

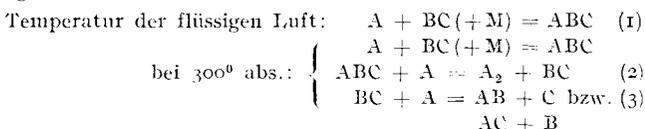
### 370. K. H. Geib und P. Hardeck: Anlagerungs-Reaktionen mit H- und O-Atomen bei tiefen Temperaturen.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]  
(Eingegangen am 26. Oktober 1933.)

#### I. Allgemeines über Additions-Reaktionen mit Atomen.

Bei einer Reihe von Reaktionen hatten wir gesehen, daß sich Atome an Verbindungen bei tiefen Temperaturen (Temperatur der flüssigen Luft) ohne merkliche Aktivierungswärme anlagern können<sup>1)</sup>. An Sauerstoff lagerten sich H-Atome bei  $-190^{\circ}$  C und bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs momentan an unter Bildung eines Produktes von der Zusammensetzung  $H_2O_2$ . Von dem bekannten Wasserstoffperoxyd unterscheidet es sich jedoch durch seine Unbeständigkeit -- es fängt bereits bei  $-115^{\circ}$  an, sich zu zersetzen --, so daß man in ihm eine andere Art der Bindung, etwa  $\begin{matrix} H \\ \diagdown \\ O:O \\ \diagup \\ H \end{matrix}$  anzunehmen hat. Als ähnlich unbeständige Verbindungen erwiesen sich Quecksilberhydrid und die Anlagerungs-Verbindung von H-Atomen an Stickoxyd,  $HNO$  bzw.  $[HNO]_n$ .

Da im allgemeinen Austausch-Reaktionen eine Aktivierungswärme erfordern, so werden diese bei der tiefen Temperatur unterdrückt und die Reaktion kann einheitlich als Additions-Reaktion (1) verlaufen, falls diese ohne Aktivierungs-Energie von statten geht. Bei Zimmer-Temperatur oder höheren Temperaturen dagegen spielen die Aktivierungswärmen für die Austausch-Reaktionen eine geringere Rolle, und die zuerst durch Anlagerung von Atomen entstandenen größeren Moleküle werden durch dieselben Atome wieder abgebaut (2). Außerdem kann bei Zimmer-Temperatur und darüber der Ausgangs-Stoff angegriffen werden (3). Schematisch verlaufen die betrachteten Reaktionen zwischen einem Atom A und einem Molekül BC etwa wie folgt:



Es ist eine bekannte Tatsache<sup>2)</sup>, daß bei Zimmer-Temperatur bei Gasreaktionen mit atomarem Wasserstoff die H-Atome in vielen Fällen nicht hydrierend, sondern vielmehr dehydrierend wirken. Die Austausch-Reaktionen sind bei Zimmer-Temperatur, wo die Aktivierungswärme keine große Rolle mehr spielt, außerordentlich bevorzugt, da sie im Zweierstoß verlaufen können, während für die Additions-Reaktion im allgemeinen ein Dreierstoß notwendig ist<sup>3)</sup>.

#### II. Apparatur und Versuchs-Bedingungen.

In der vorliegenden Arbeit wird die Einwirkung von Wasserstoff- und Sauerstoffatomen bei der Temperatur der flüssigen Luft und teilweise auch bei  $-80^{\circ}$  C auf eine Reihe von Stoffen untersucht. Die ver-

<sup>1)</sup> K. H. Geib u. P. Hardeck, B. **65**, 1551, 1550 [1932]; P. Hardeck, B. **66**, 423 [1933].

<sup>2)</sup> K. F. Bonhoeffer, *Ergebn. exakt. Naturwiss.* **6**, 225ff. [1927].

<sup>3)</sup> Bei den von uns angewandten Versuchs-Bedingungen (0.5 mm Druck) ist nur etwa jeder 10<sup>6</sup>te Stoß ein Dreierstoß.

wendete Apparatur wurde von uns bereits bei der Mitteilung über die Darstellung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  beschrieben<sup>4)</sup>. In einem Entladungs-Bogen wurde Wasserstoff zu 100 % bzw. Sauerstoff zu rund 50 % bei etwa 0.5 mm Druck (Strömungs-Geschwindigkeit in beiden Fällen etwa 1 ccm at/sec) in Atome zerschlagen. Die Atome gelangten auf möglichst kurzem Wege in ein 7 cm weites Reaktionsgefäß, welches mit flüssiger Luft gekühlt war. Die Versuchsgase wurden durch ein Vakuum-Mantelrohr in den Reaktionsraum gebracht und vermengten sich mit den Atomen erst unter dem Niveau der flüssigen Luft.

Es war so möglich, auch die Reaktion mit Stoffen zu untersuchen, welche bei der Temperatur der flüssigen Luft keinen Dampfdruck mehr besitzen. Denn an der Austrittsstelle des Vakuum-Mantelrohres waren diese Stoffe noch gasförmig, und es bestand bei dem großen Überschuß von Atomen für sie bei trägheitsloser Reaktion eine größere Wahrscheinlichkeit mit diesen eine Reaktion einzugehen als mit ihresgleichen auszukondensieren, so daß auch Verbindungen, die bei der Temperatur der flüssigen Luft praktisch keinen Dampfdruck mehr besitzen, größtenteils in eine Anlagerungs-Verbindung übergeführt werden konnten.

