

Für fein verteilten Graphit und für Lampenruß wurde die Benetzungswärme bestimmt. Sie ist bei Verwendung von Paraffinöl zwar messbar, aber für die Verbrennungswärme belanglos.

Zusatz bei der Korrektur: Inzwischen haben uns 3 Arten sehr gut gereinigten Roheisen- und Hochfengraphits 7855—7865 g.cal. pro g gegeben, so daß wir Berthelots und Petits hohen Wert für definitiv erledigt halten.

Greifswald, 25. Febr. 1913. Phys.-chem. Abt. des chem. Instituts.

**108. Julius Stieglitz und Geo. O. Curme jr.:**

**Die Umwandlung von Hydrazobenzol**

**in Azobenzol und Anilin — eine Reaktion erster Ordnung.**

[Vorläufige Mittl. a. d. Kent Chemical Laboratory of the University of Chicago.]

(Eingegangen am 3. Februar 1913.)

Gelegentlich der Erläuterung seiner Theorie der Hofmann-Curtius-Beckmannschen Umlagerungen<sup>1)</sup>, die unter Bildung eines einwertigen Stickstoffderivats als Zwischenprodukt verlaufen sollte (z. B.  $C_6H_5.CO.NHBr \xrightarrow{+KOH} C_6H_5.CO.N:$  →  $CO:N.C_6H_5$  für die Hofmannsche Umlagerung der Bromamide) hat der eine von uns die Vermutung ausgesprochen, daß die Bildung eines ähnlichen einwertigen Stickstoffderivats aus Hydrazobenzol dessen Umlagerung in Benzidin usw. vielleicht zugrunde liege<sup>2)</sup>. Die ersten Produkte der Spaltung sollten Anilin und die Verbindung  $C_6H_5.N:$  (Phenylimid) sein (gemäß der Gleichung  $C_6H_5.NH.NH.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.N: + H_2N.C_6H_5$ ), welche Produkte, nach der Umwandlung von  $C_6H_5.N:$  in sein Tautomeres  $:C_6H_4:NH$ , sich wieder zu Benzidin, Semidin, usw. vereinigen könnten<sup>3)</sup>. Während diese, nur vermutungsweise ausgesprochene Erklärung mit den zu jener Zeit bekannten Tatsachen in Einklang stand, entspricht sie den zur jetzigen Zeit bekannten Tatsachen nicht mehr; insbesondere haben die schönen Arbeiten von Wieland<sup>3)</sup> über die ganz analogen Umlagerungen von völlig alkylierten Hydrazobenzolen der Erklärung, wenigstens in ihrer ursprünglichen Gestalt,

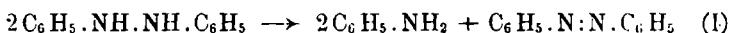
<sup>1)</sup> Stieglitz, Am. **18**, 751 [1896]; **29**, 49 [1903]; Stieglitz und Earle, Am. **30**, 399, 412 [1903]; Slosson, Am. **29**, 289 [1903]; Hilpert, Am. **40**, 155 [1908]; Stieglitz und Peterson, B. **43**, 782 [1910]; G. Schröter, B. **42**, 2386, 3356 [1909] usw.; Wieland, B. **42**, 4207 [1909].

<sup>2)</sup> Am. **24**, 62 (Fußnote).

<sup>3)</sup> A. **881**, 200 [1911]; siehe Literaturnachweis ibid.

den Boden genommen. Zu demselben Schluß führen Messungen über die Geschwindigkeit der Beuzidin-Umlagerung unter dem Einfluß von Säuren, die wir in jüngster Zeit ausgeführt haben<sup>1)</sup>.

Obwohl die Benzidin-Umlagerung von Hydrazobenzol also nicht auf der Bildung eines einwertigen Stickstoffrestes beruht, so haben wir doch die obige vor Jahren vermutete Spaltung von Hydrazobenzol in Anilin und den Rest  $C_6H_5.N:$  als völlig berechtigt nachweisen können bei einer anderen Umwandlung von Hydrazobenzol, nämlich bei dessen Zersetzung bei höherer Temperatur in Anilin und Azobenzol, entsprechend der Gleichung



