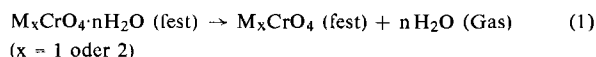


Gleichzeitige thermogravimetrische und differentialthermoanalytische Studien zur Zersetzung von anorganischen Chromaten und Dichromaten

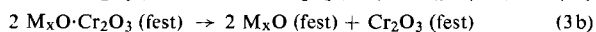
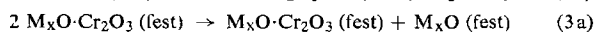
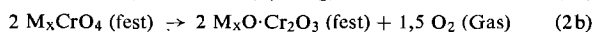
E. L. Chersley und J. P. Redfern, London (England)

Thermische Zersetzungen lassen sich thermogravimetrisch gut studieren, doch benötigt man oft weitere Werte, die speziell durch Differentialthermoanalyse erhalten werden können. Die Korrelierung der beiden Reihen von Daten macht häufig Schwierigkeiten, da die Bedingungen bei den Geräten gewöhnlich nicht gleich sind. Deshalb wurde eine Stanton HT-D Thermowaage derart umgebaut, daß gleichzeitig mit der thermogravimetrischen Analyse eine Differentialthermoanalyse ausgeführt werden kann.

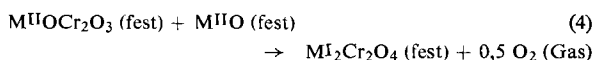
Mit diesem Gerät wurde die Zersetzung zahlreicher Chromate und Dichromate untersucht. Dabei treten u.a. folgende Reaktionen ein:



(die Reaktion kann mehrstufig verlaufen).



(diese Reaktionen können gleichzeitig mit Reaktion (2b) verlaufen).



Thermische Analyse anorganischer Azide

H. Rosenwasser und O. F. Kezer, Fort Belvoir, Virginia (USA)

Die Umsetzung von Oxyden der dreiwertigen Seltenen Erden mit Stickstoffwasserstoffsäure führt zu basischen Aziden. Das Metall-Stickstoff-Verhältnis beträgt für die leichteren Seltenen Erden (Lanthan bis Dysprosium) 1:6, entsprechend einer Zusammensetzung $M(OH)(N_3) \cdot 1,5H_2O$, während die Verbindungen der schwereren Lanthanide und des Yttriums weniger Stickstoff enthalten und die Zusammensetzung $M_2(OH)_5N_3 \cdot H_2O$ besitzen. Die IR-Spektren deuten auf eine Oxo-Struktur.

Bei der Untersuchung dieser Substanzen durch Differentialthermoanalyse zeigten sich endotherme Maxima, die durch Wasserabgabe (Dehydratation) verursacht wurden, und exotherme Maxima, die durch den Zerfall der Azid-Gruppe in Stickstoffmoleküle hervorgerufen wurden. Gelegentlich verlaufen beide Prozesse gleichzeitig. Aus thermogravimetrischen Untersuchungen wird auf ein Oxyazid und ein Oxyhydroxyd als Zwischenstufen des zum Oxyd führenden Zerfalls geschlossen.

Während die thermische Zersetzung der basischen Azide von Lanthan und Praseodym in Luft störungsfrei verlief, traten im Vakuum häufig Explosionen auf. Untersuchungen mit einer DuPont-Mikro-Differentialthermoanalyse-Apparatur zeigten, daß die Heizgeschwindigkeit wesentlich mitbestimmt, ob die Probe explodiert oder nicht. Mit dieser Apparatur konnten an Alkaliaziden und Thalliumazid Gitterumwandlungen, Schmelzpunkte und die Zersetzung des Azid-Ions festgestellt werden. So wurde für das Thalliumazid erstmals eine Gitterumwandlung nachgewiesen.

