

Die Chemisorption von Gasen wurde durch gleichzeitige Messung der Änderung des elektrischen Widerstandes und des Elektronenaustrittspotentials der Filme sowie durch direkte kalorimetrische Messung der differentiellen Adsorptionswärmens studiert.

Beim System Nickel/Wasserstoff wird im Gegensatz zu der früher in der Literatur mitgeteilten starken Abhängigkeit der Adsorptionswärme von der Wasserstoffbelegung eine von der Belegung unabhängige Adsorptionswärme von ca. 17,5 kcal/mol beobachtet, wenn man als Adsorbens 100 Å dicke, völlig unbelegte Nickelfilme verwendet. Erst wenn eine vollständige Monoschicht aufgebaut ist, nimmt die Adsorptionswärme mit fortschreitender Belegung ab. Werden die Nickelfilme mit Sauerstoff oder Kohlenmonoxid bis zu etwa einem Viertel einer Monoschicht vorbelegt, so beträgt die Adsorptionswärme des Wasserstoffs, der in Form von Atomen chemisorbiert wird, zu Anfang ca. 21 kcal/mol. Die Adsorptionswärme nimmt jetzt im Gegensatz zum Verhalten am unbelegten Film mit zunehmender Wasserstoffbelegung ab.

Im Gegensatz zu den Systemen Nickel/Wasserstoff und Nickel/Kohlenmonoxid^[1], bei denen im wesentlichen eine Chemisorption an der Metalloberfläche stattfindet, beobachtet man beim System Titan/Wasserstoff^[2] eine starke Wasserstoffaufnahme im Gitter, d.h. einen Volumeneffekt. Beim System Nickel/Wasser dampf^[3] tritt offenbar eine Reaktion zwischen Adsorbens und Adsorbat unter Bildung von NiOH-Gruppierungen an der Oberfläche ein.

[VB 14]

Bindungsarten des Schwefels bei Vulkanisationsprozessen

W. Scheele, Hannover

GDCh-Ortsverband Hannover, am 26. Mai 1966

Bei Vulkanisationsprozessen wird immer ein Teil des Schwefels in polysulfidischer Bindung aufgenommen (S_p -Schwefel). Die Menge des S_p -Schwefels durchläuft während der Reaktionszeit ein Maximum; Folgeprodukte sind u.a. cyclische Thioäthergruppierungen (vorwiegend Fünfringe mit oder ohne Doppelbindung). Die Abhängigkeit des Gehaltes der Vulkanisate an S_p -Schwefel von der Zeit kann durch die empirische Gleichung (1) (t = Reaktionszeit) beschrieben werden.

$$(S_p) = a t^b e^{-ct} \quad (1)$$

Die Konstante b ist zumeist „systemgebunden“, während a und c von den Versuchsbedingungen abhängen. Die Koordinaten der S_p -Maxima, $(S_p)_{\max}$ und t_{\max} , lassen sich in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Experiment durch Einsetzen der für die Konstanten ermittelten Werte in den gleich Null gesetzten Differentialquotienten von (1) errechnen.

Wenn Bildung und Abbau des S_p -Schwefels das Zeitgesetz 1. Ordnung erfüllen, lässt sich ein kinetischer Ansatz entwickeln, dessen Integration zu Gl. (2) führt.

$$(S_p) = \epsilon \frac{k_1(S_8)_0}{(k_1 - k_2)} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}] \quad (2)$$

k_1 und k_2 sind die Geschwindigkeitskonstanten von (S_8)-Abnahme bzw. (S_p)-Abbau, (S_8)₀ ist die Schwefelanzahlkonzentration. Der Faktor ϵ ist der Quotient aus den experimentellen S_p -Maximalwerten und den unter der Annahme, daß sämtlicher in einer Bindung enthaltener Schwefel ($p+2$ Atome) weiterreagiert, berechneten S_p -Maximalwerten, näm-

[1] G. Wedler u. M. Fouad, Z. physik. Chem. N. F. 40, 1, 12 (1964).

[2] G. Wedler u. H. Strothenk, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 214 (1966); Z. physik. Chem. N.F. 48, 86 (1966).

