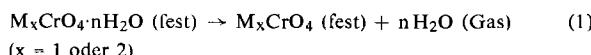


## Gleichzeitige thermogravimetrische und differentialthermoanalytische Studien zur Zersetzung von anorganischen Chromaten und Dichromaten

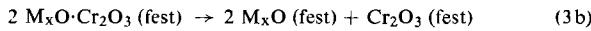
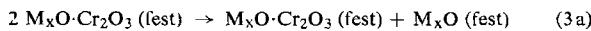
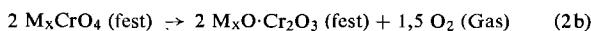
E. L. Chersley und J. P. Redfern, London (England)

Thermische Zersetzung lassen sich thermogravimetrisch gut studieren, doch benötigt man oft weitere Werte, die speziell durch Differentialthermoanalyse erhalten werden können. Die Korrelation 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.

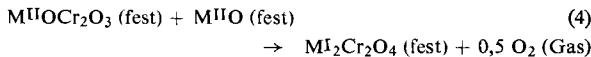
Mit diesem Gerät wurde die Zersetzung zahlreicher Chromate und Dichromate untersucht. Dabei treten u.a. folgende Reaktionen ein:



(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  $M(OH)(N_3)_2 \cdot 1,5H_2O$ , während die Verbindungen der schwereren Lanthanide und des Ytriums 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  $\alpha\text{-}\alpha'$ -Azo-isobutyronitril ergab zwei Homopolymeren (1) und (2) verschiedenen Molekulargewichts. Die Copolymerisation mit Styrol führte zu einem 2:1-Copolymeren

(3) (2 Styrol pro 1 m-Aminostyrol). Die Acetylierung von (1) bis (3) ergab die homo- bzw. copolymeren Poly-m-acetamido-styrole (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-Copolymeren (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, Drogenbos (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 Calcineren 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 Gemisches 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  $\pi$ -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 Konjugationsperre.

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