

Eine von G. Kanig [7] entwickelte Theorie der Glastemperatur von weichgemachten Polymeren erfaßt die bisherigen Meßergebnisse zum Teil befriedigend und bildet einen Ansatzpunkt für weitere Arbeiten. [VB 932]

- [1] H. Luther u. W. Stein, Z. Elektrochem. 60, 1115 (1956); H. Luther, H. Meyer u. H. Loew, Z. analyt. Chem. 170, 155 (1959).
 [2] H. Luther u. G. Weisel, Kolloid-Z. 154, 15 (1957).
 [3] H. Luther, F. Glander u. E. Schleese, Kunststoffe 52, 7 (1962).
 [4] E. Schleese, Dissertation, Technische Hochschule Clausthal, 1962.
 [5] G. Pessier, Dissertation, Technische Hochschule Clausthal, 1962.
 [6] H. Luther u. H. Meyer, Z. Elektrochem. 64, 681 (1960).
 [7] G. Kanig, Kolloid-Z. 190, 1 (1963).

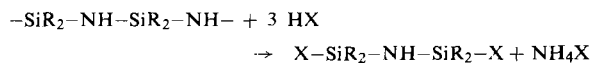
Anorganische Ringsysteme mit Silicium- und Stickstoffatomen als Ringgliedern

U. Wannagat [1], Graz (Österreich)

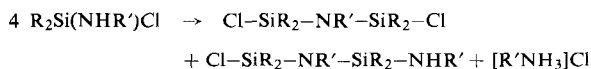
GDCh-Ortsverband München, am 11. Mai 1965

1,3-Dihalogendisilazane, $X-SiR_2-NR'-SiR_2-X$ (1), sind ausgezeichnete Bausteine zur Synthese anorganischer Ringe mit SiN-Einheiten. Sie lassen sich nach folgenden Verfahren darstellen:

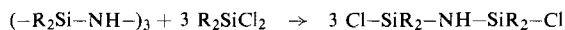
a) durch Spaltung von Cyclotri- und -tetrasilazanen sowie von Polysilazanen mit Halogenwasserstoffen in Ausbeuten von 40–70 % ($X = F, Cl, Br$).



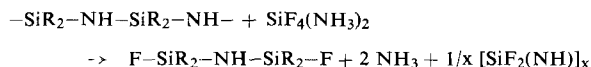
b) durch Selbstkondensation von Dialkylchloraminosilanen mit Ausbeuten von 40 % (bezogen auf eingesetztes Chloraminosilan)



c) durch Äquilibrierung von Cyclotri- und -tetrasilazanen mit Dimethyldichlorsilan beim Kochen mit Ausbeuten von 70 % [2]

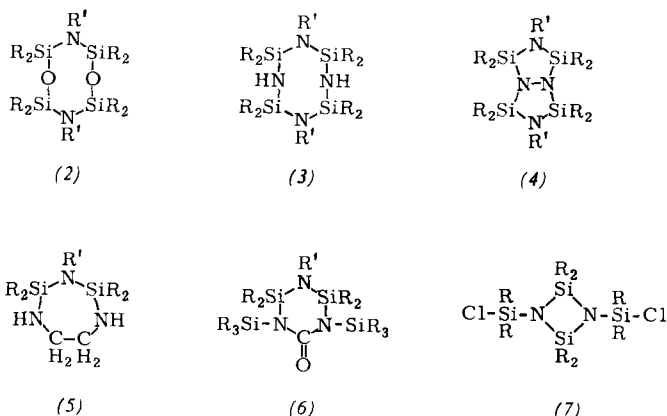


d) durch Einwirkung von Addukten der Siliciumhalogenide auf Cyclosilazane:



Die 1,3-Dihalogendisilazane werden durch Alkohole, Amine und Hydrazine in Gegenwart von Triäthylamin leicht in die entsprechenden Derivate (1), $X = RO, R_2N, R_2NNH$, übergeführt. Analoge Reaktionen, zum Teil nach vorheriger Metallierung von NH-Gruppen, führten zu einer Vielzahl neuer Ringsysteme. Dargestellt wurden u. a. (2) aus (1) mit Wasser, (3) aus (1) mit Ammoniak, (4) aus (1) mit Hydrazin, (5) aus (1) mit Äthylendiamin, (6) aus (1) mit Bis-[tri-

methylsilyl]-harnstoff. Der SiN-Vierring (7) bildete sich bei Versuchen, nach Methode (c) unter geänderten Mengenverhältnissen der Reaktionspartner Dichlortrisilazane darzustellen, in überraschend hohen Ausbeuten [3].



Schmelz- und Siedepunkte einiger neuer Verbindungen:

X-Si(CH ₃) ₂ -NR'-Si(CH ₃) ₂ -X			R	R'	Fp [°C]	Kp [°C/Torr]
X	R'	Kp [°C/Torr]				
F	H	120/745	(2)	CH ₃	27–28	102/10
Cl	H	64/11	(3)	CH ₃	95–96	
Br	H	49/0,1	(4)	CH ₃	8–9	97/10
Cl	CH ₃	69–70/12	(5)	CH ₃		88/10
Cl	n-C ₄ H ₉	79–81/2	(7)	CH ₃	68–69	116/10

Die Verbindung (5) mit $R = CH_3$ und $R' = H$ oder CH_3 zersetzte sich beim Erhitzen; sie ließ sich durch IR- und NMR-Spektren charakterisieren.

[VB 924]

Mikroanalytische Redox-Titrationen

J. Zýka, Prag (Tschechoslowakei)

Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie und Analytische Chemie, am 29. und 30. Januar 1965 in Wien (Österreich)

Als Maßlösungen für Redox-Mikrotitrationen eignen sich u. a. Blei(IV)-acetat in Eisessigsäure als Oxydationsmittel und Hydrazinsulfat oder Hydrochinon als Reduktionsmittel. Das Redoxpotential von Maßlösungen kann verschoben werden, indem man die oxydierte oder reduzierte Form des Reagens als Komplex oder schwerlösliches Produkt bindet. Ein Beispiel sind Titrationen mit Eisen(II)-sulfat in Triäthanolamin [4]. Eisen(II)-sulfat ist in alkalischer Lösung und in Gegenwart von Triäthanolamin ein sehr starkes Reduktionsmittel. Verbindungen des dreiwertigen Mangans, Kupfer(II)- und Wismut(III)-Salze, sowie Dichromate und Tellurate lassen sich direkt titrieren. Die Titration von Dichromat ist in dieser Weise empfindlicher als in saurer Lösung und eignet sich zur Mikrobestimmung von Dichromat neben Vanadat(V), das unter diesen Bedingungen nicht reduziert wird. Tellurate können neben Telluriten und Verbindungen des vier- und sechswertigen Selen bestimmt werden. Die Methode eignet sich auch zur potentiometrischen Mikrobestimmung von aromatischen Nitrogruppen (Reduktion zu NH₂-Gruppen) sowie von aromatischen Nitroso- und Azoverbindungen. [VB 912]

[3] P. Geymayer u. E. G. Rochow erhielten diese Verbindung auch aus (1), $X = Cl$, und Natrium-bis-[trimethylsilyl]amid (persönliche Mitteilung).

[4] J. Doležal, E. Lukšy, V. Rybáček u. J. Zýka, Coll. czech. chem. Commun. 29, 2597 (1964).

[1] Unter Mitarbeit von E. Bogusch u. G. Schreiner.

[2] P. Geymayer u. E. G. Rochow führten diese Reaktion unabhängig von uns, aber im Einschlußrohr durch (persönliche Mitteilung).