

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

Leer - Vide - Empty

*Meinen lieben Eltern  
und  
meiner lieben Frau*

Leer - Vide - Empty

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. G. Schwarzenbach,

bin ich für seine Unterstützung dieser Arbeit zu grossem Dank verpflichtet.

Besonders danken möchte ich

Herrn Prof. Dr. W. Schneider,

unter dessen Leitung ich die vorliegende Arbeit ausführte. Durch sein lebhaftes Interesse, seine wertvollen Ratschläge und mit seiner grosszügigen Hilfe trug er viel zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Leer - Vide - Empty

## INHALTSVERZEICHNIS

Einleitung	9
1. Das Carbamation. Grundlegende Tatsachen und Folgerungen	10
1.1. Das Carbamation in wässrigen Systemen	10
1.2. Die Struktur des Carbamations und sein koordinatives Verhalten	14
1.3. Thermodynamische Daten	15
1.4. Trockene Reaktionen der Carbamate	17
2. Die Darstellung von Metallcarbamaten	19
2.1. Methoden zur Darstellung	19
2.2. Die Darstellung im flüssigen Ammoniak	20
2.3. Apparative Ausführung der Synthese	21
2.4. Beschreibung der dargestellten Metallcarbamate	25
2.5. IR-Spektren von Metallcarbamaten	30
3. Die thermische Zersetzung von Metallcarbamaten	32
3.1. Reaktionsmöglichkeiten der Metallcarbamate im festen Zustand	32
3.2. Die Thermowaage	34
3.3. Durchführung der Untersuchung auf der Thermowaage	39
3.4. Resultate der Abbaustudien	40
3.5. Zusammenfassung der Abbaustudien	70
4. Experimentelles zur Darstellung der Carbamate	72
4.1. Darstellung der Edukte	72
4.2. Analysen	73
4.3. Darstellung der Metallcarbamate	74
Zusammenfassung	78
Literaturverzeichnis	79

## EINLEITUNG

Die wissenschaftliche Literatur über die Metallverbindungen des Carbamations  $\text{H}_2\text{NCO}_2^-$  ist dürftig. Ausser den Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle sind nur jene von Kupfer(II), Silber(I), Blei(II) und zwei Kobalt(III)-Komplexe mit einzähnigem Carbamat in der Ligandhülle in hinreichender Reinheit dargestellt worden <sup>1)2)</sup>. Die vorliegende Arbeit handelt von den Carbamaten einer repräsentativen Reihe von Metallen.

A-Gruppe:	Ca(II), Al(III)
B-Gruppe:	Zn(II), Ga(III)
Uebergangsgruppe:	Ni(II), Cu(II)
Aktinidengruppe:	U(VI)

Ihre Darstellung wird beschrieben, und die Resultate einer grossen Zahl von thermoanalytischen Untersuchungen werden im Hinblick auf ein Verständnis der koordinativen Eigenschaften des Carbamations und seiner Festkörperreaktionen ausgewertet.



# 1. DAS CARBAMATION. GRUNDLEGENDE TATSACHEN UND FOLGERUNGEN

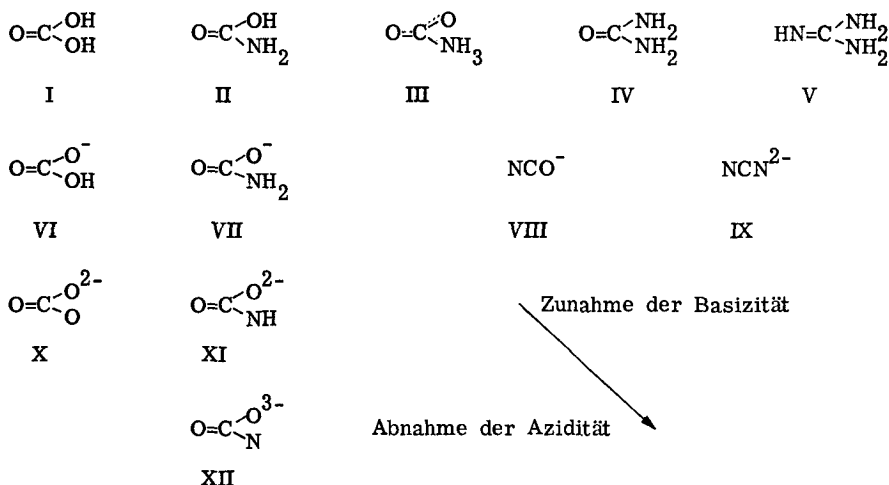
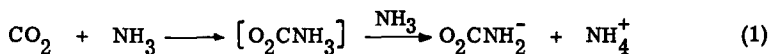


Tabelle 1 Das Carbamation im System der C-N-O-Verbindungen

## 1.1. DAS CARBAMATION IN WAESSERIGEN SYSTEMEN

Gay-Lussac<sup>3)</sup> beschrieb zum erstenmal, dass sich gasförmiges Kohlendioxid mit Ammoniak im Verhältnis 1 : 2 zu Ammoncarbammat  $\text{NH}_4(\text{CO}_2\text{NH}_2)$  verbindet. In der Gasphase tritt das 1 : 1 Addukt, die Carbaminsäure (III), nicht auf, weil darin die Protonen gegenüber  $\text{NH}_3$  azider sind und eine Protonenübertragung zum Ammonsalz führt<sup>4)</sup>. Das Carbamation ( $\text{cb}^-$ ) ist einerseits eine schwächere Base als  $\text{NH}_3$ , und andererseits darf angenommen werden, die hypothetische tautomere Form (II) der Carbaminsäure sei schwächer sauer als die wahre Kohlensäure (I), so dass der pK der Carbaminsäure in den Grenzen  $4 < \text{pK} < 9$  liegen sollte.

Die aufschlussreichsten Studien über Carbamat in wässrigen Systemen stammen von Faurholt<sup>5)</sup> und Roughton<sup>6)</sup> im Gebiete der reversiblen Reaktionen des Kohlendioxids mit Wasser, Hydroxid und Ammoniak<sup>7)</sup>. Es interessiert die Geschwindigkeit der Reaktion (1) im Vergleich mit denjenigen der Reaktionen (2) und (3).



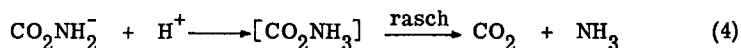
Die Geschwindigkeitskonstanten sind für den ersten Schritt in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2 Kinetische Daten von Reaktionen  $\text{CO}_2 + \text{B} \rightarrow \text{BCO}_2$  <sup>5)6)7)</sup> A,  $E_a =$  Arrheniusparameter

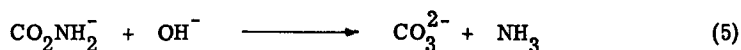
B	logA	$E_A$	$k(\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1})$	Temp. °C
H <sub>2</sub> O	-	15 ± 4	5 · 10 <sup>-4</sup>	25
OH <sup>-</sup>	13,6	13,3	8500	25
NH <sub>3</sub>	11,1	11,6	440	25

Faurholt <sup>5)</sup> zeigte erstmals, dass beim Einleiten von Kohlendioxid in eine gepufferte Ammoniaklösung zuerst Carbamat gebildet wird, wenn die Bedingung  $[\text{NH}_3] \gg [\text{OH}^-]$  erfüllt ist. Anschliessend wird das Carbamat nach zwei verschiedenen Reaktionen gespalten:

- in schwach alkalischer und saurer Lösung nach der Protonierungsreaktion (4)

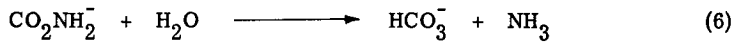


- in stark alkalischer Lösung nach der viel langsameren Substitutionsreaktion (5)



Roughton <sup>8)</sup> schätzt die Halbwertszeit der Reaktion (4) zu ca. 10<sup>-2</sup> sec. bei 0° C und den pK-Wert der Carbaminsäure zu ungefähr 6.

Das Gleichgewicht (6) kann in wässriger Lösung nicht extrem nach links verschoben werden:



Ist die Summe aller  $\text{CO}_2$ - und N(-III)-haltiger Teilchen konstant, so liegt das Gebiet maximaler Gleichgewichtskonzentration an Carbamat bei  $\text{pH} \approx 10$  (vgl. Fig. 1).

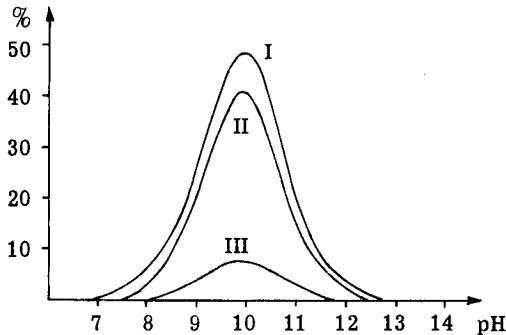


Fig. 1 pH-Abhängigkeit des relativen Carbamat-Gehaltes nach Faurholt <sup>5)9)</sup>

I	: $[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^*] = 1,0$	$[\text{Ion}] = 0,1$
II	: $[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^*] = 1,0$	$[\text{Ion}] = 1,0$
III	: $[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^*] = 0,1$	$[\text{Ion}] = 0,1$

Im günstigsten Fall kann also ungefähr 50 % des gelösten Kohlendioxids als Carbamat vorliegen, wenn die Ionenkonzentration  $[\text{Ion}]$  den Wert 1M nicht übersteigt <sup>5)9)</sup>. In konzentrierten Ammoniumcarbamatlösungen (ca. 40%w/w  $\text{NH}_4\text{cb}$ ) sind etwa 50% als Carbamat vorhanden <sup>10)</sup>. Die Existenz dieses Ions ist in wässriger Lösung beschränkt auf das pH-Gebiet von 9 bis 11 und ist immer mit wesentlichen Konzentrationen seiner Gleichgewichtspartner verknüpft. In hochkonzentriertem wässrigen Ammoniak verschiebt sich das Gleichgewicht (6) nach links und es ist deshalb möglich, durch Eintragen von Ammoniumbicarbonat ein "Ammoniumcarbamat" auszukristallisieren <sup>11)</sup>, das jedoch mehrere Procente Wasser bzw. Bicarbonat enthält. Die absolut reine Phase  $\text{NH}_4\text{cb}$  tritt im System  $\text{NH}_3/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  nicht auf <sup>11)12)</sup>. Dagegen vermögen die Ionen  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  und  $\text{NH}_2\text{CO}_2^-$  zusammen mit  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  verschiedene feste Phasen zu bilden <sup>11)13)</sup>.

Für die Koordinationschemie lässt sich aus den geschilderten Verhältnissen

folgern, dass das Carbamation keine Gleichgewichtskomplexe messbarer Stabilität bilden kann. Einmal ist man an den pH-Bereich gebunden, in dem mit höher geladenen und mit Schwermetallionen Hydroxo- und Amminkomplexbildung eintritt, und weiter dürfte das Carbamation ein etwa dem Acetat vergleichbarer Ligand sein, was seine Komplexbildungstendenz relativ zum Wasser anbelangt (vgl. 1.2.). Bei der Darstellung von Metallcarbamaten ist man deshalb auf nichtwässrige Systeme eingeschränkt. Die von Drechsel<sup>14)</sup> angegebenen Vorschriften für die Darstellung von Calcium- und Strontiumcarbamat in wässrigem Ammoniak nützen die gegenüber der Kristallisation langsame Einstellung des Gleichgewichts (6) aus, wenn Ammoncarbamat in konzentriertem wässrigem Ammoniak gelöst wird. Die Patentschriften der Periode von 1925 bis 1935 beschreiben Verfahren, welche nur hochprozentige, aber keinesfalls reine Verbindungen liefern<sup>15)</sup>. Solche sind oft für die technische Anwendung nicht notwendig, wie z.B. für die trockene Gewinnung von Calciumcyanamid<sup>16)</sup> durch Erhitzen von  $\text{CaCN}_2, \text{CaCO}_3$  im Ammoniakstrom. Reine Präparate sind erstmals von Bernard<sup>1)</sup> in flüssigem Ammoniak dargestellt worden.