Thermoanalyse von Poly-m-aminostyrol und ähnlichen Polymeren

R. H. Still, Hatfield, und C. J. Coach, Boreham Wood (England)

Die Homopolymerisation von m-Aminostyrol bei zwei Konzentrationen von α,α' -Azo-isobutyronitril ergab zwei Homopolymere (1) und (2) verschiedenen Molekulargewichts. Die Copolymerisation mit Styrol führte zu einem 2:1-Copolymer

(3) (2 Styrol pro 1 m-Aminostyrol). Die Acetylierung von (1) bis (3) ergab die homo- bzw. copolymeren Poly-m-acetamidostyrole (4) bis (6). Diese Substanzen wurden thermogravimetrisch in statischer Luftatmosphäre untersucht. Die Homopolymeren (1) und (2) sind wegen ihrer Aminogruppen thermisch stabiler als Polystyrol, während das Copolymer (3) keine erhöhte Stabilität aufwies. Bei den Acetamido-Derivaten zeigte sich eine geringere Erhöhung der thermischen Stabilität der Homopolymeren, während das Copolymer (6) eine ähnliche thermische Stabilität wie das Homopolymere (4) und eine deutlich höhere Stabilität als das Amino-Copolymer (3) aufwies. Das Molekulargewicht beeinflusst die thermische Stabilität offenbar nicht. Bei der Pyrolyse in Stickstoff ergab sich für die Polymeren (1), (5) und (6) praktisch kein Unterschied gegenüber der Pyrolyse in Luft.

Thermogravimetrische Analyse von Oxyden

H. Uwents, Drogenlos (Belgien)

Die Stöchiometrie einfacher Oxyde kann man bei der Reduktion mit Wasserstoff (ruhende Wasserstoffatmosphäre oder Wasserstoffstrom) thermogravimetrisch untersuchen. Die Methode wurde auf Gemische aus einem schwerflüchtigen Oxyd (A_mO_x) und einem flüchtigen Oxyd (B_nO_y) übertragen. Die Proben erhält man durch Calcinieren bei hoher Temperatur, wobei die flüchtige Verbindung z.T. verdampfen kann. Die Zusammensetzung der Endprodukte wird folgendermaßen bestimmt: Aus dem Gewichtsverlust der Probe bei der Reduktion des Gemischs ergibt sich der Gesamt-Sauerstoffgehalt, aus dem Gewicht des Rückstands die Gesamtmenge an Metall (A+B). In einer zweiten Probe wird das flüchtige Oxyd B_nO_y bei hoher Temperatur im Vakuum abgedampft. Reduktion des nichtflüchtigen Rückstands ergibt das Metall A. Die Menge an B folgt aus der Differenz.

Wenn eine feste Verbindung ($A_pB_qO_z$) mit einem Überschuß des flüchtigen Oxyds gebildet wird, kann das überschüssige flüchtige Oxyd bei hoher Temperatur und Atmosphärendruck verdampft werden. Reduktion des Rückstands ergibt (A+B) in der festen Verbindung, während der Sauerstoffgehalt aus dem Gewichtsverlust ermittelt wird. Der Gehalt an A wird wie oben beschrieben bestimmt. [VB 922]

Bindungsverhältnisse in aromatischen Phosphorverbindungen — ein Beitrag zur Frage nach Existenz und Eigenschaften von $p_\pi-d_\pi$ -Bindungen

G. P. Schiemenz, Kiel

GDCh-Ortsverband Kiel, am 25. Februar 1965

Für eine Beteiligung leerer d-Orbitale der Valenzelektronenschale höherer Heteroatome an aromatischen π -Bindungssystemen ($p_\pi-d_\pi$ -Bindung) läßt die Theorie innerhalb der V. Hauptgruppe beim Phosphor die günstigsten Bedingungen erwarten, vor allem dann, wenn der Phosphor eine positive Ladung trägt. Für Phosphoniumsalze mit 1–4 p-Dimethylaminophenyl-Resten sowie für Phosphinoxyde, -sulfide und Phosphine mit 1–3 p-Dimethylaminophenyl-Resten wurden drei Modelle diskutiert:

1. Keine d-Orbital-Beteiligung des Phosphors,
2. d-Orbital-Beteiligung mit Konjugation über den Phosphor hinweg,
3. d-Orbital-Beteiligung des Phosphors, jedoch mit Phosphor als Konjugationssperre.

