

### 193. W. Koblitz, H. Meißner und H.-J. Schumacher: Die durch Brom sensibilisierte photochemische Oxydation von Tetrabrom-methan zu Bromphosgen und Brom in Lösung von Tetrachlor-kohlenstoff.

[Aus d. Institut für Physik. Chemie d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 12. April 1937.)

Im Verlaufe von systematischen Versuchen über die sensibilisierte Oxydation einfacher Kohlenstoff-Verbindungen erschien es uns von Interesse, die Oxydation von Tetrabrom-methan zu untersuchen. Da das Tetrabrom-methan bei gewöhnlichen Temperaturen fest ist und nur einen geringen Dampfdruck hat, so führten wir die Versuche in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff aus.

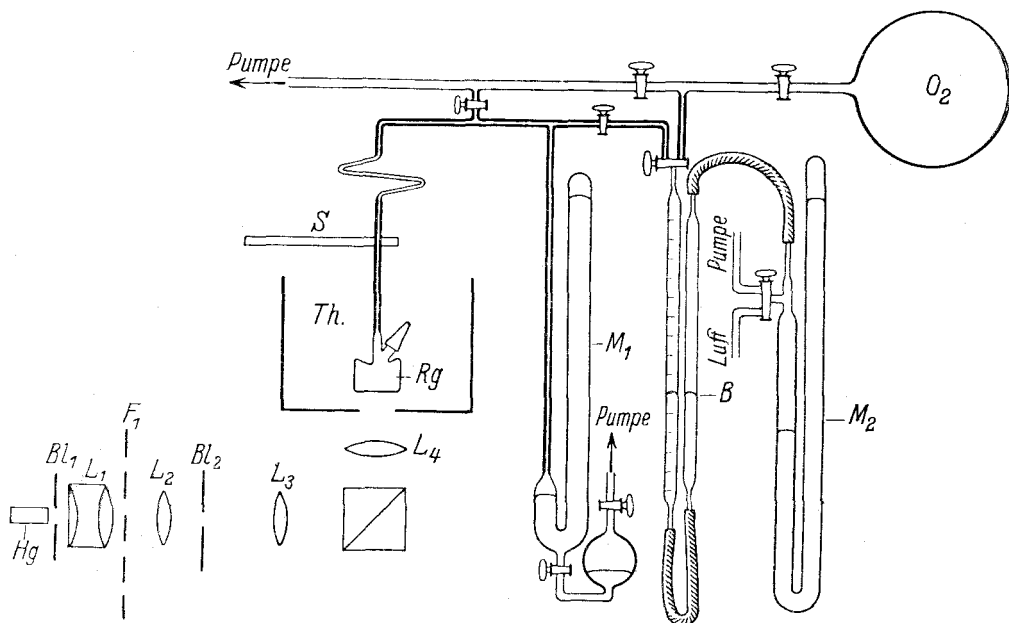


Fig. 1.

Die verwendete Apparatur wird durch Fig. 1 wiedergegeben. Von einer Quarzquecksilberlampe Hg wurde durch geeignete Filter F,  $B_{g_{12}}$  1 mm und  $GG_3$  2 mm (Schott u. Gen.), Licht der Wellenlänge  $436 m\mu$  ausgefiltert. Durch Blenden Bl und Linsen L und ein Prisma wurde ein schwach konvergentes Lichtbündel in das Reaktionsgefäß Rg geschickt. Rg besaß die aus der Zeichnung ersichtliche Form, es war etwa 4 cm breit und 3 cm hoch und besaß unten eine plane Wand, oben seitlich einen durch eine Schliffkappe verschließbaren Ansatz und nach oben eine Capillare, die über eine Glasfeder mit dem Manometer M und der übrigen Apparatur in Berührung stand. An der Capillaren griff über einen Arm S eine Schüttelvorrichtung an, durch die das Gefäß in schnelle seitliche Schwingungen von geringer Amplitude gebracht werden konnte. Die Flüssigkeit im Innern des Gefäßes verspritzte

zum Teil. Sie war daher stets gut durchgemischt und mit dem Gas über ihr, Sauerstoff, gesättigt.