Das Cyanation  $\text{NCO}^-$  ist formal das dehydratisierte Carbamat  $\text{NH}_2\text{CO}_2^-$ , welches jedoch im Verlauf der Hydrolyse von Cyanat nicht gefunden werden kann. Nach den kinetischen Daten, die in Tabelle 3 nach Jensen<sup>17)</sup> und Faurholt<sup>5)</sup> zusammengestellt sind, würde nämlich im sauren Gebiet die Carbaminsäure im basischen Gebiet das Carbamat rascher zerfallen, als es aus dem Cyanat gebildet werden kann.

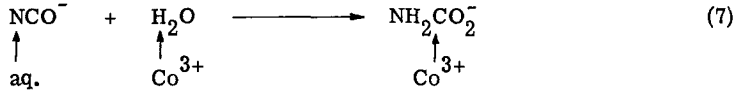
Tabelle 3 Kinetische Daten zur Hydrolyse von  $\text{CNO}^-$  und  $\text{NH}_2\text{CO}_2^-$

		k	T °C
HNCO	+ $\text{H}_3\text{O}^+$	$6 \cdot 10^{-2} (\text{M}^{-1} \text{sec}^{-1})$	18
HNCO	+ $\text{H}_2\text{O}$	$0,8 \cdot 10^{-3} (\text{sec}^{-1})$	18
$\text{CNO}^-$	+ $\text{H}_2\text{O}$	$3 \cdot 10^{-5} (\text{sec}^{-1})$	94 a)
$\text{NH}_2\text{CO}_2^-$	+ $\text{H}_2\text{O}$	$0,5 \cdot 10^{-5} (\text{sec}^{-1})$	18 b)

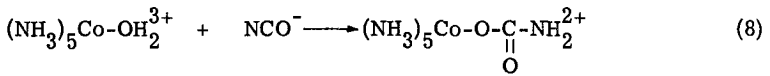
a)  $\text{OH}^- = 0,1 - 0,2$  ; Extrapolation gibt bei 18° C ein  $k \approx 10^{-8}$

b) Carbamatzerfall für  $\text{OH}^- \approx 0,07$  ; Zerfallskonstante pseudo-erster Ordnung

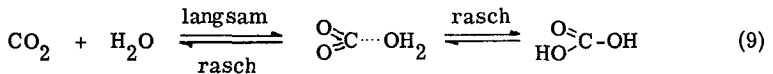
Interessanterweise lässt sich aber die Hydrolyse (7) des Cyanats dann verwirklichen, wenn  $\text{NCO}^-$  mit an  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})^{3+}$



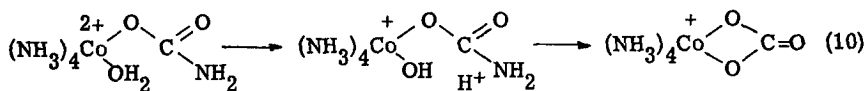
koordiniertem Wasser reagiert und das gebildete Carbamat einzähnig über Sauerstoff am Kobalt(III) fixiert wird (8)



Linhard <sup>18)</sup> hat in seinen Arbeiten darauf hingewiesen, die Protonierung des Cyanats erfolge am Stickstoff und erleichtere den nukleophilen Angriff am Kohlenstoff. Bei der Reaktion (8) protoniert offenbar das azidifizierte Wasser am Kobalt(III) das Cyanat und das dabei entstehende Co-OH wirkt als nukleophiler Partner <sup>2)</sup>. Das so gebildete, koordinierte Carbamat ist hydrolytisch wesentlich stabiler als das freie. Offenbar wäre auch die tautomere Form (II) der Carbaminsäure beständiger als (III) und somit kann das Tautomerengleichgewicht (II)  $\rightleftharpoons$  (III) nicht extrem nach links verschoben sein, da sonst ein Nachweis der Carbaminsäure möglich sein sollte. Man darf hier auch noch einen Vergleich mit dem Verhalten von Kohlensäure gegenüber Wasser anbringen. Im Gleichgewicht (9) liegt bekanntlich

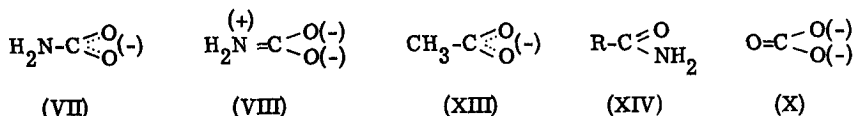


überwiegend Kohlensäure vor, weil die der Carbaminsäure analoge Form viel rascher zerfällt als sie gebildet wird. Treibende Faktoren in beiden Systemen sind die elektronische Stabilität der Kohlensäurepartikel und die Entropie. Auch am  $\text{cis-Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2^{3+}$  spielt sich eine zu (8) analoge Reaktion ab, wobei nur ein Carbamat gebildet wird. Die zweite Wassermolekel lässt sich zwar deprotonieren, verdrängt dann aber durch einen weiteren nukleophilen Angriff am Kohlenstoff den Carbamatstickstoff nach Reaktion(10).



Ein wesentliches Argument für diesen Reaktionsverlauf ist die Tatsache, dass die Reaktion, die über die blaue Farbe des Hydroxo-carbamto-komplexes beobachtet werden kann, in alkalischer Lösung wesentlich schneller verläuft als in neutraler.

### 1.2. DIE STRUKTUR DES CARBAMATIONS UND SEIN KOORDINATIVES VERHALTEN



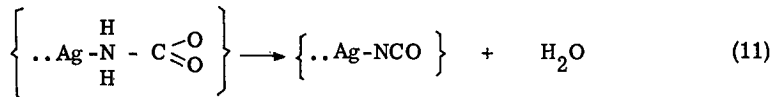
Mit den Grenzformeln (VII) und (VIII) kann man das Carbamat innerhalb der üblichen Elektronenformeln beschreiben. Die Formel (VII) erklärt den raschen Zerfall des Carbamats bei Protonierungsreaktionen durch Protonierung am Stickstoff und würde auch z.B. eine Decarboxylierung zu Amid bei einzähniger Koordination über den Stickstoff nahelegen. Da Sauerstoff elektronegativer ist als Stickstoff, wird ein Beitrag von (VIII) zu berücksichtigen sein.

Bei Protonierungsreaktionen würde man für (VIII) eine Protonierung am Sauerstoff erwarten, und das Carbamat wäre somit ein verstärkt basisches Acetat (XIII). Mit vielen Metallen (nicht unbedingt Ag(I) und Hg(II)) wäre deshalb eine Koordination über Sauerstoff wahrscheinlich. Das Carbonat (X) ist in der Lage, mit Kobalt(III) Vierringe zu bilden, während solche vom Acetat nicht bekannt sind. Dieser Unterschied wird sicher verursacht durch die höhere Ladung des Carbonats einerseits und andererseits durch die Elektronenformel (X). Man würde deshalb auch der Carbamatform (VIII) die Möglichkeit der Bildung von Vierringen über beide Sauerstoff einräumen. Die Basizität des einzähnig koordinierten Carbamats muss am Stickstoff sehr gering sein, sonst würde man die langsame Zersetzung des  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{cb}^{2+}$  in neutraler wässriger Lösung nicht verstehen, welche bei Zimmertemperatur mehrere Wochen beansprucht <sup>2)</sup>.

Bezüglich der Koordination des Carbamats lässt sich also folgendes erwarten:

- bei mononuklearer, einzähniger Funktion die Koordination am Sauerstoff unter Erhöhung der hydrolytischen Stabilität und Verminderung der Koordinationstendenz des Stickstoffs. Bei Koordination am Stickstoff ist der Zerfall des Carbamats naheliegend.
- bei polynuklearer Komplexbildung die Koordination an zwei Metallzentren eher über zwei Sauerstoff als über Sauerstoff und Stickstoff. Die bis anhin nicht gefundene Bildung eines Vierringes würde am ehesten in Analogie zum Carbonatring erfolgen.

Interessanterweise soll sich  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{cb}$  beim leichten Erwärmen in  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NCO}$  umwandeln <sup>1)</sup>. Diese Reaktion ist allerdings ungenügend untersucht, könnte aber nur als Alternative zur Decarboxylierung verstanden werden (11).

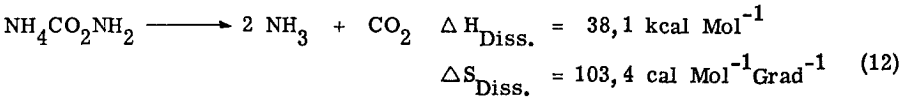


In der Protonierung am Sauerstoff unter Blockierung des Stickstoffs am Metall und Abspaltung von Wasser würde sich ein grundsätzlicher Unterschied im Einfluss von Metall und Proton auf die Reaktionen des Carbamats zeigen.

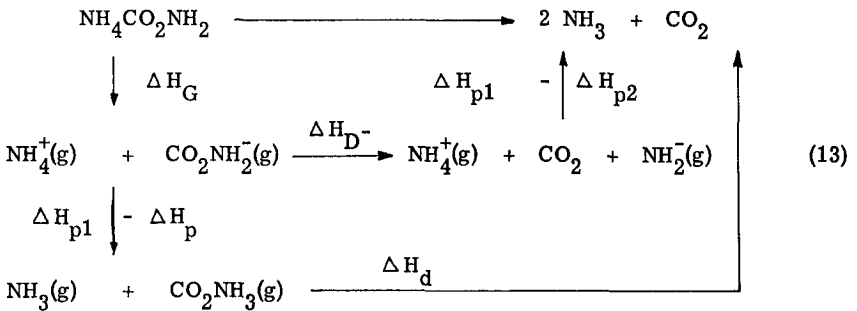
Die oben angeführten Erwartungen über die Koordinationstendenzen des Carbamats sind sehr schwierig nachzuweisen, da die Synthese von Metallcarbamaten (vgl. 2.1.) im wasserfreien flüssigen Ammoniak oder in wasserfreien Lösungen mit hoher Ammoniakkonzentration durchgeführt werden muss. Dabei überdeckt die Komplexbildung mit Ammoniak diejenige mit Carbamat und beim Austreiben von Ammoniak stellt sich dann das Problem der thermischen Instabilität der Carbamate (vgl. 3.1. ; 3.4.).

