

fahren für die Untersuchung dieser labilen Zwischenformen nennen. Es ist notwendig, die Eigenschaften dieser labilen Zwischenform deutlich mit ihrer chemischen Struktur oder der Struktur der Molekeln, aus welchen diese labilen Formen entstehen, zu verknüpfen. Es muß in allen Einzelheiten aufgeklärt werden, auf welche Weise eine Reaktion solche labilen Zwischenformen erzeugen und damit ihre Selbstentwicklung sichern kann.

Den Wert der Kettenreaktionstheorie sehe ich vor allem darin, daß es gelungen ist, an Beispielen der Gasreaktionen allgemeine Vorstellungen über die diesen Reaktionen entsprechenden einfachsten labilen Formen — die freien Atome und Radikale — zu entwickeln. In einigen Fällen konnte gezeigt werden, daß die Lehre über die Kettenreaktionen eine zutreffende Theorie darstellt, welche die erstaunliche Fülle und Mannigfaltigkeit der Reaktionsvorgänge, die sogar für solche einfachsten Kettenvorgänge wie die Wasserbildung aus Wasserstoff und Sauerstoff kennzeichnend sind, quantitativ vorauszusagen gestattet.

Die Kettenreaktionstheorie ermöglicht es, der Lösung eines Hauptproblems der theoretischen Chemie näher zu kommen — des Zusammenhangs zwischen der Reaktionsfähigkeit und der Struktur der reagierenden Teilchen.

Für Kettenprozesse ist die Reaktion freier Radikale mit den Molekeln charakteristisch (die Reaktion der Kettenfortsetzung). Solche Reaktionen gehören zu den einfachsten, weil hier nur eine Bindung zerrissen und eine Bindung neu erzeugt wird. Deshalb gestattet die Untersuchung dieser einfachen Reaktionen am besten, neue Wege zur Entwicklung der Theorie der Reaktionsfähigkeit zu bahnen, die später auch auf andere Reaktionstypen angewandt werden können.

Es ist eine der Hauptaufgaben der Chemie, die rationelle Regulierung der Geschwindigkeit und Richtung eines chemischen Umwandlungsvorganges zu ermöglichen. Leider bleiben in dieser Beziehung die Chemie und die chemische Industrie hinter der Radiotechnik, der Elektronik, der Atomtechnik usw. zurück, wo die Technologie weit mehr auf theoretischer Voraussicht und Berechnung beruht. Die Kettenreaktionstheorie zeigt auch hier die ersten Möglichkeiten.

Daß die Kettenreaktion die Stadien der Einleitung der Kette und deren Abbruch einschließt, die von dem Durchschnittszustand und von äußeren Einwirkungen stark abhängig sind, eröffnet die Möglichkeit, die Geschwindigkeit des Prozesses und manchmal sogar seine Ausbeute zu regulieren. Die Kenntnis der Reaktion der Kettenfortführung erlaubt oft, den Prozeß in der gewünschten Richtung zu steuern.

Demnach schafft die Kettentheorie neue Aussichten auf die Vervollkommnung bekannter und die Entwicklung neuer industrieller Prozesse und wird in gewissem Maße schon jetzt angewandt; besonders bezieht sich das auf Polymerisationsvorgänge.

Eine der nächsten Aufgaben ist die Anwendung der Vorstellung der Kettentheorie zur Entwicklung der neuen Technologie direkter Oxydationsprozesse und des Kohlenwasserstoff-Crackens.

Ich möchte noch bemerken, daß für praktische Zwecke der chemischen Technologie die radioaktiven Strahlen wahrscheinlich sehr gute Aussichten gerade für die Kettenreaktionen bieten.

Gewiß sind die chemischen Umwandlungsprozesse nicht allein auf die Radikal-Kettenreaktionen beschränkt, die mit Hilfe von freien Radikalen verlaufen; sehr viele entwickeln sich mit Hilfe von ganz anderen labilen Formen.

Ich bin fest überzeugt, daß es durchaus notwendig ist, die Erforschung der Mechanismen verschiedener Typen chemischer Reaktionen auszudehnen. Ohne diese Kenntnisse wird man kaum die chemische Technologie wesentlich bereichern oder entscheidende Erfolge in der Biologie erzielen können.