Der Entdecker des Hydrazobenzols, A. W. Hofmann, hat schon nachgewiesen, daß es bei der Destillation bei höherer Temperatur diese Zersetzung erleidet<sup>2)</sup>, und Biehringer und Busch haben gezeigt, daß dieselbe Zersetzung auch beim Erhitzen von Hydrazobenzol im Einschlußrohr in alkoholischer Lösung bei  $130^\circ$  vonstatten geht<sup>3)</sup>. Bei der Bildung von Azobenzol und Anilin werden zwei Moleküle Hydrazobenzol verbraucht, und es wird gewöhnlich angenommen (besonders auch von Wieland<sup>4)</sup>), daß hier ein Fall der intermolekularen Oxydation und Reduktion vorliegt, indem das eine Molekül Hydrazobenzol das zweite zu Azobenzol oxydiert, und selbst reduziert wird zu Anilin. Es schien aber dem einen von uns auch möglich, daß der Bildung von Azobenzol und Anilin primär die Zersetzung (vergl. oben S. 911)



in Anilin und das einwertige Stickstoffprodukt, Phenylimid,  $C_6H_5.N:$ , vorausgeht als eine meßbar langsame Zersetzung, gefolgt von der Vereinigung zweier Moleküle Phenylimid unter Bildung von Azobenzol. Diese Reaktion schien in der Tat besonders günstig für die experimentelle Forschung und somit zur weiteren experimentellen Begründung der Theorie des einwertigen Stickstoffs. Auskunft über den Verlauf der Reaktion, ob entsprechend der Gleichung I oder der Gleichung II, mußte nämlich die Messung der Geschwindigkeit der Umwandlung bei konstanter Temperatur bringen<sup>5)</sup>. Einer intermo-

<sup>1)</sup> Die Resultate dieser Messungen werden später mitgeteilt werden. Vergleiche auch die früheren Messungen von van Loon, R. **23**, 62 [1908].

<sup>2)</sup> J. 1863, 425.      <sup>3)</sup> B. **36**, 339 [1903].      <sup>4)</sup> A. **392**, 132 [1912].

<sup>5)</sup> Vergl. van 't Hoff, Lectures on Theoretical and Physical Chemistry, I, 189 [1898].

lekularen Oxydation und Reduktion (I) entspräche eine Reaktion zweiter Ordnung:

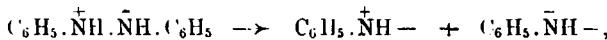
$$\frac{dx}{dt} = K_{\text{dimol.}} (C-x)^2 \quad \text{und} \quad K_{\text{dimol.}} = \frac{1}{t} \times \frac{x}{C.(C-x)},$$

wo C die ursprüngliche Konzentration des Hydrazobenzols und x die bis zu einem Zeitpunkt t umgewandelte Konzentration von Hydrazobenzol bedeutet. Andererseits stellt die Zersetzung von Hydrazobenzol primär in Anilin und den Körper  $C_6H_5N:$  mit meßbarer Geschwindigkeit eine Reaktion erster Ordnung dar:

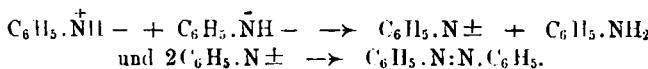
$$\frac{dx}{dt} = K_{\text{monomol.}} (C-x) \quad \text{und} \quad K_{\text{monomol.}} = \frac{1}{t_2-t_1} \log_{10} \frac{C-x_1}{C-x_2},$$

wo C, x und t die soeben dargetane Bedeutung haben. Die Ausführung der Messungen für die Geschwindigkeit der Umwandlung in alkoholischer Lösung bei  $140^\circ$  hat unzweideutig ergeben, daß die Zersetzung eine monomolekulare Reaktion darstellt. Diese wird nun am einfachsten aufgefaßt als bestehend aus einer primären, langsamem Zersetzung von Hydrazobenzol in Anilin und Phenylimid,  $C_6H_5.N:$ , mit einwertigem Stickstoff.