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß im Dunkeln durch den seitlichen Ansatz eine bestimmte Menge Lösung bekannter Konzentration von  $\text{CBr}_4$  und  $\text{Br}_2$  eingelassen wurde. Dann wurde das Gefäß in eine Kältemischung gebracht und die Luft mit der Diffusionspumpe abgepumpt. Hierauf wurde Sauerstoff eingelassen und das Gefäß auf Reaktionstemperatur gebracht. Der Sauerstoff ergab sich als Differenz aus dem Gesamtdruck und dem Dampfdruck der Lösung. Das Reaktionsgefäß befand sich in einem Wasserthermostaten, der unten ein Glasfenster besaß, und dessen Temperatur auf  $\pm 0.02^\circ$  konstant gehalten wurde.

Die beim Belichten einsetzende Reaktion  $2 \text{CBr}_4 + \text{O}_2 = 2 \text{COBr}_2 + 2 \text{Br}_2$  verläuft unter Sauerstoff-Verbrauch, also Druckabnahme. Der Reaktionsablauf wurde infolgedessen so verfolgt, daß die Zeit gemessen wurde, innerhalb der eine bestimmte Menge von Sauerstoff verbraucht war. Es wurde also praktisch bei konstantem Druck gearbeitet.

Das Manometer M hatte die aus der Zeichnung ersichtliche Form. Es wurde so gearbeitet, daß das Quecksilber im linken Schenkel stets an derselben Stelle stand und zwar ziemlich weit oben, um den schädlichen Raum möglichst klein zu gestalten. Der Stand des Meniscus wurde an einer Spiegelskala auf etwa  $\frac{1}{25}$  mm genau abgelesen. Die Zimmertemperatur wurde möglichst konstant gehalten, um keine Fehler in der Ablesung zu bekommen. Es wurde nun mittels der Bürette B eine bestimmte Menge Sauerstoff von bekanntem Druck und bekannter Temperatur eingelassen. (Auf Normalbedingungen umgerechnet waren es im allgemeinen  $\frac{1}{10}$  bis 1 ccm.) Da das Gesamtvolumen, Reaktionsgefäß + toter Raum, etwa 50 ccm betrug, waren die entsprechenden Druckänderungen groß genug, um einwandfreie Messungen zuzulassen.

Das Tetrabrommethan war reinstes Produkt von Merck. Es wurde nochmals gereinigt nach Angaben von A. von Bartsch<sup>1)</sup>.

Der Tetrachlorkohlenstoff, ebenfalls reinstes Produkt von Merck, wurde, wie früher angegeben, behandelt<sup>2)</sup>.

Die Lichtintensität wurde von Zeit zu Zeit gemessen, und zwar mit einer Mollschen Flächenthermosäule und Spiegelgalvanometer. Geeicht wurde mit einer Kohlefadenlampe des Bureau of Standard, Washington D. C.

Die Versuche hatten zunächst das folgende Ergebnis: Der Sauerstoffverbrauch nach Ende der Reaktion war um weniger als 5% größer als der Gleichung  $2 \text{CBr}_4 + \text{O}_2 = 2 \text{COBr}_2 + \text{Br}_2$  entsprach, solange die  $\text{CBr}_4$ -Konzentration größer als 0.05 Mol/l war. Bei geringerer Konzentration wurde der Reaktionsverlauf offensichtlich komplizierter; denn der Sauerstoffverbrauch war größer.

Um nun die Richtigkeit obiger Bruttoreaktion zu prüfen, wurde nach der Reaktion die Lösung auf Brom und  $\text{COBr}_2$  analysiert. In einer Probe der Lösung wurde das Brom durch Ausschütteln mit einer Jodkalilösung und Titration mit Thiosulfat bestimmt. Der Säuregehalt ( $\text{HBr}$  aus dem Phosgen) wurde nach Zusatz von Bijodat durch Titration des ausgeschiedenen Jods festgestellt. Eine 2. Probe wurde nach Warder<sup>3)</sup> auf ihren Kohlensäuregehalt bestimmt. Die Ergebnisse sind wie folgt:

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. **29**, 377 [1905].