Bei den Versuchen mit Sauerstoffatomen erwies es sich als notwendig, als Kältebad flüssigen Sauerstoff zu verwenden. Flüssiger Sauerstoff siedet bei 90° abs., flüssige Luft bei etwa 83° abs. Arbeitet man mit flüssiger Luft, so lagern sich die Sauerstoffatome an  $\text{O}_2$  unter Bildung von Ozon an, und es ist natürlich sehr störend und außerdem gefährlich, wenn man das Reaktionsprodukt mit flüssigem Ozon durchmischt hat. Die Steigerung auf 90° abs. genügt, um die Ozon-Bildung zu verhindern. Die beiden hierfür in Frage kommenden Gründe sind die, daß der Ozon-Dampfdruck bei 83° abs. 0.015 mm beträgt, bei 90° abs. 0.09 mm, was einerseits eine Auskondensation daher erschwert, andererseits die Zerstörung nach der Reaktion  $\text{O}_3 + \text{O} = 2\text{O}_2$  erleichtert. Wir wissen aus anderweitigen Versuchen<sup>5)</sup>, daß die Zerstörungs-Reaktion  $\text{O}_3 + \text{O}$  eine Aktivierungswärme von  $3 \pm 1$  kcal besitzt. Daraus läßt sich leicht errechnen, daß unter den angewandten Versuchs-Bedingungen bei 83° abs. der Sättigungsdruck von  $\text{O}_3$  überschritten wird, während dies bei 90° abs. kaum der Fall ist.

Über die Aktivierungswärmen von Anlagerungs-Reaktionen weiß man nur sehr wenig. Aus unseren Versuchen kann man zwar nicht die absolute Größe genau angeben, man kann jedoch aussagen, daß die Aktivierungswärme für die Anlagerung, falls diese mit nennenswerter Ausbeute erfolgt, sehr klein ist, da sie ja mit der Rekombination der Atome und mit der Auskondensation des Versuchs-Gases konkurrieren muß, welche beiden Reaktionen keine Aktivierungswärme besitzen. Dazu kommt, daß für die Anlagerungs-Reaktion im allgemeinen Dreierstöße erforderlich sind (auch die Rekombinationsstöße an der Wand sind viel seltener als Zweierstöße der homogenen Gasphase), so daß während der Versuchszeit nur eine beschränkte Anzahl von solchen Stößen (100) vorkommt, was ebenfalls nur mit einer kleineren Aktivierungswärme für die Anlagerungs-Reaktion verträglich ist. Anlagerungs-Reaktionen, welche bei der Temperatur der fl. Luft mit meßbarer Ausbeute verlaufen, können also, falls es sich um Dreierstoß-

<sup>4)</sup> B. 65, 1551 [1932].

<sup>5)</sup> P. Harteck, Naturwiss. 19, 858 [1931]; U. Beretta u. H. J. Schumacher, Ztschr. physikal. Chem. (B) 17, 423 [1932].

Reaktionen handelt, keine größere Aktivierungswärme als etwa 1 kcal, und falls es sich um Zweierstoß-Reaktionen handelt, keine größere als 3 kcal besitzen. Die folgende Tabelle I gibt eine Übersicht über die Abhängigkeit der Stoß-Ausbeute irgend einer Reaktion von ihrer Aktivierungswärme  $Q$  und der Reaktions-Temperatur  $T$  (abs.). Die angegebenen Stoß-Ausbeuten  $f$  wurden aus der Beziehung  $f = a \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$  berechnet unter der Annahme, daß der (temperatur-unabhängige) sterische Faktor der Reaktion  $a$  den größtmöglichen Wert 1 besitzt.

Tabelle I.

$^{\circ}\text{C}$ oder $T^{\circ}\text{absol.}$		Stoßausbeute der Reaktionen bei einer Aktivierungswärme von			
		100 cal	300 cal	1 kcal	3 kcal
— 19,3	80	$10^{-0.274}$	$10^{-0.819}$	$10^{-2.74}$	$10^{-8.19}$
— 18,3	90	$10^{-0.243}$	$10^{-0.729}$	$10^{-2.43}$	$10^{-7.29}$
— 15,3	120	$10^{-0.182}$	$10^{-0.546}$	$10^{-1.82}$	$10^{-5.46}$
— 80	19,3	$10^{-0.113}$	$10^{-0.340}$	$10^{-1.13}$	$10^{-3.40}$
+ 27	300	$10^{-0.073}$	$10^{-0.218}$	$10^{-0.73}$	$10^{-2.18}$

Es ist noch in Betracht zu ziehen, daß die Temperatur im Innern des Reaktionsgefäßes, welches einen Durchmesser von 7 cm besitzt, nicht genau identisch ist mit der Bad-Temperatur. Immerhin ist diese, wie ähnliche Versuche ergaben, nur unbedeutend (vielleicht 10 bis 20<sup>o</sup>) höher als die Bad-Temperatur, falls keine schnell verlaufende Reaktion die Temperatur erhöht und nur die Rekombination von Atomen im Dreierstoß die Temperatur-Erhöhung bewirkt.