### 1.3. THERMODYNAMISCHE DATEN

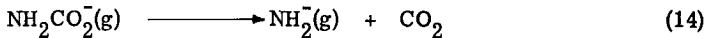
Die thermodynamischen Daten der Bildung und der Dissoziation des Ammoniumcarbamats sind bekannt <sup>20)</sup>. Die letzte Untersuchung <sup>19)</sup> der Enthalpie- und Entropieänderung der Reaktion (12) zeigt Resultate von guter Uebereinstimmung



mit den tabellierten Werten <sup>20)</sup>. Die Kenntnis weiterer Enthalpieänderungen, wie die Dissoziationsenthalpie  $\Delta H_{\text{D}}$ - und die Protonenaffinität  $\Delta H_{\text{p}}$  des Carbamions, wäre interessant. Diese Daten lassen sich aus dem Born-Haber-Cyclus (13) unter gewissen Annahmen berechnen. Die Abschätzung der

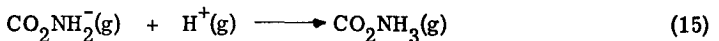


unbekannten Gitterenergie  $\Delta H_{\text{G}}$  nach Kapustinski <sup>21)</sup> mit den thermochemischen Ionenradien von  $1,43 \text{ \AA}$  für  $\text{NH}_4^+$  und  $1,60 \text{ \AA}$  für  $\text{NH}_2\text{CO}_2^-$  ( $\text{HCO}_3^- = 1,63 \text{ \AA}$ ;  $\text{CH}_3\text{CO}_2^- = 1,59 \text{ \AA}$ ) führt zu einem Wert von  $\Delta H_{\text{G}} \approx 170 \text{ kcal Mol}^{-1}$ . Die Protonenaffinität des Ammoniaks  $\Delta H_{\text{p1}} = 209 \text{ kcal}$  und des Amidions  $\Delta H_{\text{p2}} = 393 \text{ kcal}$  stammen aus Kreisprozessen, die Ammoniumhalogenide betreffen und sind einer Tabelle von Waddington <sup>22)</sup> entnommen. Aus diesen Daten lässt sich für die Dissoziationsenthalpie der Reaktion (14) ein Wert von  $\Delta H_{\text{D}}^- \approx 50 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$  berechnen.



Diese macht also etwa einen Achtel der Protonenaffinität des Amidions und einen Viertel der Protonenaffinität des Ammoniaks aus.

Für die Reaktion (15) berechnet sich unter der Annahme,



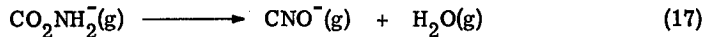


die Dissoziationsenthalpie der Carbaminsäure  $\Delta H_d$  sei sehr klein im Vergleich zu den anderen Enthalpieänderungen, die Protonenaffinität zu  $\Delta H_p \approx 340 \text{ kcal Mol}^{-1}$ . Diese Protonenaffinität macht natürlich keine Aussage über die Basizität des Carbamations in wässriger Lösung. Schätzt man jedoch die Hydratationsenergie des Carbamations zu  $95 \text{ kcal}$  ( $\text{HCO}_3^- = 94 \text{ kcal}$ ;  $\text{CH}_3\text{CO}_2^- = 98 \text{ kcal}$ ), ein Wert der auch mit der Gitterenergie von  $170 \text{ kcal}$  und der endothermen Lösungsreaktion vereinbar ist, so würde sich gegenüber Ammoniak eine um wenigstens  $15 \text{ kcal}$  positivere Protonierungsenthalpie des Carbamats in wässriger Lösung ergeben.

Die geschätzte Dissoziationsenthalpie  $\Delta H_D$  des Carbamations ist grösser als diejenige des Bicarbonations (16).



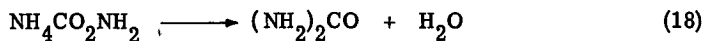
Diese kann aus einem zu (13) analogen Kreisprozess mit Hilfe der Sublimationsenthalpie von  $40,8 \text{ kcal Mol}^{-1}$  zu  $\Delta H_D = +11 \text{ kcal Mol}^{-1}$  berechnet werden. In der Tatsache, dass das Carbamation weniger leicht in  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_2^-$  gespalten werden kann als das Bicarbonat in  $\text{CO}_2$  und  $\text{OH}^-$ , zeigt sich die höhere Basizität von  $\text{NH}_2^-$  gegenüber  $\text{OH}^-$ . Die Enthalpieänderung bei der Ueberführung von Carbamat in Cyanat (17) lässt sich zu  $\Delta H \approx 20 \text{ kcal Mol}^{-1}$  berechnen,



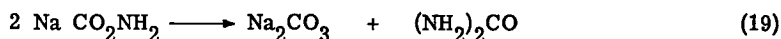
da aus der abgeschätzten Gitterenergie des Ammoniumcarbamats die Bildungsenthalpie von  $\text{NH}_2\text{CO}_2^-(g)$  abgeschätzt werden kann und die Bildungsenthalpien der Reaktionspartner bekannt sind <sup>23</sup>.

#### 1.4. TROCKENE REAKTIONEN DER CARBAMATE

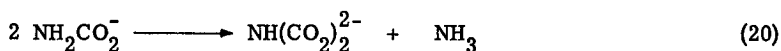
Von technischer Bedeutung ist die Umwandlung von Ammoniumcarbamat in Harnstoff (18), die unter Anwendung von Druck



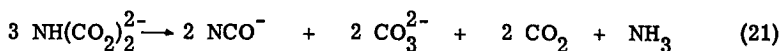
bei Temperaturen zwischen  $150^{\circ}$  und  $250^{\circ}$  C durchgeführt wird. Das Ammoniumion ist dabei ein unerlässlicher Reaktionspartner, denn die Reaktion (19)



tritt nicht auf und die umgekehrte Reaktion, das Zusammenschmelzen von Soda mit Harnstoff, führt zu Natriumcyanat <sup>24)</sup>. Beim Erwärmen von Natriumcarbammat erfolgt gegen  $200^{\circ}$  C eine Protonenübertragung zwischen Carbamationen (20), die unter Abspaltung von Ammoniak zu einem



Iminodicarbonat führt <sup>25)</sup>. Dieses zerfällt dann um  $300^{\circ}$  C zu einem Cyanat-Carbonat-Gemisch nach Reaktionsgleichung (21)



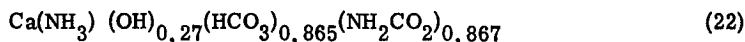
In unserer Arbeit wird gezeigt, dass die Reaktionen (20) und (21) nicht bei allen Metallcarbamaten ablaufen. In Patentschriften wird darauf hingewiesen, Carbamate können in Carbonate, Oxide, Cyanate, Cyanamide oder Cyanide übergeführt werden, wobei unter anderem auch Harnstoff als Nebenprodukt auftreten könne <sup>26)</sup>.

## 2. DIE DARSTELLUNG VON METALLCARBAMATEN

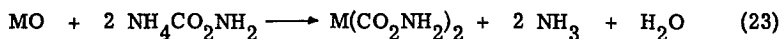
### 2.2. METHODEN ZUR DARSTELLUNG

Die in der Literatur beschriebenen Methoden lassen sich in vier Gruppen zusammenfassen:

- Löst man Metallverbindungen im wässrigen Ammoniak und presst in die Lösung Kohlendioxid ein, so fallen bei geeigneter Wahl der Edukte Metallcarbamate aus, die aber, wie in Kap. 1.1. erläutert wurde, stark verunreinigt sind. Dieses Verfahren wurde in vielen Patentschriften <sup>15)</sup> zur Darstellung technischer Produkte geschützt. Eigene Versuche zeigten, dass die Methode zur Darstellung reiner Metallcarbamate ungeeignet ist. So führte z.B. die Umsetzung einer 0,2 M Calciumnitratlösung in Ammoniak, das einen Gehalt von 10 Wasser pro Calcium aufwies und 0,3 M an Ammoniumionen war, mit Ammoniumcarbamat zu einem Produkt der Zusammensetzung (22)



- In einer Festkörperreaktion können aus Oxiden oder Hydroxiden mit Ammoniumcarbamat bei 60° C (Dissoziationsdruck des Ammoniumcarbamats ca. 1 atm.) unter Spülen oder durch Anwendung von Unterdruck Metallcarbamate dargestellt werden. Die Reaktion (23) verläuft nur dann, wenn das Anion vom



Ammoniumion protoniert werden kann und geht nur für Alkali- und Erdalkalimetallverbindungen. Eigene Versuche zeigten, dass man mit dieser Methode innert nützlicher Frist keine reinen Metallcarbamate erhalten kann.

- Die von Linhard <sup>2)</sup> gefundene Methode der Reaktion von Cyanat mit koordiniertem Wasser lässt sich nur dann durchführen, wenn das gebildete Carbamat über den Sauerstoff robust am Metall haftet. Andernfalls wird durch Ligandaustausch freies Carbamat entstehen, das sich in wässriger Lösung schnell zersetzt.

Die Darstellung im flüssigen Ammoniak ist die einzige Methode, bei der eine Hydrolyse vermieden werden kann. Eine im flüssigen Ammoniak lösliche Metallverbindung wird mit Ammoniumcarbamat umgesetzt, wobei das schwerlösliche Metallcarbamat ausfällt. Der Nachteil der tiefen Reaktionstemperatur kann durch Arbeiten unter Druck vermieden werden.

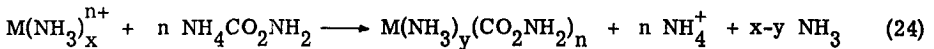
## 2.2. DIE DARSTELLUNG IM FLUESSIGEN AMMONIAK

Der Unterschied des Mediums flüssiges Ammoniak gegenüber Wasser zeigt sich in seiner wesentlich kleineren Autoprotolysenkonstante und der kleineren Dielektrizitätskonstanten <sup>27)</sup>

$$[\text{NH}_4^+] [\text{NH}_2^-] \approx 10^{-32} \text{ (- } 33,4^\circ \text{ C)} \quad \text{DK} = 22,4 \text{ (-} 33,4^\circ \text{ C)}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ (} 25^\circ \text{ C)} \quad \text{DK} = 78,54 \text{ (} 25^\circ \text{ C)}$$

Im flüssigen Ammoniak sollten, um eine bestmögliche Bildung der schwerlöslichen Carbamate nach Reaktionsgleichung (24)



zu erhalten, die Metalle als die höchsten Amminokomplexe vorliegen. Die Ionen  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$  und  $\text{UO}_2^{2+}$  solvatisieren im flüssigen Ammoniak praktisch ohne Deprotonierung <sup>28)</sup>. Im Gegensatz dazu können z.B.  $\text{Ti}^{4+}$  und  $\text{Nb}^{5+}$  (abgesehen von  $\text{NbF}_5$ ) nicht in flüssiges Ammoniak gebracht werden, ohne dass sie Polynukleare bilden. Deren Bildung kann auch durch einen Ueberschuss an Ammoniumionen nicht verhindert werden.

Als Anion der Metallausgangsverbindung muss eines gewählt werden, das schlecht mit dem Metallamminokomplex assoziiert, da sich das zur Umsetzung unumgängliche Ammoniumcarbamat nur zu 1,5 g/l ( $\rightarrow$  ca.  $2 \cdot 10^{-2}$  M) im flüssigen Ammoniak löst. Perchlorat und Nitrat sind die geeignetsten Anionen. Mit den ausgewählten Metallen lassen sich allerdings ihre Salze, mit Ausnahme von Calcium- und Uranyl nitrat, nicht wasserfrei herstellen (die wasserfreien Nitrate nach der Methode von Addison ausgenommen <sup>29)</sup>). Die Dimethylformamidsolvatperchlorate von Zink, Gallium, Nickel und Kupfer <sup>30)</sup>, sowie das Aluminiumbrom-

mid eignen sich gut für die Umsetzung im flüssigen Ammoniak.