<sup>2)</sup> D. Sundhoff u. H.-J. Schumacher, Ztschr. physik. Chem. (B) **28**, 24 [1935].

<sup>3)</sup> Ztschr. analyt. Chem. **21**, 102 [1892].

1) Zu Beginn des Versuches: Gehalt an  $\text{CBr}_4$   $4.7 \cdot 10^{-4}$  Mol  $\text{CBr}_4$  und  $7.2 \cdot 10^{-4}$  Mol  $\text{Br}_2$ ; nach Ende des Versuches wurden gefunden:  $11.2 \cdot 10^{-4}$  Mol  $\text{Br}_2$  gegenüber einem theoret. Wert von  $11.9 \cdot 10^{-4}$  Mol und  $7.5 \cdot 10^{-4}$  Mol  $\text{Br}$  gegenüber  $9.4 \cdot 10^{-4}$  (theoret.). Die  $\text{HBr}$ -Werte liegen etwas zu tief. Es ist wahrscheinlich etwas Phosgen entwichen. Sauerstoff-Verbrauch 2.2% über dem theoret. Wert.

2) Zu Beginn:  $5.9 \cdot 10^{-4}$  Mol  $\text{CBr}_4$  und  $6.4 \cdot 10^{-4}$  Mol  $\text{Br}_2$ ,  
 nach Ende:  $12 \cdot 10^{-4}$  Mol  $\text{CBr}_4$  gegenüber  $12.3 \cdot 10^{-4}$  Mol  $\text{Br}_2$  (theoret.),  
 $11.1 \cdot 10^{-4}$  Mol  $\text{HBr}$  „  $11.8 \cdot 10^{-4}$  Mol  $\text{HBr}$  („ „),  
 $6.8 \cdot 10^{-4}$  Mol  $\text{CO}_2$  „  $5.9$  Mol  $\text{CO}_2\text{Br}$ .  
 Sauerstoff-Verbrauch 4.5% über dem theoret. Wert.

3) Bei einem 3. Versuch wurden einige Prozent weniger  $\text{CO}_2$  gefunden, als zu erwarten war.

Es darf also als sicher gelten, daß obige Gleichung, wenn man von den Versuchen mit sehr geringen  $\text{CBr}_4$ -Konzentrationen absieht, die Bruttoreaktion im wesentlichen darstellt.

Es wurden nunmehr Versuche bei  $0.3^\circ$  und  $14^\circ$  gemacht, hierbei wurden die Konzentrationen des  $\text{CBr}_4$ , des  $\text{Br}_2$  und des  $\text{O}_2$  verändert, auch wurde verbrauchte Reaktionslösung zugesetzt, um den Einfluß der Reaktionsprodukte festzustellen.

In den folgenden Versuchen bedeutet Nr. die Versuchsnummer, T die Temperatur in Grad Celsius, t die Zeit in Minuten;  $\text{CBr}_4$ ,  $\text{Br}_2$  und  $\text{O}_2$  die Konzentration der betreffenden Stoffe in Lösung ausgedrückt in Mol/l; QA ist die experimentell gefundene Quanten-Ausbeute,  $\text{QA}_{\text{ber.}}$  ist die aus der Gleichung:  $\text{QA}_{\text{ber.}} = \frac{[\text{CBr}_4]}{0.11 + \frac{0.06}{[\text{O}_2]} [\text{Br}_2] + [\text{CBr}_4]}$  von Punkt zu Punkt

berechnete Quanten-Ausbeute. Vom Sauerstoff ist außerdem noch der Partialdruck über der Lösung in mm Quecksilber bei Versuchstemperatur angegeben<sup>4)</sup>. In der Gleichung zu der Berechnung der Quanten-Ausbeute wurden die Konzentrationen in Mol/l angegeben. Für den Mehr-Verbrauch an Sauerstoff — es wurde stets mit 5% gerechnet — wurden Korrekturen angebracht.