Zwischenverbindungen, welche für eine zerstörende Austausch-Reaktion eine Aktivierungswärme von mehr als 3 kcal benötigen, sind also bei der Temperatur der flüssigen Luft vor weiteren Eingriffen der Atome geschützt, und da sie bei dieser Temperatur wohl sämtlich keinen Dampfdruck besitzen, so kondensieren sie aus. Obwohl sie als Kondensationsprodukte sich im dauernden Stoß-Zustand befinden, sind sie, sobald sie sich erst einmal auskondensiert haben, bei der tiefen Temperatur erfahrungsgemäß fast ausnahmslos beständig. Wie die Versuche bei Zimmer-Temperatur mit Wasserstoff- und Sauerstoffatomen ergeben haben, verläuft die überwiegende Anzahl der bei Zimmer-Temperatur stattfindenden Austausch-Reaktionen mit einer Aktivierungswärme von schätzungsweise mehr als 4 kcal, so daß die Temperatur der flüssigen Luft in allen diesen Fällen die Zerstörungs-Reaktionen unterdrückt.

### III. Versuchs-Ergebnisse.

Die gefundenen Reaktionsprodukte wurden in den meisten Fällen identifiziert 1) soweit es bei — 190<sup>o</sup> gut kondensierbare Gase waren durch Bestimmungen des Molekulargewichts („Dampfdichte“), der Sättigungsdrukke, gegebenenfalls auch durch Ermittlung des Schmelzpunktes. 2) CO wurde bei vielen Versuchen im Sauerstoffstrom an einer Platinspirale zu CO<sub>2</sub> verbrannt. 3) Die Zusammensetzung schwer flüchtiger organischer Verbindungen wurde durch Verbrennungs-Analysen ermittelt.

Von den untersuchten Reaktionen werden im folgenden nur die Daten eines Versuches als Beispiel angegeben. (Gasmengen in cm<sup>3</sup> von Atmosphären-Druck und 20<sup>o</sup> C.)

## a) Versuche mit H-Atomen.

Die Reaktionen von H-Atomen mit Sauerstoff, Quecksilber und Stickoxyd sind schon an anderer Stelle beschrieben worden<sup>6)</sup>. Es sei hier darauf besonders hingewiesen, daß Sauerstoff und NO bei Überschuß von H-Atomen quantitativ zur Reaktion gebracht werden können, da ja diese beiden Stoffe unter unseren Versuchs-Bedingungen nicht auskondensieren. Da die anderen, in der Tabelle II angeführten Stoffe, welche auch mit H-Atomen reagieren, bei der Temperatur der flüssigen Luft keinen Dampfdruck mehr besitzen, so ist das geringere Reaktionsvermögen teilweise durch die Konkurrenz der Auskondensation hervorgerufen.

Tabelle II.

Reaktion von	ergab Ausbeute (in %) mit	
	H-Atomen bei $-190^{\circ}$	O-Atomen bei $-183^{\circ}$
H <sub>2</sub> .....	—	0
O <sub>2</sub> .....	100	—
NO .....	100	10
Hg .....	70	nicht unters.
CO .....	0	1.3
SO <sub>2</sub> .....	80	3
N <sub>2</sub> O .....	0	0
NH <sub>3</sub> .....	0	50
CH <sub>3</sub> .NH <sub>2</sub> .....	0	50
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N .....	nicht unters.	50
HCN .....	80	0
(CN) <sub>2</sub> .....	33	nicht unters.
HCl .....	nicht unters. (~0)	50
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> .....	< 2	55
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .....	33	67
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> .....	17	20

## Blausäure.

Bei der Einwirkung der H-Atome auf Blausäure bei  $-190^{\circ}$  C erhält man ein Produkt, welches bei etwa  $-60^{\circ}$  C zu schäumen anfängt und bei Zimmer-Temperatur in seine stabilen Bestandteile übergegangen ist. Als chemische Bestandteile lassen sich, neben einer ziemlich großen Ausbeute von Methylamin Blausäure, ferner Ammoniak und ein gelbes Öl feststellen, welches nach 2 Elementaranalysen folgende Zusammensetzung besitzt.

- 1) 44.01 % C, 8.05 % H, 39.10 % N  
CH<sub>1.92</sub>N<sub>0.76</sub>, 0.13 H<sub>2</sub>O, etwa C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>3</sub>, 0.5 H<sub>2</sub>O.
- 2) 39.31 % C, 8.31 % H, 30.50 % N  
CH<sub>1.72</sub>N<sub>0.67</sub>, 0.39 H<sub>2</sub>O.

Im zweiten Fall war dabei das Mischungsverhältnis aktiver Wasserstoff (mit etwa 1 % H<sub>2</sub>O) zu Blausäure etwa 3-mal so groß wie bei (1). Das ölige Produkt (2) enthielt daher mehr Wasser, welches anscheinend eine stärkere Zersetzung unter NH<sub>3</sub>-Abspaltung verursacht hatte.

<sup>6)</sup> B. 65, 1550, 1551 [1932], 66, 423 [1933].