Die gute Löslichkeit der Metallausgangsverbindung ist jedoch vielfach nicht das einzige Kriterium für die Umsetzung zum Carbamat. So sind z.B.  $\text{Cu}(\text{py})_2$ - $(\text{NO}_2)_2$  und  $\text{CuAc}_2$  in flüssigem Ammoniak gut löslich, doch lässt sich das Nitrit von Ammoniak und ebenso vom Carbamat nicht verdrängen<sup>31)</sup> und vom Acetat aus erhält man eine schlechte Ausbeute. Dies muss davon herrühren, dass Acetat im flüssigen Ammoniak gegenüber dem Lösungsmittel eine stärkere Koordinations- bzw. Assoziationstendenz besitzt, welche mit steigendem Verhältnis von Acetat zu freiem Kupfer(II) immer mehr ins Gewicht fällt. Vom Bariumacetat aus wird ein stöchiometrisches Produkt der Zusammensetzung  $\text{BaAc}(\text{NH}_2\text{CO}_2)$  erhalten<sup>31)</sup>. Für die Darstellung von Aluminiumcarbamat kann nicht vom Aluminiumchlorid ausgegangen werden, da das Chlorid zu wesentlichen Anteilen ins Carbamat eingebaut und von diesem hartnäckig zurückgehalten wird.

Die allgemeine Darstellungsmethode gestaltet sich wie folgt:

Die wasserfreie Metallverbindung wird im flüssigen Ammoniak gelöst zu einer klaren Lösung (Hydroxyde wie auch Amide sind schwerlöslich), Ammoniumcarbamat wird in fester Form, pulverisiert zugegeben oder es wird Kohlendioxid in die Lösung eingepresst. Letztere Methode hat den Vorteil, dass sich keine grossen Kristalle des Ammoniumcarbamats bilden können und so die Reaktionszeiten stark verkürzt werden. Nach beendeter Fällungsreaktion wird filtriert und mit flüssigem Ammoniak gewaschen. Die anfallenden Produkte enthalten weitgehend die höheren Amminkomplexe der Metallkationen.

Die Schwerlöslichkeit ist offenbar bedingt durch die Bildung von N-H----N bzw. N-H----O Brücken zwischen Amminkomplexen über Carbamat. Wenn nämlich der Molenbruch von Dimethylformamid erhöht wird, nimmt die Ausbeute ab. Die teilweise Solvataion der Kationen mit Dimethylformamid verhindert die Fällungsreaktion.

### 2.3. APPARATIVE AUSFUEHRUNG DER SYNTHESE

Die Darstellung der Metallcarbamate erfolgte nach drei verschiedenen Methoden. Im Metallautoklaven wurden diejenigen Carbamate in grösseren Mengen hergestellt, von denen die Reaktionsbedingungen genau bekannt waren und die bezüglich Reinheit keine extremen Vorsichtsmassnahmen, wie z.B. Trocknen des Bombenammoniaks verlangten. Im Glasautoklaven konnten dagegen Produkte erhalten

werden, bei denen rigoros wasserfreies Arbeiten unumgänglich und deren Umsetzung zu beobachten vorteilhaft war. Diejenigen Carbamate, deren Darstellung zuerst einmal getestet werden musste oder ganz spezielle Anforderungen stellte, wie z.B. die Darstellung von Aluminiumcarbammat, wurden in einem Verfahren ohne Druckerwendung hergestellt. Die drei Methoden seien im folgenden kurz beschrieben.

### Darstellung im Metallautoklaven

Im Metallautoklaven (Abb. 1) wurde im Reaktionsgefäß (1) das Eduktgemisch (Metallsalz und Ammoniumcarbammat) vorgelegt und unter Kühlen mit einer Eis-Kochsalz-Kühlmischung Ammoniak aus einem Druckzylinder über das Rota-

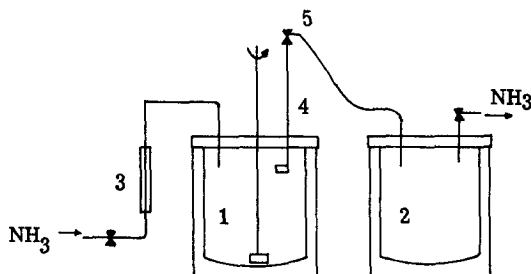
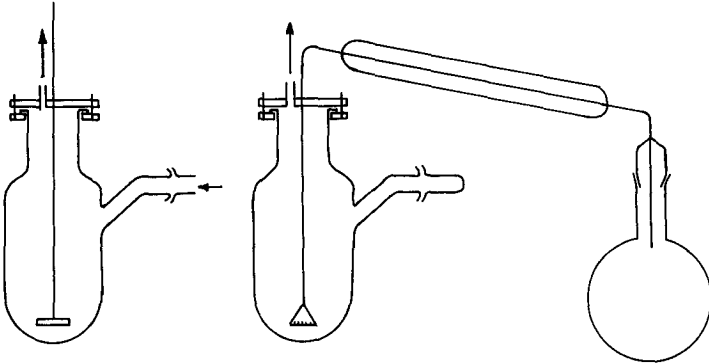


Abb. 1 Metallautoklav zur Darstellung von Metallcarbamaten

meter (3) eindestilliert. Durch Auftauen mit Hilfe eines Heizbades wurde sodann die Reaktionslösung auf Zimmertemperatur und somit auf einen Druck von 8 - 9 atm. gebracht. Unter Rühren bei hochgezogenem Filtrierstutzen (4) wurde reagieren gelassen. Durch Absenken des Filtrierstuzens, Öffnen des Ventils (5) und Kühlen der Vorlage (2) konnte unter gleichzeitiger Erwärmung des Reaktionsgefäßes das Ammoniak abfiltriert werden. Dieses wurde aus der Vorlage abdestilliert. Zum Waschen des Produkts wurde neues Ammoniak ins Reaktionsgefäß eingepresst und das ganze Verfahren wiederholt. Eine Reinigung des Ammoniaks war bei dieser Methode nicht möglich.

### Darstellung im Glasautoklaven

Der Glasautoklav bestand aus einem länglichen, dickwandigen Glaskolben von ca. 1 Liter Inhalt, mit Planschliff und seitlichem Ansatz mit Kugelschliff (Abb. 2).



**Abb. 2** Glasautoklav zur Darstellung von Metallcarbamaten in flüssigem Ammoniak. Glasautoklav für die Druckreaktion (links) und mit aufgesetztem Filtrierstutzen (rechts).

Zur Reaktion wurde das Eduktgemisch (Metallsalz und Ammoniumcarbamat) vorgelegt und durch den seitlichen Ansatz Ammoniak, welches über Natrium getrocknet worden war, eindestilliert. Danach wurde das Einleitungsrohr verschlossen, indem ein Schliffgegenstück mit Araldit auf den Kugelschliff aufgeklebt wurde, die Reaktionslösung auf Zimmertemperatur gebracht und während einiger Zeit unter Rühren reagieren gelassen. Nach erfolgter Umsetzung wurde durch Kühlen wieder Normaldruck erzeugt, der Deckel entfernt und durch den Filtrierstutzen ersetzt, durch den die Mutterlauge unter Kühlen der Vorlage mit einer Isopropanol-Trockeneis-Kühlmischung abfiltriert werden konnte. Zum Waschen des Produkts wurde wieder der Druckdeckel aufgesetzt und das Verfahren wiederholt.

### Apparatur zur Umsetzung ohne Druckanwendung

Diese Apparatur (Abb. 3) arbeitet prinzipiell gleich wie die beiden vorher beschriebenen. Um bei einer möglichst hohen Reaktionstemperatur arbeiten zu können, d. h. in siedendem Ammoniak, wurde sie mit einem Rückflusskühler (2)

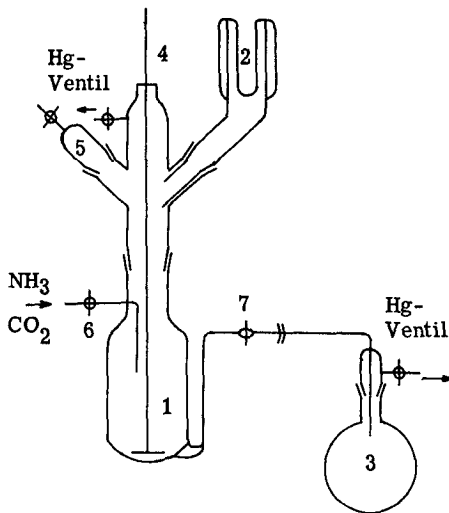


Abb. 3 Apparatur für Umsetzungen in flüssigem Ammoniak bei Siedetemperatur

versehen. Die Arbeitsweise ist analog derjenigen in den beiden Apparaturen für Synthesen unter Druckanwendung. Im Reaktionsgefäß (1), das ein Volumen von 1 Liter besitzt, werden die Edukte vorgelegt. Nach mehrmaligem Evakuieren und Spülen des Gefäßes mit Ammoniak kann unter Kühlen des Reaktionsgefäßes mit einer Isopropanol-Trockeneis-Kühlmischung das Ammoniak durch das Einleitungsrohr (6) eindestilliert werden. Kohlendioxid kann entweder in Form von Ammoniumcarbamat vorgelegt oder aber gasförmig durch das Einleitungsrohr schubweise eingepresst werden. Nach dem Entfernen der Kühlmischung kann durch Kühlen des Rückflusskühlers und unter stetem Rühren mit dem Vibromischer (4) die Reaktion in siedendem Ammoniak durchgeführt werden. Nach Beendigung der Reaktion wird durch Kühlen der Vorlage (3) und Öffnen des Hahns (7) eine Fil-



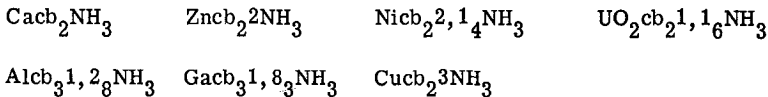
tration bewirkt. Zum Waschen des Produkts wird das ganze Vorgehen wiederholt.

Der grosse Vorteil dieser Arbeitsmethode liegt darin, dass vom Start der Reaktion an die Apparatur nicht mehr geöffnet werden muss. Zum Umfüllen des Reaktionsproduktes ist es möglich, die ganze Anlage in eine Dry-box zu bringen. Andererseits hat man auch die Möglichkeit, eine Reaktion zu beeinflussen, indem man durch den Schliffstutzen (5), der unter einem Argon-, Stickstoff- oder Ammoniakstrom geöffnet werden kann, jederzeit weitere Reaktionspartner einführen kann.

Diese Anlage wurde auch in kleinerer Ausführung für Reaktionen in flüssigem Ammoniak viel verwendet.

## 2.4. BESCHREIBUNG DER DARGESTELLTEN METALLCARBAMATE

Bei der Darstellung wurden die Produkte nach dem Auswaschen bei Raumtemperatur bis zu niedrigem Partialdruck an Ammoniak abgepumpt (Pumpenvakuum  $< 1$  Torr). Aus der Analyse von Metall, Ammoniak und Kohlensäure ergaben sich Verbindungen der folgenden Zusammensetzung

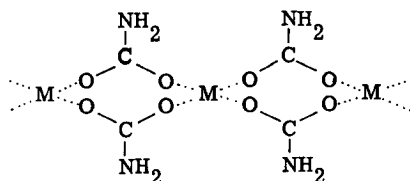


Es wurden keine tensimetrischen Abbaukurven des koordinierten Ammoniak aufgenommen, um die Gebiete definierter Metall : Ammoniak Verhältnisse zu ermitteln. Auch wurde die Reversibilität der Abgabe und Aufnahme von Ammoniak nicht untersucht. Das stöchiometrische, ammoniakfreie Metallcarbamate scheint nämlich bezüglich partiell zersetzten Carbamats instabil zu sein. Die Zersetzungsreaktionen, die schon wenig oberhalb Raumtemperatur beobachtet werden können, scheinen, wie die TGA/DTA-Untersuchungen nahelegen (vgl. Kap. 3.4.), mit der Abgabe von eingebautem Ammoniak gekoppelt zu sein. Bei Raumtemperatur kann Ammoniak nur sehr langsam entfernt werden und mögliche Folgeprozesse können deshalb nicht in nützlicher Frist untersucht werden.