Möglich ist zwar noch, daß primär die Zersetzung, im Grunde in recht ähnlicher Weise, nach dem Schema



in zwei zweiwertige Stickstoffreste<sup>1)</sup>) vor sich geht, die sich dann in Anilin und Azobenzol, wohl unter Zwischenbildung von Phenylimid, umsetzen:



Danach würde die Bildung von dem Zwischenprodukt  $C_6H_5.N:$  doch der Bildung von Azobenzol vorausgehen und diese Möglichkeit muß daher als eine interessante Variation der einfacheren Auffassung angesehen werden. Daß vier Reste  $C_6H_5.NH^-$ , entsprechend der Gleichung



<sup>1)</sup> Wieland (loc. cit.) nimmt eine ähnliche Spaltung von Hydrazobenzolen in einwertige Reste bei einigen Reaktionen an, aber lehnt sie ausdrücklich ab bei der besprochenen Zersetzung des Hydrazobenzols. Für die Auffassung des Hydrazobenzols als Derivat von Stickstoffatomen, deren Bindung durch je eine positive und eine negative elektrische Ladung bewirkt wird, vergl. W. A. Noyes, Am. Soc. **23**, 460 [1901] und Stieglitz, Am. Soc. **30**, 1798 [1908]. Alle unsere Untersuchungen über Hydrazine, Hydroxylamine, Chloramine usw. behalten als einen Hauptpunkt im Auge die Fähigkeiten der Elemente (N, Cl, Br usw.), verschieden geladen und dementsprechend von ganz verschiedener Reaktionsfähigkeit zu sein.

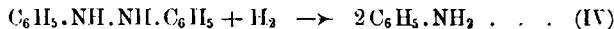
J. S.

direkt, ohne Zwischenbildung von  $C_6H_5.N:$ , reagieren, ist höchst unwahrscheinlich in Anbetracht der des öfteren nachgewiesenen Tatsache, daß Reaktionen den möglichst einfachen molekularen Verlauf nehmen und daher meistens von erster oder zweiter Ordnung und höchst selten direkt vierfach molekular sind.

Schließlich sei noch erwähnt, daß auch die Möglichkeit in Betracht gezogen worden ist, daß die Reaktion den Verlauf



nimmt, gefolgt von der Reaktion



Die Gleichung (III) stellt zwar eine monomolekulare Reaktion dar; damit die Zersetzung des Hydrazobenzols als eine Reaktion erster Ordnung erscheine, müßte dann aber (IV) mit unmeßbarer Geschwindigkeit in jeder Konzentration folgen — was unmöglich ist, da Hydrazobenzol nicht leicht von Wasserstoff reduziert wird und da experimentell nie die Bildung von freiem Wasserstoff, sogar in geringen Mengen, von uns beobachtet worden ist<sup>1)</sup>. Eine solche Reduktion könnte, wenn überhaupt, nur stattfinden, wenn man sich den Wasserstoff unter besonders hoher Spannung<sup>2)</sup> im Augenblick der Zersetzung des Hydrazobenzols vorstellt; das würde aber als Grundbedingung erheischen, daß das zweite Molekül Hydrazobenzol (Gleichung IV) mit dem ersten (Gleichung III) zusammenstößt, also, daß wir eine Reaktion zweiter Ordnung haben müßten. Daher kann die Zersetzung diesen Verlauf nicht nehmen.

Am wesentlichsten ist das Resultat unserer Messungen, daß die Reaktion, welche zur Bildung von Anilin und Azobenzol führt, primär eine monomolekulare Zersetzung des Hydrazobenzols darstellt und nicht eine intermolekulare Oxydation und Reduktion. Folglich ist auf quantitativem Wege jetzt die Bildung eines ungesättigten Zwischenkörpers bewiesen worden. Am einfachsten und klarsten stellt sich eine solche monomolekulare Zersetzung dar als eine direkte Zersetzung in Anilin und das einwertige Stickstoffderivat  $C_6H_5.N:$ , entsprechend Gleichung II.

Die Geschwindigkeits-Messungen sind ausgeführt worden durch Bestimmungen des jeweils unzersetzt gebliebenen Hydrazobenzols (siehe

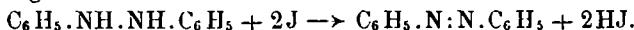
<sup>1)</sup> Die Reaktion wird, wie weiter unten beschrieben wird, in Röhrchen ausgeführt unter Verminderung des Luftdrucks auf 20 mm in den 2–3 ccm freien Raumes, vor dem Erhitzen der Röhrchen; nach der Reaktion zeigt sich beim Öffnen der Röhrchen, daß immer noch ein verminderter Druck im Innern der Röhrchen besteht, daß also nicht einmal 2 ccm freier Wasserstoff vorhanden sind.