[3] R. Suhrmann, J. M. Heras, L. Viscido de Heras u. G. Wedler, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 511, 990 (1964).

lich $(S_p)_{\max}/(S_{p+2})_{\max}$. Die Geschwindigkeitskonstante k_2 ergibt sich bei Heranziehen von t_{\max} (Gl. (3)).

$$k_1 t_{\max} = \ln \omega (\omega - 1)^{-1} \text{ mit } \omega = k_2/k_1 \quad (3)$$

Für die Bildung der Summe aller Folgeprodukte, $\Sigma(F_p)$ ergibt sich

$$d \Sigma(F_p)/dt = k_2 (S_p) \quad (4)$$

Einsetzen des Ausdrucks für (S_p) in Gl. (2) und Integration führt zu

$$\Sigma(F_p) = \epsilon (S_8)_0 \left[\frac{1}{(k_2 - k_1)} (k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}) + 1 \right] \quad (5)$$

Andererseits erhält man beim Einsetzen des Ausdrucks für (S_p) aus Gl. (4) in Gl. (1)

$$\Sigma(F_p) = (k_2 a/c^2) [1 - e^{-ct} - c e^{-ct}] \quad (6)$$

Die entwickelte Kinetik wurde am Beispiel der Vulkanisation von Naturkautschuk bei Anwesenheit von ZnO, Zn-Benzothiazolylmercaptid, Zn-Myristat oder Zn-Stearat in drei Versuchsreihen geprüft, wobei jeweils die Temperatur, die Schwefelanzahlkonzentration oder der Gehalt an Beschleuniger variiert wurde.

Zur Bestimmung des S_p -Schwefels wurden die Vulkanisate durch Lithium-tetrahydrido-aluminat abgebaut. Dabei werden aus jeder ($p+2$)-S-Atome enthaltenden alkyl-alkenyl-polysulfidischen Brückenbindung p S-Atome als H_2S abgespalten, während jeweils zwei S-Atome als SH-Gruppen in den Polymerketten verbleiben. Beachtet werden muß, daß auf diese Weise auch das während der Vulkanisation entstehende ZnS erfaßt wird, das gesondert bestimmt und berücksichtigt werden muß.

In ausgezeichnetner Übereinstimmung mit dem Experiment konnte die Abhängigkeit der S_p -Gehalte der Vulkanisate von der Reaktionszeit nach Gl. (2) errechnet werden; bei Berechnung der Endkonzentration ($t = \infty$) der Folgeprodukte nach Gl. (5) und (6) wurde gute Übereinstimmung der Ergebnisse gefunden. Dies muß als eine wesentliche Stütze der entwickelten Kinetik angesehen werden, denn Gl. (6) wurde mit Hilfe der empirischen, an keinerlei Voraussetzungen geknüpften Gl. (1) erhalten.

[VB 10]

Spaltung arylsubstituierter tertiärer Amine mit Carbonsäurehalogeniden

H. Böhme, Marburg

GDCh-Ortsverband Marl-Hüls, am 15. Juni 1966

Die Umsetzung von S,N-Acetalen (1) mit Carbonsäurehalogeniden in indifferenten Lösungsmitteln führt zu α -halogenierten Aminen (2) neben Thiolcarbonsäureestern (3). Bei der analogen Spaltung phenylogen S,N-Acetale vom Typ (4) konnten erstmals die wenig beständigen, phenylogen α -halogenierten Amine (5) isoliert werden, deren Charakterisierung durch Umsetzung mit sekundären Aminen zu den phenylogen Aminalen gelang.

Phenylogen S,N-Acetale vom Typ (7) reagierten mit Carbonsäurechloriden sowie Chlorkohlensäureestern bei tiefen Temperaturen ($\approx -60^\circ C$) unter Bildung von Additionsprodukten, z.B. (8), die bei Raumtemperatur in p-Methylthio-benzylchlorid (9) und N,N-Dimethylurethan ($R : C_2H_5$) (10) zerfielen. Ähnliches Verhalten zeigten auch andere Benzylamine; die Stabilität der Additionsverbindungen wächst in Abhängigkeit vom p-Substituenten in der Reihenfolge $(CH_3)_2N < CH_3O < CH_3S < H < CH_3SO_2$.

Aus α -halogenierten Aminen (2) und 2,4,6-trichlor- oder -trimethyl-substituierten N-Methyl-anilinen (12) waren unsymmetrische Aminale (13) zugänglich, die bei der Destillation ($\approx 80^\circ C/10^{-2}$ Torr) zu (17) und (14) symmetrisierten