Versuche, bei denen H-Atome unter denselben Bedingungen auf Methylamin einwirkten, verliefen ergebnislos. Methylamin wurde quantitativ rein zurückgewonnen. Daraus geht hervor, daß das gefundene Ammoniak bzw. das Öl nicht ein weiteres Hydrierungsprodukt des Methylamins sein kann. Das bei der tiefen Temperatur entstehende Reaktionsprodukt ist zunächst augenscheinlich ein einheitliches Produkt, in dem vielleicht noch etwas unangegriffene Blausäure, je nach den Versuchs-Bedingungen, eingeschlossen ist. Es saß als farbloser und ziemlich durchscheinender Beschlag an der Wand. Wenn man den gesamten Wasserstoff, der bei dem Hydrierungs-Vorgang von der Blausäure aufgenommen wurde, in Rechnung setzt, so kommt man zu einer Brutto-zusammensetzung des ursprünglichen Reaktionsproduktes, die ziemlich genau  $\text{CNH}_3$  entspricht. Diese Verbindung ist nicht bekannt und offenbar auch nicht beständig, sondern sie disproportioniert sich beim Auftauen, wobei stärker und weniger stark hydrierte Produkte auftreten, z. B.:  $2\text{CNH}_3 = \text{HCN} + \text{H}_3\text{C}\cdot\text{NH}_2$  (Gleich. 1). Molekularer Wasserstoff wurde bei der Zersetzung nicht beobachtet. Bei der Abreaktion von 1 l = 1.12 g Blausäure wurden als Reaktionsprodukte 190 ccm = 0.243 g Methylamin, 92 ccm = 0.065 g Ammoniak, etwa 600 mg des öligen Produktes, welches keinen Dampfdruck mehr hatte, und etwa 200 ccm rückgebildete bzw. unangegriffene Blausäure gefunden. Man sieht, daß Methylamin und Blausäure ziemlich genau in dem nach (Gleich. 1) zu erwartenden Mengen-Verhältnis auftreten. Die quantitativen Analysen sind jedoch nur schwierig auszuführen, da die entstehenden Produkte Basen sind, welche mit der Blausäure mehr oder minder leicht dissoziierbare Salze liefern.

#### Dicyan.

Dicyan wurde zu etwa  $\frac{1}{3}$  angegriffen und lieferte etwa dieselben Reaktionsprodukte wie die Blausäure, aber die Identifizierung war noch bedeutend schwieriger, weil auch das Dicyan Kondensationsprodukte liefert.

Als Hauptprodukt erhielt man ein dunkelrotbraunes, festes Reaktionsprodukt, das seinen Eigenschaften nach dem Kondensationsprodukt aus  $2(\text{CN})_2, 2\text{NH}_3$ , dem Hydrazulmin (theoretische Zusammensetzung 34.74% C, 4.35% H, 60.95% N) fast gleich war.

In seiner Zusammensetzung von 43.34% C, 5.19% H, 43.2% N nähert es sich dagegen dem entsprechenden Kondensationsprodukt aus Methylamin und Dicyan (theoretische Zusammensetzung 43.35% C, 6.05% H, 50.60% N. Die Abweichung von diesem Wert ist wahrscheinlich einer leichten Zersetzung durch das dem aktivem Wasserstoff beigemischte Wasser zuzuschreiben).

Beispiel: 2100 ccm  $(\text{CN})_2$  (= 4.50 g) gaben mit 3720 ccm aktivem Wasserstoff (knapp 2 H-Atome pro  $(\text{CN})_2$  in 1 Stde. Versuchs-Dauer bei 0.3 mm Druck und  $-190^\circ\text{C}$  als Endprodukte: 1.45 g festes Reaktionsprodukt ( $2(\text{CN})_2, 2\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$ ) + 72 ccm  $\text{NH}_3$  + 24 ccm  $\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$ .

#### Schwefeldioxyd.

Auch  $\text{SO}_2$  gibt mit H-Atomen bei tiefen Temperaturen eine Reaktion. Aus der Gesamtmenge des aufgenommenen Wasserstoffs ergibt sich ein Produkt von der Brutto-zusammensetzung etwa  $\text{H}_2\text{SO}_2$ . Nach der Erwärmung auf Zimmer-Temperatur wurden  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ , Wasser und Schwefel nachgewiesen. Da die Abscheidung von Schwefel außer im Reaktionsgefäß auch

da stattfand, wo die entstandenen Gase zum Zweck der Analyse auskondensiert und wieder verdampft wurden, ist mit dem Auftreten von SO zu rechnen<sup>7)</sup>. Ein anderer Nachweis ist in Gegenwart von H<sub>2</sub>S und SO<sub>2</sub> wohl kaum durchzuführen. Bei -80° und Zimmer-Temperatur entsteht H<sub>2</sub>S aus SO<sub>2</sub> und H-Atomen in ähnlichen Ausbeuten wie bei den Versuchen bei -190°, wieder wird Schwefel beim Erwärmen der auskondensierten Reaktionsprodukte abgeschieden.

