

3. Si les deux atomes de l'IE se trouvent dans deux îlots complètement séparés, le coefficient est

$$(-1 \text{ ou } -1/2) (\varphi_i \varphi_k)$$

suivant que l'atome bivalent fait partie de l'IE ou non.

### Figures superposées formées d'îlots impairs et figures mixtes

*Les deux atomes de l'IE se trouvent sur des îlots différents*

4. Si les deux îlots sont impairs, le coefficient de l'IE de deux atomes monovalents est

$$(+1 \text{ ou } -1) (\overline{\varphi_i \varphi_k}) .$$

A titre d'exemple nous indiquons quelques résultats de calcul des éléments  $M_{i,k}$ .

$$M_{1,1} = 12 [X + (AC) - (AD) - (AE) + (AF) - 1/2(CD) - 1/2(CE) - (CF) \\ + (DE) - 1/2(DF) - 1/2(EF)] ,$$

$$M_{1,2} = 6 [X + (AC) + (AD) - 3(AE) + (AF) - (CD) + 0(CE) - (CF) + (DE) \\ - 2(DF) + (EF)] ,$$

$$M_{2,3} = 6 [0 X + 0(AC) + 0(AD) + 0(AE) + 0(AF) + 0(CD) - (CE) + (CF) \\ + (DE) - (DF) + 0(EF)] .$$

Les valeurs numériques des intégrales sont tirées de l'expérience. En première approximation, on peut considérer les IE comme étant égales. Dans cette approximation les contributions caractéristiques des formules de valence sont mieux mises en évidence.

Les opérations 7 et 8 restent inchangées. Par contre les simplifications précédentes se répercutent sur le calcul de la répartition électronique. En effet, pour construire la combinaison linéaire des fonctions moléculaires de l'opération 8 avec les coefficients  $c_i$ , on utilise les éléments du déterminant séculaire en tenant compte de l'énergie obtenue. L'opération 9 exige uniquement les valeurs calculées par voie graphique, tandis que 10 utilise une formule d'une application directe et très simple. Pour les détails du calcul de la répartition électronique nous renvoyons le lecteur au mémoire déjà cité [4].

### BIBLIOGRAPHIE

- [1] Mémoire VI: O. Klement & O. Mäder, *Helv.* 46, 1 (1963).  
 [2] L. Pauling, *J. chem. Physics* 1, 280 (1933).  
 [3] W. Heitler, «Hdb. der Radiologie», Bd. VI/2, 2. Aufl., 1934.  
 [4] O. Klement, *Bull. Soc. frib. Sc. nat.* 54, 37 (1964).

## 40. Das Phenylcarbamylochlorid-Phenylisocyanat-Gleichgewicht in Chlorbenzol<sup>1)</sup>

von Jan Konecny

CIBA Aktiengesellschaft, Basel

(6. II. 70)

*Summary.* The equilibrium constant for the reaction  $C_6H_5NHCOCl = C_6H_5NCO + HCl$  in chlorobenzene solution is  $K = 0.14$  mole/kg at 70°. The approximate values of the enthalpy and the entropy of the reaction are  $\Delta H^0 = 12$  kcal and  $\Delta S^0 = 31$  cal/deg.

<sup>1)</sup> Die experimentelle Arbeit wurde von den Herren T. S. Choo und W. Mangold ausgeführt.

Carbamylochloride, wie z. B. Phenylcarbamylochlorid sind schon längst bekannte Verbindungen [1], die als Zwischenprodukte in der Phosgenierung primärer Amine zu Isocyanaten auftreten [2]. Trotzdem liegen über ihre Dissoziation zu Isocyanaten



nur wenige Angaben vor.

*Slocombe et al.* [3] untersuchten bei Normaldruck die Absorption von HCl in einer konzentrierten Toluollösung von Phenylisocyanat sowie in reinem Phenylisocyanat und zeigten, dass das Carbamylochlorid bei 105° schon weitgehend zu Isocyanat dissoziiert wird. In der vorliegenden Arbeit wird die Bestimmung der Gleichgewichtskonstante für die Dissoziation von Phenylisocyanat in chlorbenzolischer Lösung beschrieben.

**Experimentelles.** – Verwendete Materialien: Phenylisocyanat (*Fluka, puriss.*), Chlorwasserstoff (*CIBA*), Chlorbenzol (*Fluka, purum*; GC.-Reinheit 99,5%) und Di-n-butylamin (*Fluka, puriss.*). Das Chlorbenzol wurde vor Gebrauch über Silicagel getrocknet.

Zur Herstellung des *Phenylcarbamylochlorids* wurde HCl-Gas 2 Std. in eine 50-proz. Lösung des Isocyanats in trockenem Hexan bei 0° eingeleitet. Nach Filtration der entstandenen Suspension wurden die weissen Kristalle mit trockenem Hexan unter Stickstoff gewaschen und 3 Std. im Vakuum zur Gewichtskonstanz bei Zimmertemperatur getrocknet. Ausbeute: 60%.