Nr. 23.  $\text{CBr}_4 = 0.753$  Mol/l;  $\text{Br}_2 = 0.0325$  Mol/l;  $\text{O}_2 = 0.01198$  Mol/l  $\sim 680$  mm Hg; T =  $14.0^\circ$ .

$\Sigma \Delta t$	$\text{CBr}_4$	QA	$\text{QA}_{\text{ber.}}$
0	0.753	—	—
21.5	0.746	0.74	0.88
44.5	0.740	0.76	0.87

Nr. 20.  $\text{CBr}_4 = 0.1034$ ;  $\text{Br}_2 = 0.034$ ;  $\text{O}_2 = 0.0118 \sim 671$  mmHg; T =  $14.0^\circ$ .

$\Sigma \Delta t$	$\text{CBr}_4$	QA	$\text{QA}_{\text{ber.}}$
0	0.1034	—	—
14.6	0.1015	0.52	0.46
30.9	0.0982	0.54	0.45
* 5)			
17.5	0.0900	0.50	0.42
41.4	0.0855	0.45	0.41
66.3	0.0818	0.41	0.39
98.6	0.0769	0.39	0.38
137.0	0.0715	0.37	0.36

<sup>4)</sup> Es wurde für die Löslichkeit des Sauerstoffs in Tetrachlorkohlenstoff mit einem Absorptionskoeffizienten von 0.30 gerechnet (Landolt-Börnstein, 3. Erg.-Bd., S. 697).

<sup>5)</sup> \* bedeutet, daß eine Zeitlang ohne Filter belichtet wurde.

Nr. 21.  $CBr_4 = 0.1045$ ;  $Br_2 = 0.1175$ ;  $O_2 = 0.0119 \sim 675$  mm;  $T = 14.0^\circ$ .

$\Sigma_{\Delta t}$	$CBr_4$	QA	QA <sub>ber.</sub>
0	0.1045	—	—
21.8	0.102	0.38	0.39
50.0	0.0985	0.36	0.38
78.3	0.0954	0.36	0.37
108.3	0.0922	0.34	0.36
133.9	0.0900	0.31	0.35
161.7	*	*	*
218.1	0.0822	0.30	0.33
253.4	0.0786	0.29	0.32

Nr. 19.  $CBr_4 = 0.206$ ;  $Br_2 = 0.034$ ;  $O_2 = 0.0119 \sim 674$  mm;  $T = 14.0^\circ$ .

$\Sigma_{\Delta t}$	$CBr_4$	QA	QA <sub>ber.</sub>
0	0.206	—	—
21.8	0.202	0.65	0.64
71.5	0.1930	0.61	0.62
99.6	0.188	0.54	0.61
156.6	0.179	0.48	0.59
182.9	0.175	0.50	0.58
272.8	0.160	0.55	0.55
*	0.137	*	*
53.0	0.130	0.42	0.47

Nr. 27.  $CBr_4 = 0.203$ ;  $Br_2 = 0.0325$ ;  $O_2 = 0.00263 \sim 149$  mm;  $T = 14^\circ$ .

$\Sigma_{\Delta t}$	$CBr_4$	QA	QA <sub>ber.</sub>
0	0.203	—	—
43.2	0.196	0.55	0.55
85.9	0.190	0.42	0.52
110.1	0.187	0.49	0.50
151.5	0.180	0.47	0.48
191.3	0.1735	0.47	0.45
231.4	0.168	0.43	0.43
*	0.143	*	*
25.7	0.139	0.31	0.32

Nr. 22.  $CBr_4 = 0.1041$ ;  $Br_2 = 0.01238$ ;  $O_2 = 0.0118 \sim 671$  mm;  $T = 14^\circ$ .