Das Carbamation kann sich keinesfalls wie ein dreizähliger Ligand mit

nahezu gleichwertigen Ligandatomen verhalten (vgl. Kap. 1.2.). Sonst könnte mit zweiwertigen Metallen eine Sechserkoordination auftreten, wie sie etwa in wasserfreien Carbonaten  $MCO_3$  ( $M = Fe, Co, Ni$ )<sup>32)</sup> oder in Tricyanomethaniden  $M[C(CN)_3]_2$ <sup>33)</sup> verwirklicht ist. In den Carbonaten zeigt die Farbe eine Koordination über sechs Sauerstoff an, was bedeutet, dass jeder Sauerstoff als Ligandatom für zwei Koordinationszentren dient. Die nahezu stöchiometrischen Carbamate von Kupfer(II) und Nickel(II), die man durch Aufbewahren der ammoniakhaltigen Produkte im Vakuum über Schwefelsäure mit einem Ammoniakgehalt kleiner als  $0,5 NH_3/M$  erhält, zeigen eine blassblaue bzw. gelbgrüne Farbe, welche deutlich zeigt, dass der Sauerstoff des Carbamats Ligandatom sein muss. Es ist eine Sechserkoordination im Rahmen der stöchiometrischen Zusammensetzung  $Mcb_2$  jedoch ausgeschlossen, wenn jedes Sauerstoffatom nur einem Metallzentrum zugeordnet ist. Als mögliche räumliche Bauprinzipien für das Verhältnis  $M : O(\text{Ligand}) = 1 : 4$  sind zu diskutieren:

- $MO_{4/1}$
- zweizähniges Caramat in quadratisch planarer oder tetraedrischer Anordnung gibt isolierte Komplexe
  - Brückenbildung analog gewissen Acetaten und Formiaten<sup>34)</sup> führt zu Polynuklearen der Art



- $MO_{4/2}O_{2/1}$
- der Sauerstoff tritt partiell dikoordinierend auf. Die gleiche Struktur muss auch in wasserfreien Acetaten auftreten, wie z.B. in Nickelacetat  $NiAc_2$ , das die typische Farbe des  $NiO_6$ -Chromophoren besitzt und nur als Glas erhalten werden kann<sup>35)</sup>. Dieses Bauprinzip ist vergleichbar mit dem des wasserfreien Nickelacetylacetonat, in dem die Koordinationen  $NiO_{6/2}$  und  $NiO_{3/2}O_{3/1}$  im Verhältnis  $1 : 2$  auftreten<sup>36)</sup>.

- $MO_{8/2}$
- alle Sauerstoffatome sind dikoordinierend. Eine Achterkoordination mit Sauerstoff wurde im wasserfreien Kupfernitrat  $Cu(NO_3)_2$

gefunden, wobei die eine Hälfte der Nitrate zweizählig die andere dreizählig auftritt <sup>37)</sup>. Für das Carbamat kommt eine solche Struktur nicht in Frage, da es keine dreizählige Achse besitzt. Das Bauprinzip könnte dagegen in einer Anordnung nach Abb. 4 erfüllt werden

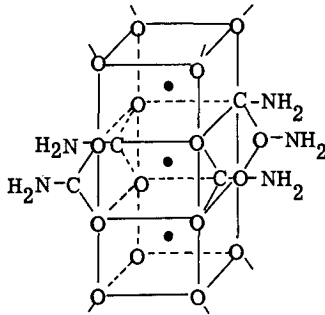


Abb. 4 Mögliche Struktur einer Achterkoordination im Kupfercarbammat

Diese Packung dürfte energetisch äusserst ungünstig sein.

Bei allen röntgenographisch untersuchten Acetaten und Formiaten zweiwertiger Metalle handelt es sich immer um Verbindungen, die noch koordiniertes Wasser enthalten, wie z. B.  $\text{CuAc}_2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{O}_2\text{CH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , und die Carboxylate verbinden darin immer zwei verschiedene Metallzentren. Auch bei den Carbamaten dürfte die ungünstige Koordinationszahl 4 und die mit höheren Koordinationszahlen verbundenen komplizierten Strukturen dazu führen, dass Ammoniak zur besseren koordinativen Absättigung eingebaut wird. So hält sogar Zink(II), dem unter den zweiwertigen Metallen am ehesten eine tetraedrische Sauerstoffumgebung zuzumuten wäre, eine stöchiometrische Menge Ammoniak fest ( $\text{ZnCb}_2\cdot 2\text{NH}_3$ ) und bildet so einen geordneten kristallinen Körper aus. Auch das erheblich grössere Calcium(II) bedarf noch eines Ammoniaks zur Bildung des kristallinen Carbamats  $\text{CaCb}_2\cdot \text{NH}_3$ . Schon Schnorf <sup>16)</sup> hat festgestellt, dass sein aus wässriger Lösung erhaltenes kristallines Produkt der Zusammensetzung  $\text{CaCO}_3(7,3\text{CaCb}_2\cdot \text{H}_2\text{O})$  noch ein Wasser enthält, das gegen Ammoniak ausgetauscht werden kann.

Obschon im Calciumcarbamat, infolge fehlender Ligandfeldeffekte das Anion weniger richtungsspezifisch gelagert werden könnte als in Uebergangsmetallverbindungen, nimmt das Ammoniak geregelte Positionen ein.

Für die Carbamate von Aluminium(III) und Gallium(III) wäre eine  $MO_6/1^-$  Struktur des ammoniakfreien Carbamats an sich möglich. Trotzdem konnten keine kristallinen Produkte erhalten werden.

Im folgenden seien noch die experimentellen Befunde zu jeder einzelnen Verbindung angegeben:

#### Calciumcarbamat:

Nach dem Pulverdiagramm sind Kristallite mit Abmessungen von  $10^{-2}$  bis  $10^{-4}$  cm vorhanden. Die Reorganisation des Gitters erfolgt beim Abpumpen offensichtlich unter rascher Anpassung an die sich ändernde Zusammensetzung.

#### Aluminiumcarbamat:

Im Pulverdiagramm treten diffuse Banden nach der Art von Flüssigkeitsinterferenzen auf. Es ist also nur eine Ordnung über sehr kleine Bezirke vorhanden. Möglicherweise ist dies eine Folge des überstürzten Fällungsprozesses aus der kalten Lösung oder der statistischen Einlagerung von Ammoniak in die Hohlräume einer prinzipiell kubischen Struktur.

#### Zinkcarbamat:

Die exakte Stöchiometrie stellt sich bei Raumtemperatur ein und das kristalline Produkt zeigt wie Calciumcarbamat scharfe Linien im Pulverdiagramm. Beim dynamischen Aufheizen (vgl. Kap. 3.4.) wird Ammoniak erst oberhalb  $100^\circ$  C merklich abgegeben, in einem Temperaturbereich also, in dem auch das Zinkacetat  $ZnAc_2 \cdot 2H_2O$  entwässert wird.

#### Nickelcarbamat:

Die bekannten, relativ langsamen Ligandaustauschreaktionen äussern sich schon beim Abpumpen des Primärprodukts  $Ni(NH_3)_6cb_2$ . Dieses zeigt in seinem Reflexionsspektrum eindeutig die chromophore Gruppe  $NiN_6$ : Maxima  $355 \mu$ ,  $570 \mu$  ( $Ni(NH_3)_6^{2+}aq.$   $354 \mu$ ,  $571 \mu$ ). Mit abnehmendem Ammoniakgehalt verschieben sich die Maxima gegen grössere Wellenlängen, was beweist, dass das Carbamat über den Sauerstoff koordiniert. Es wurden die folgenden Spektren gemessen:

Nicb <sub>2</sub> 6NH <sub>3</sub>	355 mμ	570 mμ	NiN <sub>6</sub>
Nicb <sub>2</sub> 2,9NH <sub>3</sub>	382 mμ	613 mμ	NiO <sub>3</sub> N <sub>3</sub> bis NiO <sub>4</sub> N <sub>2</sub>
Nicb <sub>2</sub> 1,7NH <sub>3</sub>	402 mμ	675 mμ	NiO <sub>5</sub> N

Beim Abpumpen wird das Ammoniak nicht homogen aus dem staubfeinen Produkt entfernt. Man erkennt von blossen Auge eine Inhomogenität der Tönung nach blau bzw. grün.

Das Pulverdiagramm zeigt keinerlei Interferenzen, das Produkt ist röntgenamorph.

Kupfercarbamate:

Das in flüssigem Ammoniak anfallende suspendierte Produkt ist satt blau und zeigt bei einem Ammoniakdruck von etwa einer Atmosphäre violette Farbe, die sich beim Abpumpen gegen zunehmend blasser blau ändert. In Suspension hat man also Pentamminkupfer(II)-carbamate Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>cb<sub>2</sub> (Pentamineffekt), dann Tetramminkupfer(II)-carbamate Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>cb<sub>2</sub>, welches auch von Bernard <sup>1)</sup> beschrieben wird, und bei Raumtemperatur lässt sich das 1 : 3 Addukt in einwandfrei kristalliner Form fassen. Das Reflexionsspektrum zeigt eine durchschnittliche Koordination CuN<sub>3</sub>O bzw. CuN<sub>3</sub>O<sub>1+2</sub> durch das Maximum bei 600 mμ. (Cu(den)aq. : 614 mμ, Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>aq. : 590 mμ).

Uranylcarbamate:

Die Pulveraufnahme zeigt nur geringe Anteile an kristallinen Bezirken. Die Einheit UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> bleibt gestreckt, wie der Vergleich des Reflexionsspektrums mit dem des Aquoions beweist (Fig. 2). Die Carbamate liegen somit äquatorial.

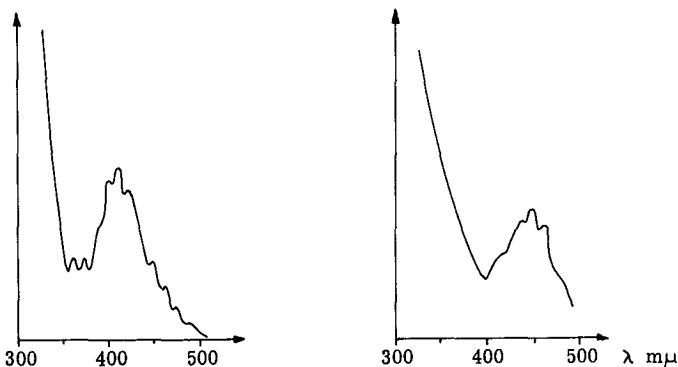
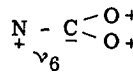
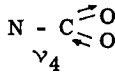
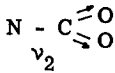
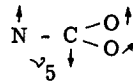
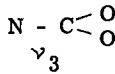
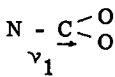


Fig. 2 Lösungsspektrum von UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> aq. nach <sup>51)</sup> (links) Reflexionsspektrum von UO<sub>2</sub>cb<sub>2</sub> (rechts)

Beim dynamischen Aufheizen (vgl. Kap. 3.4.) findet man keine von Folgereaktionen trennbare TGA-Stufen oder DTA-Peaks. Ammoniak kann also nicht ohne Einbuße an Stabilität entfernt werden, und eine  $\text{UO}_2(\text{O})_{4/1}$ -Struktur scheint ungünstig zu sein.

