

Prom. Nr. 3778

# Untersuchungen zur Darstellung und thermischen Stabilität von Metall- carbamaten

Von der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung  
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften  
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von  
ALBERT SOMMERAUER  
dipl. Ing.-Chem. ETH  
von Winterthur und Zürich

Referent: Herr Prof. Dr. W. Schneider  
Korreferent: Herr Prof. Dr. G. Schwarzenbach

Juris Druck + Verlag Zürich  
1965

## ZUSAMMENFASSUNG

Es wird die Darstellung von Metallcarbamaten in flüssigem Ammoniak beschrieben.

Die Carbamate von Calcium, Aluminium, Zink, Gallium, Nickel, Kupfer und Uran(VI) wurden dargestellt. Die Reflexionsspektren von Nickel- und Kupfercarbamate belegen, dass Carbamat über den Sauerstoff am Metall koordiniert. Nach Röntgenaufnahmen sind die Carbamate von Calcium, Zink und Kupfer kristallin. Mögliche Aufbauprinzipien dieser kristallinen Verbindungen werden besprochen.

Die thermische Zersetzung der Metallcarbamate wurde in verschiedenen Gasatmosphären untersucht. Die Abtrennung von anhaftendem Ammoniak lässt sich nicht von den Folgereaktionen trennen. Nur die Zersetzung von Calciumcarbamate schliesst in einer ersten Stufe die Bildung von Iminodicarbamat ein. Dieses kann bei der Zersetzung der übrigen Metallcarbamate nicht festgestellt werden. Cyanat scheint ein allgemeines Zwischenprodukt der Zersetzung zu sein. Während beim Zerfall der Alkali- und Erdalkalicarbamate dessen Bildung mit derjenigen von Carbonat verknüpft ist, ist bei den Uebergangsmetallcarbamaten die Bildung von Hydroxid bzw. Oxid als Folgeprodukt festzustellen. Die Zersetzung des Cyanats führt wahrscheinlich meistens zum Cyanamid. Alle A- und B-Metallcarbamate werden bei der Zersetzung zwischen  $800^{\circ}$  und  $1000^{\circ}$  C in die Oxide übergeführt, während die leicht reduzierbaren Uebergangsmetallcarbamate von Nickel und Kupfer oberhalb  $200^{\circ}$  C zu den Elementen abgebaut werden können.

Für die thermische Zersetzung von Aluminium-, Zink-, Gallium-, Nickel- und Kupfercarbamate werden Reaktionswege postuliert, die einer expliziten Bestätigung bedürfen.