$\text{C}_7\text{H}_6\text{ClNO}$  Ber. C 54,0 H 3,89 Cl 22,8 N 9,00% Gef. C 54,2 H 3,87 Cl 22,7 N 8,96%

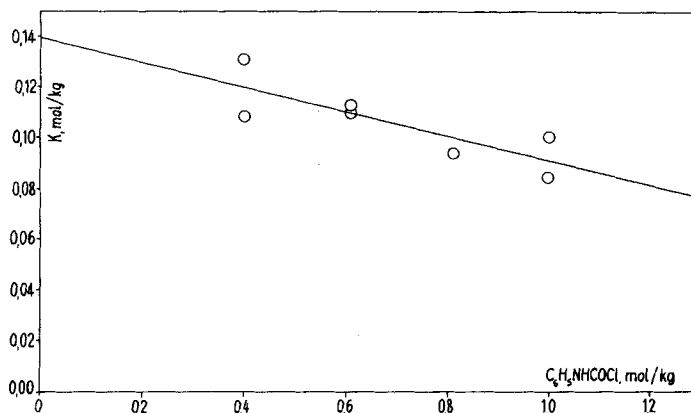
Hydrolyse des Produkts mit äthanolischer Kalilauge und nachfolgende argentometrische Titration der Lösung ergab 1,007 Cl pro Formelgewicht. Der Verbrauch von n-Dibutylamin in der Reaktion (2) in Chlorbenzol, bestimmt durch Rücktitration des überschüssigen Amins, war 2,00 Mol per Mol Carbamylochlorid.



Die Apparatur für die Gleichgewichtsmessungen bestand aus einem 100-ml-Langhalskolben, versehen mit einer Wäge-Pipette zur Probeentnahme und einem Seitenarm zur Ableitung des entstandenen Chlorwasserstoffs. Dieser Seitenarm war durch einen Dreiweghahn mit einem Quecksilberschluss verbunden. Am Anfang des Versuches wurden das Carbamylochlorid und das Chlorbenzol in den Kolben eingewogen und die Luft zwischen Lösung und Quecksilberschluss durch Einleiten von HCl-Gas in die Lösung durch die Pipette verdrängt. Nach Abschluss der Pipette wurde der Kolben tief in ein Konstant-Temperaturbad eingetaucht und darin 18 Std. gelegentlich geschüttelt. (Die Gasentwicklung hörte gewöhnlich nach einem Bruchteil dieser Zeit auf.) Anschliessend wurde die Pipette geöffnet und durch Anwendung von Überdruck durch den Dreiweghahn schnell gefüllt und abgeschlossen. Diese Lösung wurde dann in einen Überschuss methanolischer Lauge eingewogen, angesäuert und potentiometrisch mit Silbernitrat titriert.

**Ergebnisse.** – Die Gleichgewichtskonzentrationen von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCl}$  wurden an Hand der Anfangskonzentration des Carbamylochlorids, des Gesamtchlorids ( $\text{HCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCl}$ ) im Gleichgewichtszustand und der Löslichkeit von HCl in Chlorbenzol bei 70° und Totaldruck (= Dampfdruck des Lösungsmittels plus Partialdruck von HCl) von 740 Torr berechnet. Für die Löslichkeit von HCl wurde der Wert [4] 0,106 Mol/kg Lösung bei 740 Torr Totaldruck eingesetzt. Die so berechneten Gleichgewichtskonstanten  $K$  sind in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration des Carbamylochlorids in der Figur graphisch dargestellt.

Da diese Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen den Einfluss von Carbamylochlorid und Isocyanat auf die Löslichkeit von HCl vernachlässigt, müssen die  $K$ -Werte auf unendliche Verdünnung des Carbamylochlorids extrapoliert werden, um die eigentliche Gleichgewichtskonstante zu erhalten. Es ergibt sich dann der Wert  $K = 0,14$  Mol/kg für das Gleichgewicht in Chlorbenzol bei 70°.



Die  $K$ -Werte in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration des Carbamylchlorids

Messungen bei anderen Temperaturen ergaben für  $K$  die Werte 0,055 Mol/kg bei  $60^\circ$  und 0,26 Mol/kg bei  $90^\circ$  für eine Anfangskonzentration des Carbamylchlorids von 0,33 Mol/kg. Daraus ergibt sich eine Reaktionswärme  $\Delta H^0 \cong +12 \text{ kcal}^2$ ). Unter der Annahme, dass die Aktivitätskoeffizienten der Substanzen nicht wesentlich von der Einheit abweichen, entspricht die Konzentrations-Gleichgewichtskonstante  $K$  der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante  $K^0$  und wir erhalten für die freie Energie  $\Delta F^0 = -R T \ln K^0 = -R T \ln(0,14) = 1,4 \text{ kcal}$  bei  $70^\circ$  und für die Entropie  $\Delta S^0 \cong 31 \text{ cal/grad}$ .

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *W. Hentschel*, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 1178 (1885); *F. Lengfeld & J. Stieglitz*, Amer. chem. J. 16, 70 (1894).  
 [2] *D. H. Chadwick*, «Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology», 2nd Edition, Vol. 12, p. 45, Interscience Publishers Inc., New York 1967.  
 [3] *R. J. Slocombe, E. E. Hardy, J. H. Saunders & R. L. Jenkins*, J. Amer. chem. Soc. 72, 1888 (1950).  
 [4] *V. Kohl*, persönliche Mitteilung.

<sup>2)</sup> Ein genauer Wert könnte durch kalorimetrische Bestimmung von  $\Delta H^0$  der schnellen Reaktionen  $RNHCOCI + (C_4H_9)_3N = RNCO + (C_4H_9)_3NHCl$  und  $(C_4H_9)_3N + HCl = (C_4H_9)_3NHCl$  erhalten werden.