## 2.5. IR-SPEKTREN VON METALLCARBAMATEN

Es wurden die IR-Spektren der Metallcarbamate als Emulsionen in Nujol aufgenommen. Die gefundenen Maxima sind in Tab. 4 tabelliert. Für die Zuordnung der Banden wurden für das Carbamat mit einer Symmetrie  $C_{2v}$  die folgenden Frequenzbezeichnungen nach Nakamoto <sup>38)</sup> gewählt:



Durch den Vergleich der Absorptionsfrequenzen von koordiniertem Ammoniak und koordiniertem Carbonat konnten die Frequenzen des Carbamats weitgehend zugeordnet werden. Die Resultate sind ebenfalls in Tab. 4 zusammengestellt. Darin sind die unterstrichenen Werte dem Carbamat zuzuordnen.

Tabelle 4 IR-Absorptionsfrequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  von Carbamaten in Nujol

Cacb <sub>2</sub>	Alcb <sub>3</sub>	Zncb <sub>2</sub>	Gacb <sub>3</sub>	Nicb <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub> cb <sub>2</sub>	Zuordnung zu			
						NH <sub>3</sub> <sup>*</sup>	NH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>**</sup>		
3430	3460	3400	3440	-	3480	ν(NH <sub>3</sub> )			
3385	3350	3335	3300	3320	3340				
3300									
<u>3200</u>	<u>3200</u>	<u>3200</u>	<u>3180</u>	<u>3160</u>	<u>3200</u>		ν(NH <sub>2</sub> -)		
		<u>3140</u>							
		1660	1660						
1618	1610	1612	-	1645	1625	δ <sub>d</sub> (NH <sub>3</sub> )			
<u>1564</u>	<u>1550</u>	<u>1580</u>	<u>1540</u>	<u>1580</u>	<u>1520</u>			ν <sub>1</sub>	
1545									
	1280	1270	1285	1276		δ <sub>s</sub> (NH <sub>3</sub> )			
				1245					
				1200					
<u>1153</u>	<u>1100</u>	<u>1115</u>	<u>1104</u>	<u>1145</u>	<u>1180</u>		ρ <sub>r</sub> (NH <sub>2</sub> -)		
				<u>1100</u>					
<u>1075</u>	<u>1040</u>	<u>1037</u>	<u>1040</u>	<u>1040</u>	<u>1045</u>		ν <sub>2</sub>		
	965		990	970					
828				830	845				
<u>815</u>	<u>812</u>	<u>820</u>	<u>810</u>	<u>810</u>		}	{ ν <sub>6</sub>		
<u>700</u>	<u>715</u>	<u>710</u>	<u>750</u>	<u>700</u>	<u>720</u>			}	{ ν <sub>5</sub>
					705				
		690	673	655		δ <sub>r</sub> (NH <sub>3</sub> )			

\* Die Zuordnung erfolgte nach den von Nakamoto <sup>38)</sup> für koordiniertes Ammoniak tabellierten Werten, bei denen die Bezeichnung beibehalten wurde.

\*\* Die Zuordnung erfolgte nach den von Nakamoto tabellierten Werten für mono- und bidentat koordiniertes Carbonat in Kobalt(III)-komplexen. Die Frequenzbezeichnungen erfolgten nach den auf Seite 30 angeführten Zuordnungen.

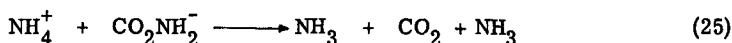
### 3. DIE THERMISCHE ZERSETZUNG VON METALLCARBAMATEN

#### 3.1. REAKTIONSMOEGlichkeiten DER METALLCARBAMATE IM FESTEN ZUSTAND

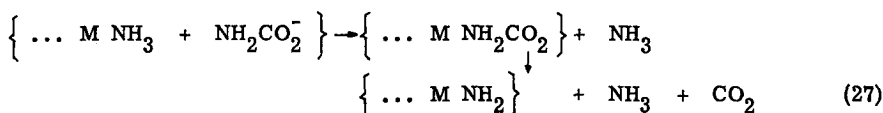
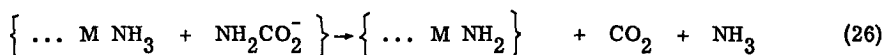
Bei Versuchen zum Abbau des koordinierten Ammoniaks aus Metallcarbamaten im Temperaturbereich zwischen 20<sup>o</sup> und 100<sup>o</sup> C zeigte es sich, wie vorgehend bereits erwähnt, dass die ammoniakärmeren Verbindungen Folgereaktionen eingehen. Diese werden vom Metall ganz entscheidend beeinflusst und können unterteilt werden in koordinative Aenderungen und Redoxprozesse.

##### a) Koordinative Aenderungen:

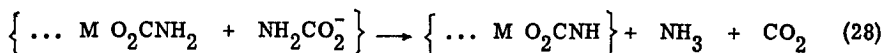
Die Sublimation des Ammoniumcarbamats erfolgt durch eine Protonenübertragung vom Kation auf das Anion nach Reaktionsgleichung (25).



Vergleichbar mit dem NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ist das M(NH<sub>3</sub>)<sup>n+</sup> und es könnten somit die nicht unterscheidbaren Prozesse (26) und (27) auftreten



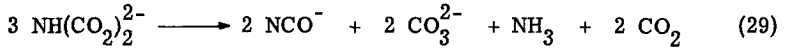
Da wir Beweise für die Sauerstoffkoordination des Carbamats haben, dürften die Reaktionen (26) und (27) von geringer Bedeutung sein. Hingegen ist die Möglichkeit (28) zu berücksichtigen, die infolge der durch die Koordination bewirkten Azidifizierung der Protonen am Stickstoff auftritt.



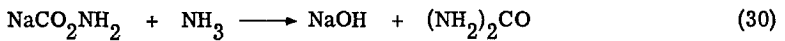
Abe und Takahashi <sup>26)</sup> stellten die Reaktion (28) beim Natriumcarbamate fest, wobei jedoch das entstehende Kohlendioxid am Iminocarbamat NHCO<sub>2</sub><sup>2-</sup> zum Imino-



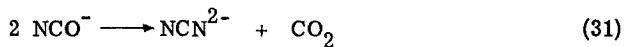
dicarbamat  $\text{NH}(\text{CO}_2)_2^{2-}$  gebunden wird. Dieses kann seinerseits nach Gleichung (29) weiterzerfallen



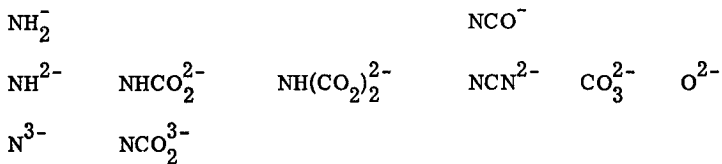
Da alle Protonen mit Ammoniak verschwinden, stellt sich auch die Frage, ob die Zwischenstufe des Nitridocarbonats  $\text{NCO}_2^{3-}$  und sein Zerfallsprodukt Nitrid  $\text{N}^{3-}$  auftreten könne. Die Bildung von Harnstoff aus Natriumcarbamat (30)



hat sich beim Erhitzen im flüssigen Ammoniak bis  $200^\circ \text{C}$  als nicht durchführbar erwiesen <sup>25)</sup>. In den dynamischen Abbauxperimenten ist deshalb kein Harnstoff zu erwarten, weil sich dieser beim Erhitzen wieder ins Gleichgewicht mit Ammoniumcyanat setzt, wobei die basischen Bestandteile des Reaktionsgemisches, wie z.B. Carbamat oder Carbonat, für die Freisetzung von Ammoniak unter Anreicherung von Cyanat sorgen würden. Dieses kann, wie Schnorf <sup>16)</sup> zeigte, nach Gleichung (31) Cyanamid liefern



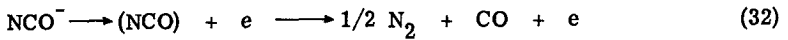
Bei ausschliesslich koordinativen Aenderungen sind demnach folgende anionische Produkte zu erwarten



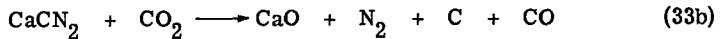
Da bei allen diesen Prozessen flüchtige Produkte zu erwarten sind, muss bei endothermer Reaktion ein positiver Entropiebeitrag auftreten.

b) Redoxprozesse:

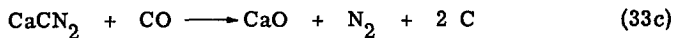
Bei allen stickstoffhaltigen Partikeln muss bei höheren Temperaturen und reduzierbarem Metallion mit einer Oxydation von N(-III) zu N(0) gerechnet werden. Partner solcher Redoxprozesse sind N(-III), C(+IV) und M(+II, +III). Für Cyanat und Cyanamid sind die folgenden Reaktionen denkbar



Am schwierigsten dürfte Reaktion (34) zu verwirklichen sein. Sie setzt ein schlecht reduzierbares Metallion wie z.B. Al(+III) voraus. Der Redoxprozess (33) ist für Calciumcyanamid von Franck und Meppen<sup>39)</sup> untersucht worden. Als Oxydationsmittel kann C(+IV) in CO<sub>2</sub> dienen (33b),



wenn das O(-II) durch die Gitterenergie des gebildeten Metalloxides stabilisiert ist. Es genügt jedoch bereits das C(+II) in CO, um das Cyanamid zu oxydieren (33c)



### 3.2. DIE THERMOWAAGE

Informationen über die im vorangehenden Kapitel angeführten Reaktionsmöglichkeiten erhält man am vollständigsten durch eine Kombination der folgenden Untersuchungsmethoden:

- a) Erwärmen der Probe bei kontrollierter Aufheizgeschwindigkeit unter kontinuierlicher Registrierung des Substanzgewichtes (= thermogravimetrische Analyse = TGA).
- b) Gleichzeitige Erfassung von Enthalpieänderungen über die kontinuierlich registrierte Temperaturdifferenz zwischen der Substanz und einer Inertprobe (= Differential-Thermo-Analyse = DTA).

- c) Gaschromatographische Trennung und Bestimmung der abgegebenen Gasprodukte in wählbaren Intervallen.
- d) Röntgenographische Pulveruntersuchungen im ganzen Temperaturbereich.

Die analytische Methode c) stand uns für unsere Untersuchungen nicht zur Verfügung, was eine gewisse Beschränkung der Präzision in der Auswertung der TGA- und DTA-Versuche bewirkt. Ausserdem wurde von der Möglichkeit d) nur gelegentlich Gebrauch gemacht. Mit TGA- und DTA-Untersuchungen allein sind aber folgende Phänomene zu erfassen:

- mit Enthalpieänderungen verknüpfte Gitterumwandlungen ohne Gewichtsverlust.
- mit oder ohne Enthalpieänderungen verbundene Festkörperreaktionen unter Entwicklung flüchtiger Produkte.
- zusammen mit Rückstandsanalysen die Ermittlung tatsächlicher oder wahrscheinlicher Bruttoreaktionen.