Aus spektroskopischen Daten kennt man die Bindungs-Festigkeit des zweiten O-Atoms am SO<sub>2</sub> zu 135 kcal<sup>8)</sup>. Es folgt daraus, daß die angenommene SO-Bildung nicht nach  $\text{SO}_2 + \text{H} = \text{SO} + \text{OH} - 33 \text{ kcal}$ , sondern höchstens nach  $\text{SO} + 2 \text{H} = \text{SO} + \text{H}_2\text{O} + 83 \text{ kcal}$  erfolgen kann. Aber schon eine Aktivierungswärme von 1 kcal — wegen der Zerreißung der O-Bindung wäre eine größere zu erwarten — sollte diese Dreierstoß-Reaktion bei -190° unterdrücken. Daher erscheint es uns als unwahrscheinlich, daß die stöchiometrische Zusammensetzung des ursprünglichen Reaktionsproduktes entsprechend H<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> in nennenswertem Maße durch ein Gemisch von H<sub>2</sub>O + SO hervorgebracht wird. Ein etwaiges Auftreten von SO müßte aus einem Zerfall des H<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> erklärt werden.

Beispiel: 286 ccm SO<sub>2</sub> (= 0.755 g) geben mit 45,30 ccm aktivem Wasserstoff (etwa 15 H-Atome pro SO<sub>2</sub>) in 1 Stde. Versuchs-Zeit bei 0.2 mm Druck und -190° C als Endprodukte: 75.3 ccm H<sub>2</sub>S + 76.0 ccm SO<sub>2</sub> + 190 mg (= 255 ccm) H<sub>2</sub>O + 110 mg (= 83.5 ccm) S.

#### Ammoniak, Stickstoffoxydul, Methylamin.

Diese Stoffe gaben mit H-Atomen keine Anlagerung und konnten quantitativ zurückerhalten werden.

#### Benzol.

Benzol gab ein Hydrierungsprodukt, welches nach seiner Verbrennungsanalyse einem 17-proz. Dihydro-benzol entspricht. Bei den organischen Stoffen thylen, Acetylen und Benzol sieht man besonders typisch den Einfluß der tiefen Temperaturen auf das chemische Verhalten der H-Atome. Bei Zimmer-Temperatur wurde von Bonhoeffer und Harteck<sup>9)</sup> eine stürmische Einwirkung von H-Atomen auf diese genannten Verbindungen beobachtet, wobei eine große Anzahl von Zersetzungsprodukten mit verkürzter Kohlenstoffkette nachgewiesen werden konnte. Derartige Produkte traten bei unseren Reaktionen nicht auf, und wenn eine chemische Reaktion eintrat, dann war sie eine hydrierende. Bei der Hydrierung der angefuhrten Kohlenwasserstoffe hat es den Anschein, als ob sofort die bekannten stabilen chemischen Verbindungen entstehen, da beim Erwärmen nicht das übliche Aufschäumen bzw. ndern in der Krystall-Struktur beobachtet werden konnte.

#### Äthylen.

Äthylen gab zu 33% than. Unter unseren Versuchs-Bedingungen konnte mit einem Überschuß von etwa 2 H-Atomen pro C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> in 1 Stde. von 1200 ccm thylen 400 ccm zu than reduziert werden.

<sup>7)</sup> H. Cordes u. P. W. Schenk, Ztschr. Elektrochem. **39**, 594 [1933].

<sup>8)</sup> E. V. Martin u. F. A. Jenkins, Physical Rev. **39**, 549 [1932].

<sup>9)</sup> K. F. Bonhoeffer u. P. Harteck, Ztschr. physikal. Chem. (A) **139**, 64 [1928].

## Acetylen.

Der Nachweis von kleinen Mengen Äthylen bei der Hydrierung von Acetylen war insofern schwierig, als dieser Stoff bei der Temperatur der flüssigen Luft noch einen merklichen Dampfdruck besitzt und sich zudem im Molekulargewicht nicht sehr von Acetylen unterscheidet. Auf jeden Fall war die hydrierende Wirkung der H-Atome auf Acetylen wenn überhaupt, dann nur gering (unter 2 %).

## b) Versuche mit O-Atomen.

## Äthylen.

Äthylen gab ein farbloses Anlagerungsprodukt welches bei etwa  $-110^{\circ}$  aufzuschäumen begann. Die Zersetzung war bei Zimmer-Temperatur zu Ende. Als Reaktionsprodukt wurden Äthylenoxyd, Formaldehyd, Acetaldehyd und Kohlenoxyd beobachtet, sowie flüssige Aldehyd-Kondensationsprodukte. Die Bildung von Äthylenoxyd ist zu erwarten und der Mechanismus der Bildung offenkundig. Bemerkenswert ist das Auftreten von Acetaldehyd, da ja in diesem Falle ein H-Atom von einem Kohlenstoff zum nächsten gewandert sein muß. Kohlenoxyd und die anderen Reaktionsprodukte entstehen bei einer unübersichtlichen Abreaktion des zunächst entstehenden Anlagerungsproduktes von O-Atomen.

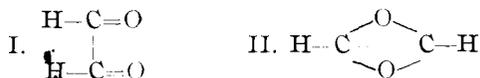
Beispiel: In 1 Stde. erhielt man aus 2700 ccm (= 3,12 g)  $C_2H_4$  und 3,300 ccm aktivem Sauerstoff (knapp 1 O-Atom pro  $C_2H_4$ ) bei 0,3 mm Druck und  $-183^{\circ}C$  folgende Endprodukte: (900 ccm  $C_2H_4$ ) + 120 ccm CO (entstanden bei der Versuchstemperatur) + 30 ccm CO (entstanden aus zerfallenem Reaktionsprodukt) + 126 ccm H.CHO + 120 ccm  $(CH_2)_2O$  + 385 ccm  $CH_3.CHO$  + 725 mg farblos-flüssige Aldehyd-Kondensationsprodukte.