<sup>2)</sup> Die wohlbekannte Theorie der Reduktion und Oxydation; vergl. dagegen Abegg, Z. a. Ch. 39, 330 [1904] und Ph. Ch. 43, 385 [1908] und Stieglitz, Qualitative Chemical Analysis, I, 288–294 [1911].

unten) — also durch direkte Messung der Zersetzungsgeschwindigkeit von Hydrazobenzol. Es wird jetzt<sup>1)</sup> von uns auch die Geschwindigkeit der Bildung von Anilin und Azobenzol untersucht. Die Untersuchung wird auch ausgedehnt auf andere Hydrazine aller Arten, auf die Hydroxylamine<sup>2)</sup>, Chloramine, Peroxyde usw., und besonders auch auf die Frage der primären Bildung von Methylen-derivaten<sup>3)</sup> nach der Theorie von Nef<sup>4)</sup> bei verschiedenen Reaktionen.

### Experimentelles<sup>5)</sup>.

Das von uns benutzte Hydrazobenzol ist durch Reduktion von Nitrobenzol in alkalischer Lösung durch Zink dargestellt worden: aus Alkohol umkristallisiert, zeigte es den Schmp. 126—127°. An der Luft färbt sich das Präparat gelb (durch Oxydation); es wurde deshalb in zugeschmolzenen Glaskröpfchen im Vakuum (20 mm) aufgehoben, in welchen es die Farbe nicht merklich ändert, auch nicht bei längerem Aufbewahren. Zur Bestimmung der Reinheit wurde es in alkoholischer Lösung mit einem Überschuß von alkoholischer (50% Alkohol) Jodlösung zu Azobenzol oxydiert: nach Verlauf von zehn Minuten wurde der Überschuß von Jod nach dem Zusatz verdünnter Schwefelsäure durch Thiosulfat bestimmt unter schließlicher starker Verdünnung mit Wasser und Zugabe von Stärkelösung. Die verbrauchten Mengen von Jod- und Thiosulfatlösungen wurden durch Wägebüretten bestimmt. Die Oxydation verläuft entsprechend der Gleichung:



Die von uns benutzten Präparate waren 98.5—99.5-prozentig.

Zur Messung der Geschwindigkeit der Umwandlung von Hydrazobenzol in Azobenzol und Anilin wurde eine Lösung von Hydrazobenzol (0.1-, 0.2- oder 0.4-mol.) in absolv. Alkohol (über Natrium destilliert) bei Zimmertemperatur bereitet und je 5 ccm sofort mittels einer Pipette in gewogene Glaskröpfchen eingefüllt, von 7—8 ccm

<sup>1)</sup> Diese ist jetzt ausgeführt worden, mit dem gleichen Resultat.

<sup>2)</sup> Vergl. Bamberger, B. 27, 550 [1894]; 33, 3600 [1900]; 34, 61 [1901].

<sup>3)</sup> Mit Einwilligung von Prof. Nef.

<sup>4)</sup> Die Bildung von Azobenzol aus Phenylimid legt die Vermutung nahe, daß die Reaktion umkehrbar ist, ähnlich wie die Bildung komplexer Cyanidverbindungen (z. B.  $\text{KN:C} \pm + \text{Ag} \rightleftharpoons \text{K}(\text{NC})_2\text{Ag}$ ). Es wird versucht, die Umkehrbarkeit nachzuweisen durch Dampfdichte-Bestimmungen des Azobenzols bei erhöhter Temperatur. J. S.

<sup>5)</sup> Die experimentelle Bearbeitung ist unter meiner Leitung von meinem jungen Mitarbeiter ausgeführt worden, und ich benutze diese Gelegenheit, ihm für seine eifrige, geschickte Hilfe zu danken. J. S.