Die UV-Absorption sämtlicher Verbindungen ließ sich nicht auf der Basis der Modelle 1 und 2 sowie eines früher von

anderer Seite vorgeschlagenen Modells [1] deuten, während sich alle Vorhersagen des 3. Modells in den UV- und IR-Spektren bestätigt fanden. Experimentell ergab sich ein Aceptoreffekt des Phosphors, der in den Salzen denjenigen einer CN-Gruppe überschreitet und in den Phosphinen, Oxyden und Sulfiden fast erreicht. Erhöhung der Elektronendichte am Phosphor (Ersatz von C_6H_5 durch CH_3 , Solvataion der Phosphoniumgruppe; Vergleich von Phosphinen, Oxyden, Sulfiden mit Oniumsalzen) drängt den Aceptoreffekt zurück. Dies zeigt sich in den IR-Spektren der Oxyde und Sulfide auch für den $p_\pi-d_\pi$ -Anteil der $P=O$ - und $P=S$ -Bindung: Frequenz und Intensität der PO - und PS -Valenzschwingungen sinken, wie von Modell 3 gefordert, mit zunehmender Größe des auf den Phosphor ausgeübten Donatoreffekts.

Bei unsubstituierten Phenylresten tritt ein derartiger Aceptoreffekt nicht mehr eindeutig in Erscheinung, jedoch hat möglicherweise die geringe Beteiligung des Phosphor-3p-Orbitals an den aromatischen π -Bindungssystemen des Triphenylphosphins seine Ursache darin, daß 3p- und 3d-Orbitalbeteiligung einander entgegenwirken. Da starke Elektronendonatoren die 3d-Orbitalbeteiligung deutlich werden ließen, erschien es umgekehrt möglich, daß sich durch Einführung starker Aceptorsubstituenten die 3p-Orbitalbeteiligung sichtbar machen ließe. Hierfür sprechen in der Tat die Eigenschaften der Phosphine $(C_6H_5)_2P-C_6H_4-A(p)$, mit $A = NO_2, CN, CHO, COOCH_3, COOH, CON(CH_3)_2, CONH_2$. [VB 917]

Neue Spaltungsreaktionen von Methylendiamin-Derivaten und α -Dialkylamino-äthern

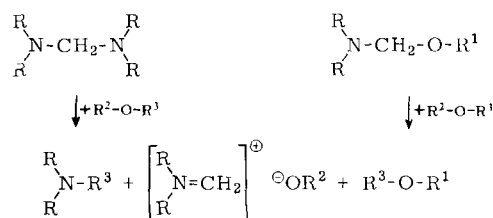
H. Böhme, Marburg/Lahn

GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg,
am 19. Februar 1965 in Tübingen

In Analogie zur Bildung α -halogenerter Amine durch Spaltung von Aminen mit Säurehalogeniden erhält man aus N,N,N',N'-Tetraalkylmethylendiaminen mit Sulfonsäureanhydriden Dialkylmethylenimonium-sulfonate neben Sulfonsäure-dialkylamiden. Tetraäthyl-pyrophosphat liefert mit Aminen oder α -Dialkylamino-äthern entsprechend Carbimoniumsalze der Diäthylphosphorsäure neben Phosphorsäure-esteramid bzw. -triestern. Die mit Tetraäthyl-pyrophosphat gebildeten Carbimoniumsalze der Diäthylphosphorig-

[1] H. Goetz, Angew. Chem. 75, 675 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 552 (1963).

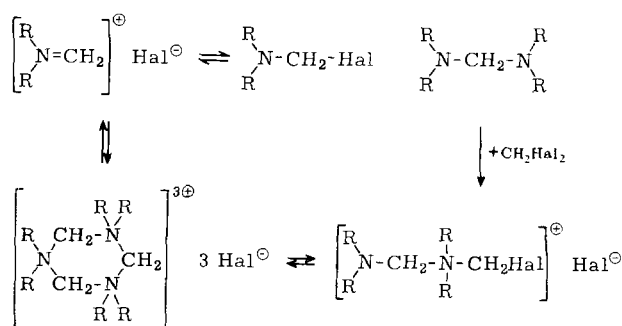
säure unterliegen einer Michaelis-Arbusow-Umlagerung, so daß Dialkylaminomethylphosphonsäure-ester isoliert werden. Verwendet man gemischte Anhydride zur Spaltung, so entsteht jeweils das Imoniumsalz der stärkeren am Anhydrid beteiligten Säure neben dem Amid oder Ester der schwächeren Säure.