Für unsere TGA- und DTA-Untersuchungen stand uns eine Thermowaage der Firma METTLER <sup>40)</sup> zur Verfügung. Es handelt sich dabei um ein automatisches Null-typ-instrument mit elektromagnetischer Dämpfung. Das Aufbauprinzip ist in Abb. 4 dargestellt. Die Waage, eine Substitutionswaage, erlaubt durch

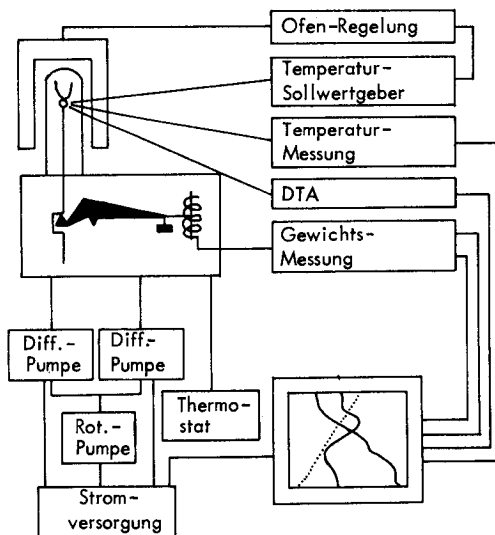


Abb. 5 Blockschema der METTLER-Thermowaage

Schaltgewichte und elektrischen Tarausgleich ein Arbeiten mit Gewichten bis zu 16 g. Für die Reproduzierbarkeit der Wägungen werden  $\pm 0,05$  mg im kleineren Wägebereich von 100 mg und  $\pm 0,5$  mg im grösseren Bereich von 1000 mg gewährleistet. Die ganze Thermowaage kann mit Gasen durchspült oder mit Hilfe einer Hochvakuumanlage auf ein Vakuum von  $8 \cdot 10^{-6}$  Torr evakuiert werden. Die beiden Oefen, ein Nieder- und ein Hochtemperaturofen, erlauben das Arbeiten bis zu  $1050^{\circ}$  resp.  $1600^{\circ}$  C. Sie lassen sich mit 10 verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten zwischen 0,5 und  $25^{\circ}$  C/Min. linear aufheizen. Für die Genauigkeit der linearen Temperaturführung werden  $\pm 0,5^{\circ}$  C angegeben. Bei jeder beliebigen Temperatur innerhalb des Ofenbereichs kann isotherm gearbeitet werden. Für TGA-Untersuchungen steht ein Tiegelträger aus Aluminiumoxid, der mit einem Pt-PtRh10%-Thermoelement zur Temperaturmessung versehen ist, zur Verfügung. Für DTA-Messungen wird ein Tiegelträger verwendet, wie er in Abb. 6 angegeben wird. Die Tiegel, welche auf die Tiegelträger aufgesteckt werden, bestehen aus Platin oder Aluminiumoxid. Sie besitzen ein Volumen von 1 - 3 ccm.

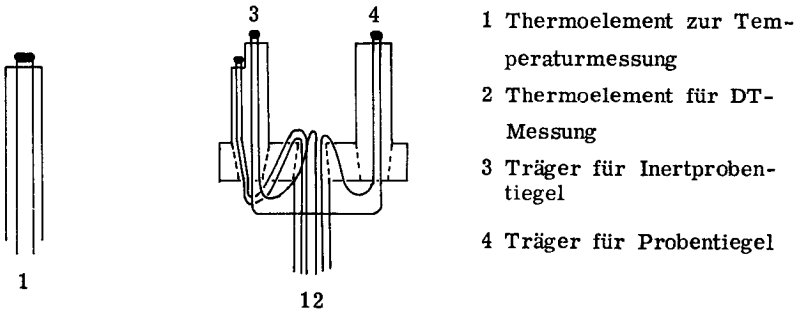
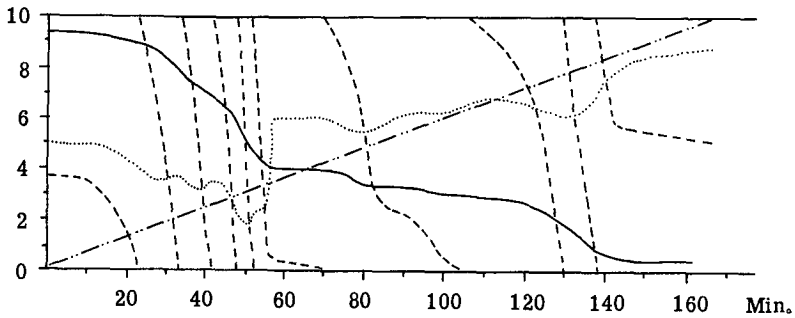


Abb. 6 Tiegelträger für TGA- (links) und DTA-Messungen (rechts)

Als Beispiel einer thermogravimetrischen Kurve, wie die Thermowaage sie liefert, sei die Zersetzungskurve des Calciumcarbamats angegeben (Fig. 3).



**Fig. 3** Zersetzungskurve von  $\text{CaC}_2\text{NH}_3$  im  $\text{N}_2$ -Strom.  
 Einwaage: 134,2 mg. Vergleichsprobe: 102,2 mg  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
 Aufheizgeschwindigkeit:  $6^\circ \text{C}/\text{Min.}$

—	TGA 1	0 = 0 mg	10 = 100 mg
- - -	TGA 2	0 = 0 mg	10 = 10 mg
.....	DTA		
- · - · -	Temp.	0 = $0^\circ \text{C}$	10 = $1000^\circ \text{C}$

Die TG-Kurve TGA 1 ist eine Gewichtskurve, bei der die Gesamtpapierbreite einem Wägebereich von 100 mg entspricht. Die TG-Kurve TGA 2 ist eine zehnfach gespreizte Gewichtskurve, in der die Gesamtpapierbreite also 10 mg entspricht.

Die Gewichtsmessung bei der Aufnahme von TG-Kurven wird natürlich verfälscht durch die Änderung der Auftriebsverhältnisse beim Arbeiten in strömenden Gasen <sup>41)</sup>. Beispiele solcher Gewichtsänderungen, wie wir sie in unseren Versuchen feststellen, sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Darin wird das bei hoher Temperatur gemessene Gewicht verglichen mit dem bei Zimmertemperatur gemessenen. Beide Messungen wurden im gleichen Gasstrom durchgeführt. Die Abweichungen betragen im allgemeinen weniger als 1 %, liegen also in der Größenordnung der Fehler, die man bei der Analyse dieser Substanzen erwarten muss.

Für eine quantitative Auswertung der DT-Kurven wären an sich die apparativen Voraussetzungen (konstanter Temperaturgradient, empfindliche Temperaturdifferenzmessung) genügend gut erfüllt. Dass aus unseren Messungen nur eine qualitative Aussage erreicht werden kann, rührt von substanzabhängigen Faktoren

Tabelle 5 Abweichungen der Gewichtsmessung in strömenden Gasen

Temp. T °C	Substanz	Gasstrom	Gewicht bei T °C	Gewicht bei Z. T.	Abweichung in %
1050	$\text{Cacb}_2\text{NH}_3$	$\text{N}_2$	45,5	45,8	0,7
800	"	"	93,9	95,9	2,1
470	"	"	32,3	32,2	0,3
125	$\text{Zncb}_2\text{2NH}_3$	"	360,0	359,0	0,3
950	$\text{Cacb}_2\text{NH}_3$	$\text{O}_2$	42,6	42,9	0,7
280	"	"	256,7	257,1	0,16
180	"	"	342,5	342,3	0,06

her. In Fig. 4 sieht man, dass alle DT-Kurven eine Drift der Basislinie aufweisen. Diese Drift rührt von Aenderungen der Wärmeleitfähigkeitsverhältnisse in der Probe her und verunmöglicht eine quantitative Auswertung der Enthalpieänderungen, die im Prinzip über die Bestimmung der Flächen unter den Kurven erreicht werden könnte, wenn geeignete Eichsubstanzen zur Verfügung stehen. Zusätzlich dazu zeigen die DT-Kurven gegen höhere Temperaturen hin eine deutliche Verbreiterung der Peaks, die auf eine Schrumpfung der Probe und damit verbunden eine schlechtere Wärmeübertragung zurückzuführen ist.

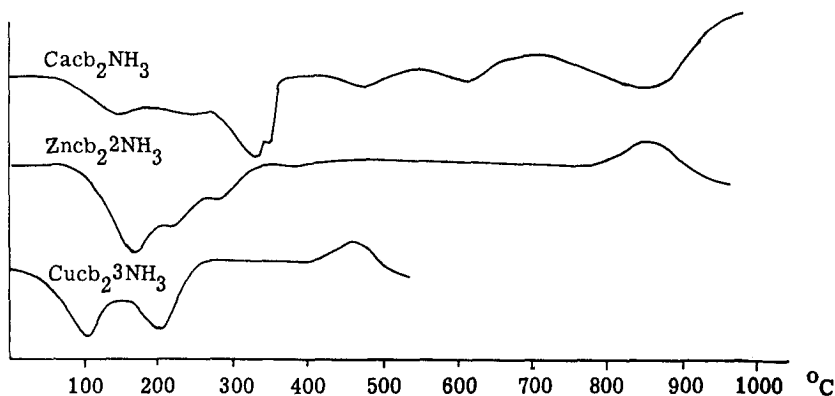


Fig. 4 DT-Kurven bei der Zersetzung von  $\text{Cacb}_2$ ,  $\text{Zncb}_2$  und  $\text{Cucb}_2$

### 3.3. DURCHFUEHRUNG DER UNTERSUCHUNGEN AUF DER THERMOWAAGE

Bei der Untersuchung der Pyrolyse eines Metallcarbamates wurde allgemein zuerst eine Uebersichtskurve (TG- + DT-Kurve) aufgenommen. Aus dieser wurden dann diejenigen Temperaturgebiete ausgewählt, die für die Existenz einer stabilen Abbaustufe sprachen. Nun wurden mit grösseren Einwaagen bei den entsprechenden Temperaturen isotherme TG-Kurven gefahren, aus den Abgasen durch Auffangen in Schwefelsäure das Ammoniak bestimmt, die Produkte analysiert und Proben für Röntgenaufnahmen und Spektren abgezweigt.

Die Durchführung eines einzelnen Pyrolyseexperimentes erfolgte folgendermassen:

Auf einer Analysenwaage wurde eine Probe der zu untersuchenden Substanz in einem Thermowaageiegel eingewogen. Für DT-Aufnahmen wurde die Inertprobe, geglühtes Aluminiumoxid, ebenfalls auf der Analysenwaage eingewogen. Die Tiegel wurden im austretenden Gasstrom in die Waage eingesetzt, nachdem diese zur Entfernung von Fremdgasen evakuiert und mehrmals mit dem Inertgas gespült worden war. Nun wurde der Ofen aufgesetzt, die Reaktionsbedingungen vorgewählt und die Heizung gestartet. Während des Versuchs wurden die Abgase zur Bestimmung des abgespaltenen Ammoniaks bei  $-70^{\circ}\text{C}$  durch eine alkoholische Schwefelsäurelösung bekannter Konzentration geleitet, die nach dem Versuch zurücktitriert wurde. Sobald die gewünschte Ofentemperatur erreicht war, wurde bis zur Gewichtskonstanz isotherm gefahren und dann die Heizung abgestellt. Nach dem Erkalten des Ofens wurde die Probe nochmals in ihrem Gewicht registriert, im Gasstrom aus der Waage genommen, auf der Analysenwaage nochmals gewogen und dann der weiteren Untersuchung zugeführt.