Natürlich stehen dabei sehr große Schwierigkeiten im Wege. Der chemische Prozeß ist das Grundphänomen, das die Chemie von der Physik unterscheidet und die erstere zu einer komplizierteren Wissenschaft macht. Die Entwicklung der Theorie eines chemischen Vorganges ist auch bedeutend schwieriger als die Entwicklung der Theorie der chemischen Struktur.

Mehr als irgendwo anders sind bei der Lösung dieses wichtigsten Problems die gemeinsamen Bemühungen der Gelehrten aller Länder notwendig, um die Geheimnisse der chemischen und biologischen Vorgänge aufzuklären zu Gunsten der friedlichen Entwicklung und des Wohlstandes der Menschheit.

Eingegangen am 17. September 1957 [A 837]

## Zuschriften

Die Zuschriften dieses Heftes sind Robert Schwarz zum 70. Geburtstag am 17. Dezember 1957 gewidmet

### Über Borsubbromide

Von Doz. Dr. ANNELORE PFLUGMACHER  
und Dr. W. DIENER

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie  
der T. H. Aachen

Durch Einwirkung stiller elektrischer Entladungen auf  $\text{BBr}_3$  bei 5–15 mm Hg-Druck und 15–25 °C entsteht unter Abspaltung von freiem Brom ein festes, je nach Schichtdicke rotes bis rotbraunes Borsubbromid der Zusammensetzung  $(\text{BBr})_x$ . Es ist unlöslich in Benzol, Toluol oder Dioxan, besitzt weder Schmelz- noch Siedepunkt und muß als hochmolekular angesehen werden. Beim Erwärmen mit freier Flamme sublimiert es, möglicherweise unter Zersetzung. Eine Konstitutionsaufklärung durch alkalische Hydrolyse oder Ammonolyse war nicht möglich. Während die alkalische Hydrolyse eine teilweise Molekelaufspaltung bewirkt und wenig Wasserstoff, Borwasserstoffe und Borsäuren niederer Oxydationsstufe liefert, verläuft die Ammonolyse ohne Wasserstoff-Entwicklung. Es entsteht eine neue, bisher als Ammonolyseprodukt von Bor-Verbindungen noch nicht beobachtete weiße Substanz der Formel  $(\text{B}_2\text{NH})_x$ .

In der Glühmentladung mit Nickel- oder Quecksilber-Elektroden und Argon als Trägergas zersetzt sich das  $\text{BBr}_3$  in anderer

Weise. Die Hauptmenge des  $\text{BBr}_3$  liefert ein braunschwarzes, lockeres, amorphes, bor-ähnliches Pulver, dessen Zusammensetzung zwischen den Werten  $\text{BBr}_{0,4}$  und  $\text{BBr}_{0,2}$  liegt. Diese Borsubbromide dürften Gemische von Übergangsstufen zum amorphen Bor darstellen. Daneben entsteht in geringer Menge das schon von H. J. Schlesinger<sup>1)</sup> auf anderem Wege dargestellte  $\text{B}_2\text{Br}_4$ , eine farblose, thermisch instabile Flüssigkeit vom  $\text{Fp}$  0,5–1,5 °C, sowie das beschriebene rote  $(\text{BBr})_x$ .

Die gefundenen Borsubbromide entsprechen in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften weitgehend den von W. C. Schumb und Mitarbeitern<sup>2)</sup> beschriebenen Borsubjodiden und ebenfalls den von A. Stock<sup>3)</sup> sowie H. J. Schlesinger<sup>1, 4)</sup> und Mitarbeitern gefundenen Borsubchloriden. Sie zeigen aber auch Ähnlichkeit zu den von R. Schwarz<sup>5)</sup> dargestellten Siliciumsubhalogeniden.

Eingegangen am 4. November 1957 [Z 532]

<sup>1)</sup> T. Wartik, R. E. Moore u. H. J. Schlesinger, J. Amer. chem. Soc. 71, 3265 [1949]. — <sup>2)</sup> W. C. Schumb, E. L. Gamble u. M. D. Banus, ebenda 71, 3225 [1949]; W. C. Schumb u. F. A. Bickford, ebenda 58, 1038 [1936]. — <sup>3)</sup> A. Stock, A. Brand u. H. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 653 [1925]. — <sup>4)</sup> G. Urry, T. Wartik, R. E. Moore u. H. J. Schlesinger, ebenda 76, 5239 [1954]. — <sup>5)</sup> Z. B. R. Schwarz u. A. Köster, Z. anorg. allg. Chem. 270, 2 [1952].