Inhalt, von welchen jedes mit einer Einschnürung versehen war. Die gefüllten Röhrchen wurden unter Kühlung in einer Mischung von Eis und Salz, mit einer Wasserstrahl-Luftpumpe zur Entfernung der Luft in Verbindung gesetzt: nachdem der Luftdruck auf etwa 20 mm gesunken war, wurden die Röhrchen an den Einschnürungen abgeschmolzen und dann einzeln gewogen<sup>1)</sup>. Jedoch, nachdem vierzig bis fünfzig solcher Wägungen gezeigt hatten, daß das Gewicht der Lösung in den auf diese Weise gefüllten Röhrchen innerhalb der Versuchsgrenzen stets genau dasselbe war, wurde für die späteren Versuchsreihen das Gewicht der Lösung für alle Röhrchen in dem gleichen Experiment bestimmt durch Wägung von nur je zwei Röhrchen. Die Röhrchen wurden in ein Kupferdrahtnetz eingehüllt zum Schutze des Beobachters im Falle des Zerspringens der Röhrchen bei höherer Temperatur<sup>2)</sup>. Eine Reihe von je acht Röhrchen wurde für jede Geschwindigkeitsmessung in einem auf 140.3° Wasserstoffskala erhitzten Ölbad auf einmal aufgehängt unter Vermerkung der Zeit des Eintauchens. Das Ölbad hatte eine Kapazität von 24 l und war umgeben von einer zolldicken Schicht Asbest. Das Ölbad wurde durch elektrische Heizung (Widerstandsdrähte) erhitzt und auf ± 0.1° konstant erhalten durch einen passenden Thermoregulator. Da es für unseren Zweck nicht auf einen absoluten Wert für die Geschwindigkeitskonstante ankam und daher auch nicht auf eine genau bestimmte Temperatur, so wurde die Temperatur bestimmt durch Vergleich eines eingestellten Beckmannschen Thermometers mit einem Normalthermometer (in 0.5° eingeteilt), das von der Deutschen Reichsanstalt geprüft worden war. Nach Verlauf von bestimmten Zeiträumen wurde je ein Röhrchen aus dem Bade entfernt. Es wurde zuerst sofort in ein zweites auf etwa 70° erhitztes Ölbad und dann, nach etwa einer halben Minute, in kaltes Wasser getaucht. Da bei gewöhnlicher Temperatur die Reaktion so langsam verläuft, daß die Umwandlung in mehreren Stunden völlig vernachlässigt werden kann, wurde die Titration des unveränderten Hydrazobenzols für

<sup>1)</sup> Das Entfernen der Luft ist begleitet von einem geringen Verlust an Alkohol; zur Bestimmung des absoluten Volumens wurde, wenn es darauf ankam, das Gewicht der Lösung bestimmt.

<sup>2)</sup> Die Art der Röhrchen und deren Behandlung war in manchen Beziehungen den Arbeiten von Rosanoff (Am. Soc. 30, 1899 [1908]) über Esterifikation entnommen. Von etwa 200 Röhrchen sind zwei zersprungen ohne Schaden anzurichten, zwei andere aber, die zu gleicher Zeit explodierten, unter Zerstörung des Thermoregulators und Herumschleudern des heißen Öls.

eine ganze Reihe gewöhnlich erst an Ende der Versuchsreihe vorgenommen. Zu dieser Bestimmung des Hydrazobenzols in einem Röhrchen wurde die Röhre oberhalb des Flüssigkeitsniveaus abgesprengt und der Inhalt mittels 50-prozentigen Alkohols in eine mit Glaspropfen versehene Flasche (500 ccm) übergeführt, in welcher sich ein bestimmter Überschuß (10 ccm) titrierter Jodlösung befand: nach Verlauf von zehn Minuten (siehe oben) wurde der Überschuß an Jod bestimmt. Besondere Versuche zeigten, daß das bei der Reaktion gebildete Anilin unter den Bedingungen der Titration (also bei Gegenwart der durch die Oxydation von Hydrazobenzol gebildeten Jodwasserstoffsäure) nicht angegriffen wird. Durch Versuch wurde auch festgestellt, daß eine geringe Menge Säure (bis zur Konzentration von  $\frac{1}{50}$ -normaler Säure) sogar mit der Jodlösung zugesetzt werden konnte, ohne daß nachteilige Störung (Bildung von Benzidin) eintrat und bei manchen Reihen wurde Säure daher für die letzten Titrationen zugesetzt, bei welchen sonst Anilin in Überschuß gegenwärtig gewesen wäre.

Bei der Anwendung der Gleichung für eine monomolekulare Reaktion

$$K_{\text{monomol.}} = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \text{nat} \frac{C - x_1}{C - x_2}$$

