **33**, 542 [1927].

<sup>41)</sup> F. Wacholtz, ebenda **33**, 545 [1927].

<sup>42)</sup> F. Wacholtz, Z. Physik **45**, 1 [1927].

<sup>43)</sup> R. Schmidt, Z. physik. Chem. Abt. B. **1**, 205 [1928].

<sup>44)</sup> W. Franke u. H.-J. Schumacher, unveröffentlichte Versuche.

<sup>45)</sup> W. Koblitz, H. Meißner u. H.-J. Schumacher, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1080 [1937].

<sup>46)</sup> W. Finkelnburg, H.-J. Schumacher u. G. Stieger, Z. physik. Chem. Abt. B. **15**, 127 [1931].

<sup>47)</sup> W. Finkelnburg u. H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. Bodenstein-Festband 104 [1931].

<sup>48)</sup> H.-J. Schumacher, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39**, 6 [1933].

von Bodenstein<sup>49)</sup> und insbes. von Schumacher<sup>50)</sup> eingehend untersucht worden. Der Mechanismus konnte auch, wenigstens in seinen Grundzügen, aufgeklärt werden. Primär entsteht wahrscheinlich durch Reaktion des Chlors mit Ozon ClO und ClO<sub>2</sub>; letzteres liefert mit Ozon ClO<sub>3</sub><sup>51)</sup>. ClO, ClO<sub>2</sub> und Ozon gehen dann weiter Reaktionen ein, die zur Rückbildung von Chlor und zum Zerfall des Ozons führen.

Beim Chlor ist auch der Reaktionstyp IIa, bei dem also das Halogen als Energieträger wirkt, verwirklicht. Der monomolekulare NO<sub>2</sub>Cl-Zerfall<sup>52, 53)</sup> kann nämlich im Gebiet, in dem bereits ein starker Druckeinfluß vorhanden ist, durch zugesetztes Chlor erheblich beschleunigt werden.

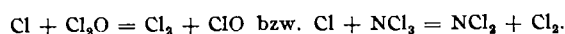
#### Photochemische, durch Chlor sensibilisierte Reaktionen.

Ähnlich wie beim Brom kann man auch hier zwischen sensibilisierten Zerfalls- und sensibilisierten Oxydationsreaktionen unterscheiden. Doch nehmen die letzteren eine ungleich wichtigere Stellung ein als die ersteren. Wir wollen uns zunächst kurz mit den Zerfallsreaktionen befassen. Vorausschicken kann man, daß es sich in allen Fällen um die Wirkung der Chloratome handelt.

Der Ozonzerfall wird katalysiert. Im Gegensatz zu den früheren Arbeiten, in denen eine Quantenausbeute von 2 angegeben<sup>54)</sup> wurde, für deren Deutung man ohne Schwierigkeit einen Mechanismus angeben konnte<sup>54)</sup>, muß man heute sagen, daß diese Reaktion äußerst kompliziert ist<sup>55, 56, 57)</sup>. Man hat hier eine Kettenreaktion vor sich, die auch nach Lichtausschluß noch weiter läuft, und deren Geschwindigkeit außer von der Konzentration der Reaktionsteilnehmer noch von der Lichtintensität der Gefäßwand und von Fremdgasen in wenig reproduzierbarer Weise abhängt. Ein Geschwindigkeitsgesetz und ein Reaktionsschema lassen sich dementsprechend nicht angeben. Sicher ist lediglich, daß als Zwischenprodukte leicht zersetzliche Chloroxyde entstehen, die weiter zerfallen.

Klar, wenigstens soweit es den Chloreinfluß betrifft, liegt dagegen der durch Chlor sensibilisierte Zerfall des Cl<sub>2</sub>O<sup>58, 59, 60)</sup> und des NCl<sub>3</sub><sup>60)</sup>.

Die im Anschluß an die Photodissoziation des Chlormoleküls stattfindenden Reaktionen sind:



Das Chlor wird also stets rückgebildet. ClO und NCl<sub>2</sub> geben Anlaß zu, wenigstens bei gewöhnlichen Temperaturen, kurzen Ketten.

#### Die sensibilisierten Oxydationen.

Sie treten häufig auf, wenn die Cl-Atome Gelegenheit haben, mit organischen Molekülen Radikale des 3wertigen Kohlenstoffs zu bilden. Voraussetzung ist, daß die Temperatur nicht zu hoch ist. Es scheint jedoch, daß die Art der Substituenten im Radikal eine wesentliche Rolle spielt, ob das gebildete Radikal eine Oxydationsreaktion eingeht oder nicht. Feststeht, daß in vielen Fällen von diesen Radikalen — wie z. B. COCl, CCl<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>H, CH<sub>2</sub>Cl, CHCl<sub>2</sub> — Sauerstoff angelagert wird. Die gebildeten Peroxyde geben durch Zerfall oder Reaktion mit anderen Molekülen Anlaß zu Kettenreaktionen. Hierbei entstehen Oxydationsprodukte, während das Chlor rückgebildet wird.