$\Sigma_{\Delta t}$	$CBr_4$	QA	QA <sub>ber.</sub>
0	0.1041	—	—
30.7	0.0991	0.52	0.48
56.7	0.0954	0.44	0.47
87.7	0.0912	0.43	0.45
148.0	0.0831	0.42	0.43
180.1	0.0790	0.40	0.40

Nr. 18.  $CBr_4 = 0.112$ ;  $Br_2 = 0.240$ ;  $O_2 = 0.0120 \sim 681$  mm;  $T = 14.0^\circ$ ;  $COBr_2 = 0.206$ .

$\Sigma_{\Delta t}$	$CBr_4$	QA	QA <sub>ber.</sub>
0	0.112	—	—
73.5	0.1072	0.33	0.335
107.3	0.104	0.30	0.325
137.1	0.1015	0.28	0.32
166.9	0.099	0.25	0.31
195.1	0.0968	0.24	0.305
218.8	0.0952	0.24	0.30

Nr. 24.  $\text{CBr}_4 = 0.105$ ;  $\text{Br}_2 = 0.0325$ ;  $\text{O}_2 = 0.0125 \sim 711$  mm;  $T = 0.3^\circ$ .

	$\text{CBr}_4$	QA $0^\circ$	QA <sub>ber.</sub> $14^\circ$
0	0.105	—	—
20.8	0.1027	0.36	0.47
42.9	0.100	0.355	0.46
66.2	0.0973	0.32	0.45
91.5	0.0946	0.345	0.445
111.0	0.0929	0.30	0.435

Nr. 25.  $\text{CBr}_4 = 0.105$ ;  $\text{Br}_2 = 0.0325$ ;  $\text{O}_2 = 0.0125 \sim 708$  mm;  $T = 0.3^\circ$ .

	$\text{CBr}_4$	QA $0^\circ$	QA <sub>ber.</sub> $14^\circ$
0	0.105	—	—
23	0.1025	0.365	0.47
47.7	0.0996	0.33	0.46
75.9	0.0969	0.32	0.45
99.9	0.0946	0.295	0.44
127.9	0.0920	0.29	0.43

### Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse schwanken um etwa  $\pm 10\%$ . Das ist teils durch Intensitätsschwankungen des Lichtes, teils durch Meßfehler bedingt. Es mögen auch Einflüsse sein, die sich unserer Kontrolle entzogen haben. Die Versuche zeigen zunächst, daß wir es zwar mit einer zusammengesetzten Reaktion zu tun haben, aber mit einer solchen von geringer Quanten-Ausbeute. Bei den Versuchstemperaturen lag die Quanten-Ausbeute auch bei den höchsten Konzentrationen von  $\text{CBr}_4$  noch erheblich unterhalb von 1 Molekül/hv.

Man sieht ferner (Vers. 20, 21 und 22), daß die Bromkonzentration nur einen geringen Einfluß ausübt, insofern als die Geschwindigkeit mit zunehmenden Bromwerten langsam absinkt. Zu bemerken ist hierbei, daß auch bei den geringsten verwendeten Bromkonzentrationen das Licht nahezu quantitativ (über 95%) absorbiert wurde. Es konnte also stets mit totaler Absorption des wirksamen Lichtes gerechnet werden.

Der Einfluß des Sauerstoffes ist, wenigstens bei Sauerstoffdrucken oberhalb von 100 mm Quecksilber, ebenfalls recht gering (Vers. 19, 27).

Das Reaktionsprodukt  $\text{COBr}_2$  ist ohne jeden merklichen Einfluß auf den Reaktionsverlauf, wie aus Vers. 18 hervorgeht, der unter Zusatz einer Lösung mit hohem Gehalt an  $\text{COBr}_2$  durchgeführt wurde.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird, wie aus allen Versuchen hervorgeht, durch die  $\text{CBr}_4$  Konzentration maßgebend beeinflusst, und zwar bei geringen Konzentrationen recht stark, während sie wenigstens bei diesen tiefen Temperaturen mit größer werdenden Konzentrationen immer geringer wird.