## Acetylen.

Auch bei Acetylen wurde ein instabiles Produkt erhalten. Es sah bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs zunächst gelb bis rötlich aus und begann bei  $-90^{\circ}$  sich in stabile Verbindungen umzulagern. Hierbei wurde stets zu Anfang Kohlenoxyd in nicht unbeträchtlicher Menge abgegeben. Dieses Kohlenoxyd entstand sogar zum Teil bei der Temperatur der flüssigen Luft und konnte durch Verbrennen und nachheriges Ausfrieren im abziehenden Sauerstoffstromen festgehalten und nachher quantitativ bestimmt werden. Es konnte keine Verbindung nachgewiesen werden, bei der 1 oder 2 Sauerstoffatome äther-artig gebunden sind. Dagegen konnte Glyoxal in guter Ausbeute etwa zu 33 Gew.-% im Reaktionsprodukt nachgewiesen werden. Ferner Ameisensäure, nicht unbeträchtliche Mengen Kohlensäure und wenig Wasser<sup>10)</sup>. Auch bei der Bildung von Ameisensäure muß eine Wanderung eines H-Atoms eingetreten sein. Aus der Gesamt-oxidation des Ace-

<sup>10)</sup> Diese stabilen Reaktionsprodukte (Glyoxal, Ameisensäure, CO,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ) werden auch bei der Verbrennung des Acetylens als Zwischenprodukte erhalten; vergl. dazu Bone u. Andrew, Journ. chem. Soc. London **87**, 1232 [1905]; Spence u. Kistiakowsky, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 4837 [1930]; M. Bodenstern, Ztschr. physikal. Chem. (B) **12**, 151 [1931].

tylens ergibt sich, daß wahrscheinlich pro Acetylen-Molekül 2 Sauerstoffatome angelagert wurden, und zwar nach den beiden Möglichkeiten:



Verbindung 1 ist das bekannte Glyoxal, Verbindung 2 ist vielleicht nicht einmal bei der Temperatur der flüssigen Luft stabil und zerfällt beim Auftauen auf Zimmer-Temperatur in die oben erwähnten chemischen Verbindungen.

Beispiel: In 1 Stde. entstanden aus 550 ccm (= 0,590 g)  $\text{C}_2\text{H}_2$  und 3,300 ccm aktivem Sauerstoff (etwa 4 O-Atome pro  $\text{C}_2\text{H}_2$ ) bei 0,25 mm Druck und  $-18,3^\circ \text{C}$ : 152 ccm CO und ein Kondensat, das abgab beim langsamen Erwärmen bis auf  $-90^\circ \text{C}$ : 7,2 ccm CO + 78 ccm  $\text{CO}_2$  + 245 ccm  $\text{C}_2\text{H}_2$ , bei weiterem Erwärmen auf Zimmer-Temperatur: 5 ccm CO + 25 ccm  $\text{CO}_2$  + 10 ccm  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Der Rest war 78 mg (= 108 ccm)  $\text{H}_2\text{O}$  + 220 mg (= 115 ccm)  $\text{H.COOH}$  + 207 mg  $(\text{CHO})_2$ ,  $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ .

Die Erwärmung des Reaktionsgefäßes von  $-95^\circ$  auf  $-90^\circ$  erfolgte sehr langsam (1 Stde.) und unter gleichzeitigem Ausspülen des Reaktions-Gefäßes mit Wasserstoff. Daß danach beim weiteren Erwärmen des Reaktionsproduktes trotzdem Acetylen und  $\text{CO}_2$  frei wurden, kann wohl nur durch einen Zerfall (allenfalls durch eine starke Adsorption) gedeutet werden.

#### Kohlenoxyd und Schwefeldioxyd.

Kohlenoxyd gibt zu etwa 1,3% Kohlensäure. Es ist beachtlich, daß diese Verbindung durch Anlagerung von O-Atomen nicht schnell entsteht. Harteck und Kopsch<sup>11)</sup> haben beobachtet, daß auch bei Zimmer-Temperatur nur eine geringe Einwirkung von O-Atomen stattfindet.

In 1 Stde. gaben 1500 ccm CO mit 2 O-Atomen pro CO bei 0,4 mm und  $-18,3^\circ \text{C}$  20 ccm  $\text{CO}_2$ .

Auch  $\text{SO}_2$  lagert nur mit mäßiger Geschwindigkeit (8%) O-Atome unter Bildung von Schwefeltrioxyd an, welches mit Wasser Schwefelsäure gab und als Bariumsulfat bestimmt wurde.

In 1 Stde. gaben 190 ccm  $\text{SO}_2$  mit 15-fachem Überschuß an O-Atomen bei 0,3 mm Druck und  $-18,3^\circ \text{C}$  17,5 ccm  $\text{SO}_3$ .

Stickoxyd gab nur in geringem Umfange  $\text{NO}_2$ , und es steht noch nicht einmal fest, ob dafür der atomare Sauerstoff verantwortlich zu machen ist, denn es verläuft ja die  $\text{NO}_2$ -Bildung bei tiefen Temperaturen auch schon bei Einwirkung von molekularem Sauerstoff.