Die primäre Bildung der Radikale erfolgt durch Anlagerung von Cl-Atomen an Doppelbindungen oder durch Reaktion dieser mit ganz oder teilweise halogenierten Kohlenwasserstoffen. Diese Reaktionen, die an anderer Stelle<sup>61, 62)</sup> eingehend behandelt wurden, möchte ich nur kurz erwähnen. Es sind dies die durch Chlor sensibilisierte Bildung der Kohlensäure<sup>63, 64)</sup> aus Kohlenoxyd und Sauerstoff, die von Phosgen<sup>65, 66, 67)</sup> aus Chloroform und Sauerstoff, die von Phosgen<sup>68)</sup> aus Trichlorbrommethan und Sauerstoff, die von Kohlenoxyd<sup>69)</sup> aus Methylenchlorid und Sauerstoff, die von Trichloracetylchlorid<sup>70)</sup> aus Tetrachloräthylen und Sauerstoff und die von Dichloracetylchlorid<sup>71)</sup> aus Trichloräthylen und Sauerstoff. Das Studium dieser und ähnlicher Reaktionen verspricht wichtige Ergebnisse zu liefern und unsere Kenntnisse über die Reaktionen von Radikalen und von Peroxyden in bezug auf die verschiedensten Probleme der Reaktionskinetik zu vertiefen.

#### Fluor als Katalysator.

Über die katalytische Wirksamkeit des Fluors weiß man nur sehr wenig. Das Fluor ist derartig reaktionsfähig, daß es bei Berührung mit anderen Molekülen, die zu einer Umsetzung fähig sind, fast stets unter Bildung stabiler Produkte weiter reagiert.

Im hiesigen Institut ist kürzlich ein Fall, der zum Typ IIa zu rechnen ist, aufgefunden worden. Der monomolekulare Zerfall des F<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>72, 73)</sup> läßt sich nämlich durch Fluor katalysieren. Bei Drucken unterhalb von etwa 100 Millimeter Quecksilber sinkt die Zerfallsgeschwindigkeit des F<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stark ab. Zusatz von Fluor wirkt hierbei ebenso aktivierend wie Stickstoff und Kohlensäure und erheblich besser als Edelgase.

Hiermit soll die Übersicht über die katalytischen Reaktionen der Halogene abschließen. Das interessante und umfangreiche Gebiet dürfte noch längst nicht völlig erschlossen sein, wenn es auch bereits gelungen ist, die zahlreichen experimentellen Befunde systematisch zu ordnen und in vielen Fällen zu deuten. [A. 69.]

<sup>49)</sup> M. Bodenstein, E. Padelt u. H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. Abt. B. **5**, 209 [1929].

<sup>50)</sup> A. Hamann u. H.-J. Schumacher, ebenda **17**, 293 [1932].

<sup>51)</sup> H.-J. Schumacher u. G. Stieger, Z. anorg. allg. Chem. **84**, 712 [1929].

<sup>52)</sup> H.-J. Schumacher u. G. Sprenger, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **35**, 653 [1929].

<sup>53)</sup> H.-J. Schumacher u. G. Sprenger, Z. physik. Chem. Abt. B. **12**, 115 [1931].

<sup>54)</sup> H.-J. Schumacher u. C. Wagner, ebenda **5**, 199 [1929].

<sup>55)</sup> L. J. Heidt, G. B. Kistiakowsky u. G. S. Forbes, J. Amer. chem. Soc. **55**, 223 [1933].

<sup>56)</sup> Allmand u. J. W. P. Spinks, J. chem. Soc. London **1931**, 1652.

<sup>57)</sup> Allmand u. J. W. P. Spinks, ebenda **1932**, 599.

<sup>58)</sup> W. Finkelnburg, H.-J. Schumacher u. G. Stieger, Z. physik. Chem. Abt. B. **15**, 127 [1933].

<sup>59)</sup> H.-J. Schumacher u. R. V. Townend, ebenda **20**, 375 [1933].

<sup>60)</sup> Griffith u. R. Norrish, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **180**, 591 [1931].

<sup>61)</sup> H.-J. Schumacher, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 522 [1936].

<sup>62)</sup> H.-J. Schumacher, diese Ztschr. **49**, 613 [1936].

<sup>63)</sup> H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. Abt. A **129**, 241 [1927].

<sup>64)</sup> H.-J. Schumacher u. G. Stieger, ebenda **18**, 169 [1931].

<sup>65)</sup> H.-J. Schumacher u. K. Wolff, ebenda **26**, 453 [1934].

<sup>66)</sup> H.-J. Schumacher u. D. Sundhoff, ebenda **34**, 300 [1936].

<sup>67)</sup> A.-T. Chapman, J. Amer. chem. Soc. **57**, 416 [1935].

<sup>68)</sup> H.-J. Schumacher u. W. Franke, unveröffentlichte Versuche.

<sup>69)</sup> W. Brenschede u. H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. Abt. A **177**, 245 [1936].

<sup>70)</sup> J. A. Leermakers u. B. G. Dickinson, J. Amer. chem. Soc. **54**, 4648 [1933].

<sup>71)</sup> K. L. Müller u. H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. Im Druck.

<sup>72)</sup> P. Frisch u. H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. Abt. B **34**, 322 [1936].

<sup>73)</sup> P. Frisch u. H.-J. Schumacher, ebenda, im Druck.