Wie Versuche mit Blenden, durch die die Lichtenergie auf einen bestimmten Bruchteil (das 0.3-fache) geschwächt wurde, zeigten, verläuft die Reaktion annähernd proportional der absorbierten Lichtmenge. Der Temperaturkoeffizient ist recht beträchtlich. Die Versuche bei  $0^\circ$  verlaufen etwa 25—30% langsamer als die bei  $14^\circ$  (Vers. 24, 25), wie man aus dem Vergleich der bei  $0^\circ$  gefundenen und mit den für  $14^\circ$  berechneten Quanten-Ausbeuten ersieht.

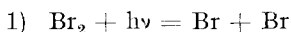
### Diskussion der Ergebnisse.

Es muß nun versucht werden, für die oben angeführten Versuchsergebnisse eine Erklärung zu finden, d. h. einen Mechanismus anzugeben,

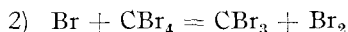
der den Reaktionsverlauf wiederzugeben vermag. Nun muß hier gesagt werden, daß die Gesamtreaktion in allen ihren Einzelheiten sicher recht kompliziert ist, denn wie aus dem zu großen Sauerstoffverbrauch hervorgeht, finden sicherlich neben den durch die Bruttogleichung angegebenen Hauptreaktionen noch Nebenreaktionen statt.

Wir wollen uns deshalb lediglich bemühen, die Hauptreaktion in ihren Grundzügen aufzuklären.

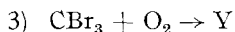
Die Primärreaktion ist durch das verwendete Licht gegeben.



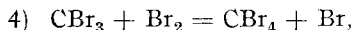
Die hier anschließende Reaktion liegt ebenfalls fest. Es muß notwendigerweise eine Reaktion des Bromatoms mit dem  $\text{CBr}_4$  Molekül sein.



Hier schließt sich eine Reaktion des Radikals  $\text{CBr}_3$  mit Sauerstoff an. Das gebildete Produkt kennen wir nicht genau. Wir wollen es mit Y bezeichnen. Wir können jedoch schon jetzt sagen, daß die Reaktion ziemlich rasch verläuft, da ja der Einfluß der Sauerstoffkonzentration gering ist.

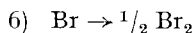


Da wir ferner einen schwach hemmenden Einfluß des Broms gefunden haben, wird es in geringem Maße noch die folgende Reaktion geben:

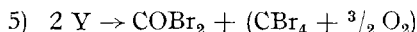


die zur Rückbildung von  $\text{CBr}_4$  führt, unter gleichzeitiger Bildung des Kettenträgers Br. Da aber Br außer durch Reaktion 2) noch nach 6) verbraucht werden kann, kommt Reaktion 4) einer Hemmung durch Brom gleich.

Da wir gefunden haben, daß die Geschwindigkeit proportional  $J_{\text{abs}}$  verläuft, so muß ein Kettenträger nach einer Reaktion 1. Ordnung verschwinden. Wir können diese Reaktion nicht genau angeben und schreiben deswegen



Es fragt sich jetzt, wie es zur Bildung des Bromphosgens kommt. Bromphosgen bildet sich sicher aus Y. Die Quanten-Ausbeute liegt erheblich unter 1 bei den tiefen Temperaturen, bei denen wir arbeiteten, und auf 1  $\frac{1}{2}$  kommen 2 Br-Atome also auch 2 Y. Da es den Anschein hat, als ob unter unseren Versuchsbedingungen das Maximum der Quantenausbeute bei 1 Molekül/hv liegt, so nehmen wir an, daß die Bildung von  $\text{COBr}_2$  über 2 Y verläuft.



Wir betonen jedoch, daß wir über den Ablauf von Reaktion 5, zumal uns die Formel von Y nicht genauer bekannt ist, nichts Bestimmtes<sup>6) 7)</sup> aussagen können.

Es steht lediglich fest, daß über die Reaktion 3 und eine weitere Reaktion  $\text{COBr}_2$  gebildet wird.