kann man die den Zeiten  $t_1, t_2, \dots$  entsprechend gefundenen Jodwerte  $I_1, I_2, \dots$  direkt in die Gleichung einsetzen für die Werte  $(C - x_1), (C - x_2), \dots$ , da bekanntlich alle Faktoren zur Umwandlung dieser Jodwerte in Konzentrationen (Grammoleküle/Liter) in dem Zähler und Nenner des Logarithmus erscheinen und daher ausfallen. Die unter  $K_{\text{monomol.}}$  in den folgenden Tabellen gegebenen Werte sind auf diese Weise erhalten worden. Als Zeitpunkt  $t_1$  wurde die Zeit benutzt, zu der die erste Röhre nach dem Erhitzen herausgenommen wurde, und als die Konzentration  $(C - x_1)$  wurde das Resultat der entsprechenden Titration mit Jod benutzt:  $t_1 = 0$  und die ursprüngliche Konzentration des Hydrazobenzols,  $C$ , wurden nicht benutzt, teils weil die Zeit, die verlaufen mußte, von der Zeit des Eintauchens bis zur Zeit, wo der Inhalt der Röhrchen die richtige Temperatur hatte, unbekannt war, teils, weil in dem ersten Zeitraum eine geringe Umlagerung von Hydrazobenzol in Benzidin usw. unter dem Einfluß der Wasserstoff-Ionen des Alkohols (und von Spuren von Wasser in dem Alkohol) bei der hohen Temperatur möglich erschien: alle diese Unsicherheiten wurden auf dem beschriebenen wohlbekannten Wege bei der Berechnung vermieden. Sobald etwas Anilin, eine viel stärkere Base als Hydrazobenzol, sich gebildet hat, muß die Konzentration des Wasserstoff-Ions äußerst gering

werden und die von dem Wasserstoff-Ion bewirkten Umlagerungen müssen entsprechend gering werden.

Zur weiteren Prüfung des Verlaufs der Reaktion wurde die Geschwindigkeitsmessung auch ausgeführt in einer Reihe mit der doppelten ursprünglichen Konzentration (0.2 molekular) des Hydrazobenzols, so wie in einer Reihe unter Halbierung der ursprünglichen Konzentration. Bekanntlich ist es charakteristisch für eine molekulare Reaktion, daß der Geschwindigkeitskoeffizient unabhängig ist von der Konzentration der Lösung. Das Ergebnis der Versuche steht in vollem Einklang mit dieser Forderung für eine Reaktion erster Ordnung. In jeder Reihe werden für die verschiedenen Zeiträume Werte erhalten, die sehr gut übereinstimmen, und der Vergleich der Werte für die Konstante bei wechselnder ursprünglicher Konzentration zeigt, daß die gleiche Konstante erhalten wird in allen Reihen, die bei derselben Temperatur ausgeführt worden sind. Es soll aber doch hervorgehoben werden, daß nachdem etwa zwei Drittel des Hydrazobenzols verbraucht worden sind, ein deutliches geringes Abfallen des Wertes sich zeigt (siehe die Tabellen), aber in ganz gleicher Weise in allen Reihen bei Benutzung von verdünnteren wie von den konzentrierteren Lösungen. Die Ursache dieses geringen Absfalls wird von uns untersucht, sie scheint in dem Überhandnehmen einer Nebenreaktion von untergeordneter Bedeutung zu liegen: ob sie in einer Umkehrung der Reaktion (wir halten dies für möglich, aber nicht für wahrscheinlich) oder in einer Reduktion von Azobenzol zu Hydrazobenzol durch die immer mehr alkalisch werdende alkoholische Lösung oder einer sonstigen Nebenreaktion liegt, wissen wir noch nicht.

Da die Messungen vorzüglich übereinstimmen mit den Anforderungen einer Reaktion erster Ordnung, wurde verzichtet auf eine präzise Berechnung eines Geschwindigkeitskoeffizienten nach der Gleichung für eine Reaktion zweiter Ordnung:

$$K_{\text{dimol.}} = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \left( \frac{1}{c - x_2} - \frac{1}{c - x_1} \right).$$

Die Näherungswerte für  $K_{\text{dimol.}}$  wurden aber für zwei Reihen (Tabellen I und III) vergleichshalber berechnet, unter Vernachlässigung der Ausdehnung der Lösungen zwischen 15° und 140°.