Mit Blausäure, Stickoxydul und Wasserstoff konnten keine Anlagerungsprodukte gefunden werden.

#### Chlorwasserstoff.

Chlorwasserstoff wurde von O-Atomen zu rund 50% angegriffen. Es entstanden in der Hauptsache Chlor und Wasser. 5% des zugefügten  $\text{HCl}$  wurden als  $\text{ClO}_2$  erhalten, das durch die Beobachtung des Absorptionsspektrums, sowie durch Titration festgestellt wurde. Dieser Befund legt nahe, auch in diesem Fall die Bildung eines instabilen Anlagerungsproduktes,

<sup>11)</sup> P. Harteck u. U. Kopsch, Ztschr. physikal. Chem. (B) **12**, 327 [1931].

etwa HClO, anzunehmen. Ebenso könnte das Chlordioxyd aber auch aus primär gebildeten Chloratomen (möglicherweise über ClO) entstanden sein.

In 1 Stde. wurden aus 1090 ccm HCl-Gas mit 3300 ccm aktivem Sauerstoff (2 O-Atome pro HCl) 280 ccm Cl<sub>2</sub> + 55 ccm ClO<sub>2</sub> + 580 ccm H<sub>2</sub>O gebildet.

#### Ammoniak, Methylamin, Trimethylamin.

Alle drei Stoffe lagern mit guter Ausbeute ( $\sim 50\%$ ) O-Atome an. Es entstehen intensiv gelb gefärbte Verbindungen, die sich bei schätzungsweise  $-80^\circ$  unter Schmelzen und heftigem Aufschäumen zersetzen. Eine eingehende Analyse der entstehenden Produkte wurde nicht durchgeführt, da diese untereinander und mit dem unverbrauchten Ausgangsstoff in unübersichtlicher Weise unter Bildung nichtflüchtiger Verbindungen reagierten. So erhielt man als Hauptprodukt aus NH<sub>3</sub> ein weißes, festes Salz (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, aus CH<sub>3</sub>.NH<sub>2</sub> einen schwach gefärbten, sich später (im Vakuum) braun färbenden Brei, der ammoniakalische Silberlösung reduzierte, aus Trimethylamin ein bräunliches Öl. Unter den Zerfallsprodukten des Methylamin-oxyds konnten Ammoniak (6%) und Stickoxyd nachgewiesen werden, unter denen des Trimethylamin-oxyds Formaldehyd. Aus den beiden Aminen entstanden schon bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs flüchtige Kohlenstoff- und Wasserstoffverbindungen (CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>), die im abziehenden O<sub>2</sub>-Strom verbrannt und als CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O gefunden wurden. Während des Versuches mit Trimethylamin ereigneten sich einige Male kleine lokale Explosionen.

#### Benzol.

Die Anlagerungs-Reaktion von O-Atomen an Benzol wurde etwas eingehender untersucht (Tabelle III). Wurde das Reaktionsgefäß wie gewöhnlich mit flüssigem O<sub>2</sub> gekühlt, so wurde nur wenig Benzol umgesetzt (10%). Bei dieser Temperatur hatte das Reaktionsprodukt zunächst eine schmutziggelbe Farbe, beim Erwärmen wurde kein Aufschäumen, jedoch die Bildung einer intensiv roten Verbindung (Licht-Absorption zwischen 5450 und 5650 Å) wahrgenommen. Das schließlich zurückbleibende, rotbraune, klebrig-feste Reaktionsprodukt hatte in einem Fall die Zusammensetzung 48.77% C, 5.57% H = C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3.15</sub>, 1.08 H<sub>2</sub>O.

Kühlte man das Reaktionsgefäß nur auf  $-80^\circ$  (Vers. Nr. 3–7), so ergaben sich wesentlich höhere Benzol-Ausbeuten (bis 100%). Das bei  $-80^\circ$  entstandene, farblose, glasartige Reaktionsprodukt begann erst bei  $-30^\circ$  sich unter Aufschäumen zu zersetzen. Das Zwischenprodukt zerfiel etwa zu 2% in CO<sub>2</sub>, 1% CO, 10% H.COOH und H<sub>2</sub>O. Das zurückbleibende feste Produkt war zuerst ganz farblos, verfärbte sich aber bald über gelb nach rot.

Die Verbrennung ergab: 51.7% C, 4.71% H oder C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3.55</sub>, 0.26 H<sub>2</sub>O.

Der Sauerstoff war in ihm zum Teil (etwa 10%) wie in den Chinonen gebunden, denn das frische Reaktionsprodukt bläute saure Jodkalium-Lösung.

Möglicherweise besteht es teilweise aus dem von Willstätter<sup>12)</sup> beschriebenen o-Chinon, das nur bei tiefer Temperatur in einer farblosen Modifikation erhältlich ist, die sich spontan in die rote umwandelt.

<sup>12)</sup> R. Willstätter u. F. Müller, B. **41**, 2580 [1908].

Tabelle III. Benzol + O-Atom.