$R, R^1 = \text{Alkyl}$

$R^2, R^3 = R-CO-, R-SO_2-, R-SO-, (RO)_2PO-, (RO)_2P-$

Bei der Umsetzung zwischen Acetylnitrat und Aminen erhält man hingegen Dialkylnitramine neben Acetoxymethyldialkylaminen, die auch durch Aminsplaltung mit Carbonsäureanhydriden zugänglich sind. Verwendet man hierbei Essigsäure-ameisensäure-anhydrid, so geht das primär gebildete α -Formyloxymethyl-dialkylamin bereits bei $-20^\circ C$ unter Decarboxylierung in Methyldialkylamin über.



Aus Carbimonium-halogeniden, die meist als α -halogenierte Amine formuliert werden, entstehen beim Erhitzen oder beim Umkristallisieren aus aprotischen, polaren Lösungsmitteln Dimere oder Trimere, wie sie sich auch bei der Umsetzung von Methylendiamin-Derivaten mit Methylhalogeniden bilden. Zum Unterschied von den Monomeren fehlt den Di- und Trimeren im IR-Spektrum die Bande der $C=N$ -Doppelbindung bei $5,95 \mu$. [VB 916]

RUNDSCHAU

Die Existenz zweier isomerer Cyclohexylthiole wies Y. Takeoka durch Infrarotspektren nach. Die Isomerie ist bedingt durch einmal axiale, einmal äquatoriale Stellung des Substituenten am Cyclohexansessel. Im flüssigen Zustand und zwischen Schmelzpunkt ($-18^\circ C$) und Umwandlungstemperatur ($-87^\circ C$) existieren beide Formen nebeneinander; unterhalb $-87^\circ C$ liegt nur noch die stabilere äquatoriale Form vor. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Formen beträgt $0,78 \text{ kcal/Mol}$ in verdünnter Schwefelkohlenstofflösung, $0,80 \text{ kcal/Mol}$ in der reinen Flüssigkeit und $0,58 \text{ kcal/Mol}$ im Festkörper zwischen $-87^\circ C$ und $-18^\circ C$. / J. molecular Spectroscopy 15, 29 (1965) / -Hz. [Rd 280]

Die CN-Bindung zwischen aromatischem Kern und Nitroso-gruppe im p-Nitrosodimethylanilin hat teilweise Doppelbindungscharakter und ist deshalb in ihrer Rotation behindert. D. D. MacNicol, R. Wallace und J. C. D. Brand bestimmten die Aktivierungsgrößen für diese Rotation zu $\Delta H^* = 11,2 \pm 1,1 \text{ kcal/Mol}$ und $\Delta S^* = -3,0 \pm 5 \text{ cal/}$

grad-Mol. Zur Bestimmung dieser Größen wurde die Temperaturabhängigkeit des Kernresonanzspektrums der aromatischen Protonen herangezogen. (Die Rotation um die CN-Bindung zwischen Kern und Dimethylaminogruppe hat keinen Einfluß auf das Spektrum). Die so bestimmte Aktivierungsenthalpie läßt sich gut mit der Lage der zugehörigen Torsionsschwingung im fernen Infrarot (166 cm^{-1}) vereinbaren. / Trans. Faraday Soc. 61, 1 (1965) / -Hz. [Rd 279]

Die Oberflächenbestimmung nach Brunauer, Emmett und Teller mit Krypton und Xenon als Adsorbaten an aufgedampften Nickelfilmen führt manchmal zu falschen Ergebnissen. Nach einer Chemisorption (z. B. von Sauerstoff oder Äthylen) findet man andere Werte. K. C. Campbell und D. T. Duthie machen wahrscheinlich, daß sich dieser Effekt nicht durch Zusammensintern des Metalls durch die freiwerdende Chemisorptionsenergie erklären läßt; stattdessen schließen sie aus der Verschiedenheit der scheinbaren relativen Oberflächenänderungen nach Chemisorption verschiedener Gase, daß die Polari-