Rechnet man das hier angegebene Schema durch, so erhält man für:

<sup>6)</sup> H.-J. Schumacher, Ztschr. Elektrochem. **42**, 522 [1936].

<sup>7)</sup> H.-J. Schumacher, Angew. Chem. **49**, 613 [1936].

$$\frac{d[\text{COBr}_2]}{dt}/J_{\text{abs}} = QA = \frac{[\text{CBr}_4]}{k_6/k_2 + k_6 \cdot k_4/k_2 \cdot k_3 \times [\text{Br}_2]/[\text{O}_2] + [\text{CBr}_4]}$$

$$= \frac{[\text{CBr}_4]}{k' + k' \cdot k'' [\text{Br}_2]/[\text{O}_2] + [\text{CBr}_4]}$$

Mit geeigneten numerischen Werten erhält man die Form

$$QA = \frac{[\text{CBr}_4]}{0.11 + 0.06[\text{Br}_2]/[\text{O}_2] + [\text{CBr}_4]}$$

mit der die Werte für  $QA_{\text{ber.}}$  bestimmt wurden. Man sieht, daß die Gleichung in 1. Näherung den Reaktionsverlauf wiederzugeben gestattet.

Es ist durchaus möglich, daß bei anderen Versuchsbedingungen, insbesondere bei hohen Temperaturen, die Reaktion anders verläuft, derart, daß Reaktionen, die bei tiefen Temperaturen unberücksichtigt bleiben können, maßgebenden Einfluß gewinnen.

Es lassen sich aus den beobachteten Reaktionen und den gefundenen Werten für die Geschwindigkeitskonstanten noch einige Folgerungen ziehen.

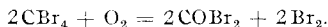
Zunächst ist es erstaunlich, daß überhaupt eine Reaktion stattgefunden hat. Denn im allgemeinen nimmt man für die C-Br-Bindung einen derartig hohen Wert an<sup>1)</sup>, nämlich etwa 60 Kcal, daß man vermuten sollte, daß Reaktion 2) um etwa 15 Kcal exotherm ist. Die Dissoziationswärme des Broms beträgt bekanntlich 45.2 Kcal.

Nun bleibt für Reaktion 2) höchstens eine Aktivierungswärme von etwa 5 Kcal. Man kommt zu diesem Wert, wenn man annimmt, daß Reaktion 3) und 4) annähernd die gleiche Aktivierungswärme haben, wozu man berechtigt ist, da  $k_3/k_4 \sim 1/2$ , und die aus dem Temperaturkoeffizienten berechnete Aktivierungsenergie völlig der Reaktion 2) zuschiebt. Dieser so erhaltene Wert von 5 Kcal ist naturgemäß ein Maximalwert. Man muß hieraus folgern, daß zum mindesten das 1. Bromatom aus dem  $\text{CBr}_4$ -Verband mit einer Energie von weniger als etwa 50 Kcal abgetrennt werden kann.

#### Zusammenfassung.

Die Kinetik der durch Brom sensibilisierten photochemischen Oxydation von Tetrabrom-methan wird in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff untersucht.

Bei höherer Konzentration von  $\text{CBr}_4$  läßt sich die Bruttoreaktion im wesentlichen durch die Gleichung darstellen:



Die Quanten-Ausbeute der Reaktion liegt auch bei hohen  $\text{CBr}_4$ -Konz. unterhalb von 1 Molekül/hv. Brom wirkt schwach hemmend, Sauerstoff schwach beschleunigend auf die Reaktion. Bromphosgen ist ohne Einfluß. Der Temperaturkoeffizient beträgt zwischen 0 und 14° etwa 1.2 je 10°.

Es wird ein Mechanismus aufgestellt, der zu einer Geschwindigkeitsgleichung führt, die den Reaktionsverlauf in 1. Näherung wiederzugeben gestattet.

Es läßt sich zeigen, daß sich das 1. Bromatom aus dem  $\text{CBr}_4$ -Molekül mit einer Energie von höchstens 50 Kcal abtrennen läßt.