Nr.	°C	Weite des Reaktionsgefäßes in mm	Ausgangsstoffe in Millimol/Min.	O <sub>2</sub> aktiviert	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Druck mm Hg	Endstoffe				mg/Min. festes Reaktionsprodukt	Ausbeute mg fest pro Millimol C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Bemerkungen	Nr.
							Bei der Versuchstemperatur entstandenes CO	Millimol pro Minute CO <sub>2</sub>	Aus dem zerfallenen Reaktionsprodukt entstandenes CO	aus dem zerfallenen Reaktionsprodukt entstandenes CO <sub>2</sub>				
1	-183	35	0.58	0.362	0.09	0.0015	0.002	0.0015	—	0.327	0.90	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3-15</sub> , 1.08 H <sub>2</sub> O	2	
2	-183	70	2.3	0.273	0.3	0.016	0.038	0.007	—	4.38	16.0			
3	-80	35	0.58	0.320	0.09	0.133*)				3.8	11.9	57% Benzol zurück- erhalten. C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3-55</sub> , 0.26 H <sub>2</sub> O	4	
4	-80	35	2.3	0.435	0.28	0.172*)				13.4	30.8			
5	-80	35	2.3	0.343	0.4	0.003	0.0027	0.0041	0.0028	15.0	43.7			
6	-80	35	7.4	0.437	0.45	0.003	0.0003	0.0000	0.0003	25.1	57.5			
7	-80	70	7.4	0.347	0.45	0.000	0.0000	0.0000	0.0000	18.0	51.9	kein Benzol unan- gegriffen.	7	

\*) Das durch die Reaktion (bei -80°) und aus CO durch Verbrennung an der Pt-Spirale entstandene CO<sub>2</sub> wurde nicht getrennt aufgefangen, sondern zusammen bestimmt.

## Sauerstoffatome und Xenon.

Die Arbeit von A. v. Antropoff, Weil und Frauenhof<sup>13)</sup> über die Darstellung von Edelgas-Verbindungen veranlaßte uns zu untersuchen, ob es nicht möglich wäre, Sauerstoffatome an Xenon anzulagern. Zu diesem Zwecke wurde eine Entladung durch ein Gemisch von Sauerstoff und Xenon (etwa je 1 mm Partialdruck) geleitet und das Entladungsrohr an einer Stelle mit flüssigem Sauerstoff oder auch mit flüssigem Methan gekühlt. Das Entladungsrohr besaß Aluminium-Elektroden und war viele Stunden lang eingebraunt, so daß der Sauerstoff-Druck während 1 Stde. innerhalb 1% konstant blieb. Der Sättigungsdruck des Xenons beträgt bei  $-183^{\circ}$  0.2 mm, bei  $-164^{\circ}$  2.0 mm, bei der Temperatur des siedenden Sauerstoffs war also ein großer Teil des Xenons auskondensiert. Durch die Entladung wurde nicht nur der Sauerstoff gespalten, sondern auch das Xenon angeregt (Emission seines Linien-Spektrums), und wir erachteten das Auftreten des metastabilen Xenon-Atoms als besonders günstig für eine Valenz-Betätigung und eine etwaige Bildung von XeO, welches bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs keinen meßbaren Dampfdruck haben sollte. Aber es ließ sich während des Entladungs-Durchgangs auch nicht die geringste Druck-Abnahme von Sauerstoff feststellen, so daß die Darstellungs-Möglichkeit eines Xenon-oxydes zu verneinen ist.

## Zusammenfassung.

Aus dem mitgeteilten Tatsachen-Material ergibt sich der Befund, daß im allgemeinen diejenigen Anlagerungs-Reaktionen schwer verlaufen, bei denen aus einer stabilen chemischen Verbindung durch Erhöhung der Wertigkeit eines Atoms eine andere stabile Verbindung entstehen sollte. Hingegen lagern bei tiefen Temperaturen bevorzugt solche Verbindungen an, bei denen eine Nebenvalenz sich chemisch betätigt. Diese gibt zu einer so schwachen chemischen Verbindung Anlaß, daß die hierbei entstehenden Verbindungen bei Zimmer-Temperatur nicht bekannt sind. Solche Zwischenverbindungen sind vielleicht auch vom Standpunkt der Londonschen Theorie zu erwarten gewesen, welche zeigt, daß bei Annäherung zweier Atome bzw. Moleküle bisweilen Potentialmulden von geringer Tiefe — entsprechend unseren unbeständigen Produkten — durchschritten werden müssen, ehe die stabilste Anordnung erreicht wird. Nur infolge von Disproportionierung bzw. Umlagerung dieser instabilen Zwischenverbindungen gelangt man wieder zu den bekannten Endverbindungen. Die stöchiometrischen Zusammensetzungen der in der Arbeit angegebenen wahrscheinlichen Zwischenverbindungen können nicht als bewiesen gelten, aber es dürfte wohl schwer fallen, die beobachteten Erscheinungen zu erklären, ohne solche Zwischenverbindungen anzunehmen. Um Genaueres über die Umlagerung bzw. Anlagerung bei tiefen Temperaturen zu erfahren, müßten die entstehenden Zwischenstufen systematisch röntgenologisch verfolgt werden. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung sind in Aussicht genommen.

Der eine von uns (Geib) hat der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Gewährung eines Forschungs-Stipendiums zur Ausführung der vorliegenden Untersuchungen zu danken.

<sup>13)</sup> A. v. Antropoff, K. Weil u. H. Frauenhof, Naturwiss. 20, 689 [1932].