In den folgenden Tabellen wird zuerst das Gewicht des angewandten Hydrazobenzols angegeben, dann unter V das Totalvolumen seiner Lösung in absolutem Alkohol (bei 15°), unter v das Volumen Lösung, das in je ein Röhrchen gebracht wurde, und unter G das Gewicht dieser Lösung, nachdem die Luft (mit etwas Alkoholdampf)

aus dem Röhrchen entfernt worden ist. Die Zeit ist in der ersten Spalte unter T in Minuten angegeben; die Menge Jod, ausgedrückt in Kubikzentimeter Zehntelnormal-Lösung, die bei der Titration unangegriffenen Hydrazobenzols verbraucht wurde, ist in der zweiten Spalte unter I gegeben, und die für eine monomolekulare resp. dimolekulare berechneten Geschwindigkeits-Koeffizienten sind in der dritten und der vierten Spalte angegeben. In der vorletzten Spalte (Tabellen I und II) befinden sich die Jodwerte, die gefunden wurden bei einer Wiederholung des Versuchs unter den gleichen Bedingungen und unter Benutzung derselben Zeitintervalle, und in der letzten Spalte befinden sich die entsprechenden Werte der Konstante für eine Reaktion erster Ordnung.

Tabelle I.

2.000 g Hydrazobenzol. V = 50 ccm, v = 5 ccm, G = 4.01 g.

T	I	$10^5 K_{\text{monomol.}}$	$10^4 K_{\text{dimol.}}$	I	$10^5 K_{\text{monomol.}}$
60	19.67	—	—	19.17	—
180	16.35	154	86	15.81	160
240	14.83	157	92	14.34	161
300	13.35	161	100	13.12	158
420	11.24	155	106	10.91	157
540	9.42	153	115	9.18	154
720	7.34 <sup>1)</sup>	149	129	7.18 <sup>1)</sup>	149
900	5.93 <sup>1)</sup>	(143)	140	5.71 <sup>1)</sup>	(144)
Mittelwert:		155			156

Tabelle II.

1.000 g Hydrazobenzol. V = 50 ccm, v = 5 ccm, G = 3.98 g.

T	I	$10^5 K_{\text{monomol.}}$	I	$10^5 K_{\text{monomol.}}$
60	9.45	—	9.51	—
180	7.78	162	7.83	162
240	7.04	163	6.94	(175)
300	6.44	160	6.49	159
420	5.31	160	5.37	159
540	4.46	156	4.51	155
720	3.52	150	3.52	151
900	3.14	(131)	2.80	(146)
Mittelwert:		158		157

<sup>1)</sup> Die Titration wurde unter Zusatz von geringen Mengen Säure ausgeführt.

Tabelle III<sup>1)</sup>.

1.000 g Hydrazobenzol. V = 100 ccm, v = 10 ccm, G = 7.94 g.

T	I	$10^5 K_{\text{monomol.}}$	$10^4 K_{\text{dimol.}}$
60	9.32	—	—
180	7.71	158	370
240	7.01	158	400
300	6.39	157	410
420	5.31	156	450
540	4.51	151	480
720	3.50	148	540
900	2.76	(145)	610

Mittelwert: 155

Im Mittel erhält man aus den drei Tabellen für  $K_{\text{monomol.}}$  den Wert 0.00156.

Chicago, den 11. Januar 1913.

### 109. Otto Ruff: Über die Fluoride der Edelmetalle.

[Aus dem Anorganischen und elektrochemischen Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 26. Februar 1913.)

Zur Vervollständigung unserer Kenntnis von den binären Fluoriden fehlt es uns noch vor allem an Beobachtungen über die Fluoride der Edelmetalle, d. h. des Goldes und der Metalle der Platingruppe. Diese Fluoride haben für uns insofern ein besonderes Interesse, als mit ihrem Besitz die Möglichkeit einer Darstellung elementaren Fluors auf rein chemischem Weg gegeben ist. Moissan, welcher das Platintetrafluorid dargestellt hat<sup>2)</sup>, zeigte, daß dieses Fluorid ganz analog dem entsprechenden Chlorid beim Erhitzen in seine Elemente zerfällt und deshalb zur Darstellung von Fluor verwandt werden kann. Gleichermaßen hat er auch für die im übrigen noch unbekannten Fluoride des Goldes und Palladiums gefunden. Freilich war mit diesen Beobachtungen Moissans noch nicht viel gewonnen, da die von ihm angewandten Fluoride selbst erst aus Edelmetall und elementarem Fluor dargestellt worden waren. Eine andere Methode für ihre Gewinnung zu finden, ist trotz mehrfacher Bemühungen verschiedener Forscher nicht gelungen<sup>3).</sup>

<sup>1)</sup> Die Temperatur bei dieser Reihe war 140.2°. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion ist bestimmt.

<sup>2)</sup> Moissan, Das Fluor, [1910], S. 213 ff.

<sup>3)</sup> z. B. Gore, Soc. 22, 368, sowie Moissan, l. c.