Die Einwaagen für DT-Aufnahmen betragen im allgemeinen zwischen 100 und 200 mg sowohl für die Probe als auch für die Inertprobe. Für TG-Untersuchungen wurde mit Einwaagen bis zu 700 mg gearbeitet.

Für die meisten Versuche wurden Platintiegel verwendet, in einigen Fällen auch Aluminiumoxidtiegel.

Die Aufheizgeschwindigkeit betrug in den meisten Untersuchungen  $6^{\circ}\text{C}/\text{Min.}$  in einigen wenigen Fällen wurde mit  $4^{\circ}\text{C}/\text{Min.}$  aufgeheizt (Zersetzung von Calciumcarbamat im Ammoniakstrom).

Alle Produkte wurden zuerst im Stickstoffstrom der Pyrolyse unterzogen. Der Stickstoff wurde durch ein System von Reinigungskolonnen, gefüllt mit Sili-

kagel, BTS-Katalysator, Kaliumhydroxid und Phosphorpentoxid absolut sauerstoff- und wasserfrei erhalten und mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 5,3 l/Std. durch die Thermowaage geleitet. Es wurden auch alle Produkte im Wasserstoffstrom untersucht. Die Zersetzung von Calciumcarbammat wurde zusätzlich dazu im Sauerstoff- und im Ammoniakstrom aufgenommen. Die Reinigung dieser Gase erfolgte in analoger Weise. Die Strömungsgeschwindigkeiten betragen für den Wasserstoff 11,4 l/Std., für das Ammoniak 8,5 l/Std. und für den Sauerstoff 4,2 l/Std.

Für die Auswertung der Kurven lässt sich einerseits aus der Einwaage, dem bekannten Formelgewicht der Ausgangssubstanz und dem von der Thermowaage registrierten Gewichtsverlust zu jedem Punkt der TG-Kurve das Bruttoformelgewicht berechnen. Andererseits kann aus der Einwaage, dem bekannten Formelgewicht des Edukts und der auf einer separaten Analysenwaage gemessenen Auswaage das Bruttoformelgewicht am Ende der Reaktion bestimmt werden. Die so berechneten Formelgewichte stimmen sehr gut überein, die Abweichungen betragen im allgemeinen weniger als 1 %.

Die Analyse der Abbauprodukte, die gut gelöst werden konnten, wurden nach den auf Seite 73 beschriebenen Methoden durchgeführt. Es wurde das Metall, der Stickstoff und das Kohlendioxid bestimmt. Alle schwerlöslichen Produkte, wie die anfallenden Oxide und Nitride, wurden im Eidg. Institut für Reaktorforschung, Würenlingen, analysiert. Dabei wurde Kohlenstoff durch Verbrennung, Stickstoff und Sauerstoff im Exhalographen durch Kombination von Volumenmessung, Wärmeleitfähigkeitsbestimmung und IR-Spektroskopie bestimmt. Die Röntgenspektren wurden in der EMPA, Dübendorf, aufgenommen und ausgewertet.

### 3.4. RESULTATE DER ABBAUSTUDIEN

Im folgenden sind die Abbaukurven der Metallcarbamate aufgezeichnet. Jede dieser Kurven ist eine Kombination verschiedener DTA- und TGA-Messungen. Bei den TGA-Kurven wurde das Formelgewicht als Funktion der Temperatur aufgetragen. Da alle Kurven, mit Ausnahme der Zersetzung von Calciumcarbammat im Ammoniakstrom, mit einer linearen Aufheizgeschwindigkeit von 6° C/Min. aufgenommen wurden, stellt die Temperaturskala auch zugleich eine Zeitskala dar. Die abgebildeten DTA-Kurven sind idealisiert. Die substanzabhängige Drift der



abgeschätzten Basislinie kommt nicht zum Ausdruck, weil diese zur Horizontalen transformiert wurde. Die Peaks lassen nur eine qualitative Aussage zu. Die Flächen unter den Peaks dürfen nicht als Mass für die Wärmetönung miteinander verglichen werden.

Die Analysenresultate der Substanzen, die in der Nähe von mehr oder weniger ausgeprägten Plateaus der Uebersichtskurve isotherm ausgefahren werden konnten, sind bei den zugehörigen Uebersichtskurven tabelliert. Dabei bedeuten:

- T: Temperatur, die den Beginn einer Stufe in der Abbaukurve oder den Gewichtswert in der TGA-Kurve festlegt, bei dem eine Probe zur Analyse entnommen wurde. Die Temperatur, die man bei isothermer Versuchsführung benötigte, um den gleichen Gewichtswert zu erreichen, ist im Text angeführt.
- FG 1: Formelgewicht berechnet aus den Daten der Thermowaage.
- FG 2: Formelgewicht bestimmt aus der Metallanalyse.
- FG 3: Formelgewicht nach der angegebenen und diskutierten Substanzformel
- Abgabe  $\text{NH}_3/\text{M}$ : Anzahl Ammoniak, die pro Metall abgegeben wurden und durch Auffangen in Schwefelsäure bestimmt werden konnten. Meist sehr ungenau, da das Ausspülen des Ammoniaks aus der Apparatur, die ein sehr grosses Volumen aufweist, nur sehr langsam geht, und weil sich bei höheren Temperaturen das Ammoniak bereits wesentlich zu zersetzen beginnt.
- Analyse: die mit (E) bezeichneten Analysen wurden im Institut für Reaktorforschung, Würenlingen, durchgeführt. Alle anderen Analysenresultate wurden nach den auf S. 73 beschriebenen Methoden gewonnen.

Calciumcarbammat  $\text{Ca}(\text{CO}_2\text{NH}_2)_2\text{NH}_3$  FG = 177

#### 1. Zersetzung im Stickstoffstrom:

Die Uebersichtskurve Fig. 5 ist in allen Teilen reproduzierbar. Dies wurde in 12 Thermogrammen bei isothermem Ausfahren im Bereich von  $200^\circ$  bis  $1000^\circ\text{C}$  geprüft.

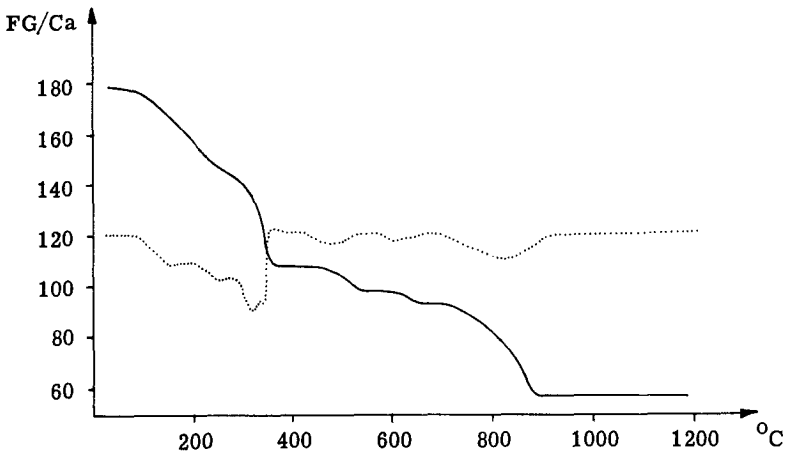


Fig. 5 Zersetzungskurve von  $\text{CaCb}_2\text{NH}_3$  im  $\text{N}_2$ -Strom

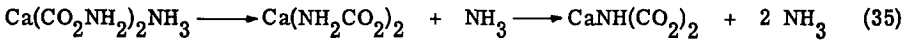
Tabelle 6 Analysenergebnisse der Zersetzung von  $\text{CaCb}_2\text{NH}_3$  im  $\text{N}_2$ -Strom

T °C	FG 1	FG 2	Analyse		Abgabe $\text{NH}_3/\text{Ca}$	Formel d. Verb.	FG 3
			N/Ca	C/Ca			
270	144,7	146	1,0	2,0	1,5	$\text{CaNH}(\text{CO}_2)_2$	143,1
390	105,3	106	0,33	1,14	2,3	$\text{Ca}(\text{CNO})_{1/3}(\text{CO}_3)_{5/6}$	104,1
530	97,8	99	0	0,8	2,3	$\text{Ca}(\text{CN}_2)_{1/6}(\text{CO}_3)_{5/6}$	96,8
640	90,1	90	* (E)	* (E)	2,3	*	*
1000	56,2	57	-	0,03(E)	2,3	$\text{CaO}+0,03\text{C}^{**}$	56,5

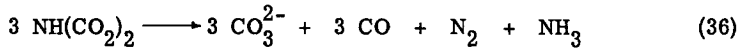
\* Die Analyse dieses schwach grauen Produkts zeigt so starke Streuungen, dass sie nicht ausgewertet werden konnte.

\*\*  $\text{CaO}$  wurde durch eine Röntgenaufnahme bestätigt. Linien von geringen Verunreinigungen konnten nicht zugeordnet werden.

Die endothermen DTA-Maxima fallen alle, mit einer Ausnahme bei 250° C, mit Gebieten grosser Gewichtsabnahme pro Zeiteinheit zusammen. Der Zerfall des Calciumcarbamats beginnt bei ca. 80° C unter Ammoniakabspaltung. Davon kann die Bildung des Iminodicarbamats nach (35),

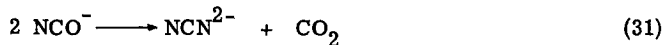


das bei 200° C isotherm ausgefahren werden kann, nicht getrennt werden. Das Existenzgebiet des Iminodicarbamats ist klein. Es zerfällt bei 300° bis 350° C rasch. Die dabei entstehende, bis nahezu 450° C stabile Phase entspricht einem Cyanat-Carbonat-Gemisch. Dieses besitzt jedoch nicht ein ideales Verhältnis von  $\text{CNO}^- : \text{CO}_3^{2-} = 1 : 1$ , wie man es nach Gleichung (29) (vgl. S. 33) erwarten würde, ist also nicht durch rein koordinative Aenderungen entstanden. Man müsste versuchen, in dieser Zersetzung den Redoxprozess (36)



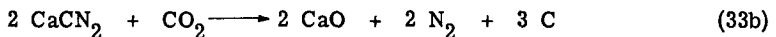
der bei der Zersetzung (35) als Nebenreaktion auftreten muss, gasanalytisch nachzuweisen.

Die Abbaustufe bei 530° C, die isotherm schon bei 470° C erreicht werden kann, ist durch die Umwandlung des Cyanats zum Cyanamid bedingt



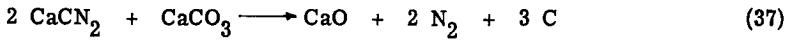
Bei der Analyse dieses Produkts kann der Stickstoff durch eine saure Hydrolyse (100° C, 10 Min.) nicht erfasst werden und auch der Kohlenstoff lässt sich nur vom Carbonat bestimmen.

Oberhalb 550° C setzt dann der Zerfall des Cyanamids ein, eine Reaktion, von der Franck <sup>39)</sup> gezeigt hat, dass sie oberhalb 500° C nach Gleichung (33b) (vgl. S. 34)



auftreten kann. Tatsächlich sind die bei 640° C gefassten Produkte grau, und die

Zersetzung des Cyanamids dürfte in unserem Falle nach der zu (33b) analogen Reaktion (37) verlaufen



Um  $700^\circ \text{C}$  setzt dann unter Kohlendioxidabspaltung der Zerfall des Carbonats ein. Nach dem bekannten Redoxprozess (38)



wird dabei der elementare Kohlenstoff oxydiert und man erhält ein rein weisses, kristallines Calciumoxid als Endprodukt.

## 2. Zersetzung im Ammoniakstrom:

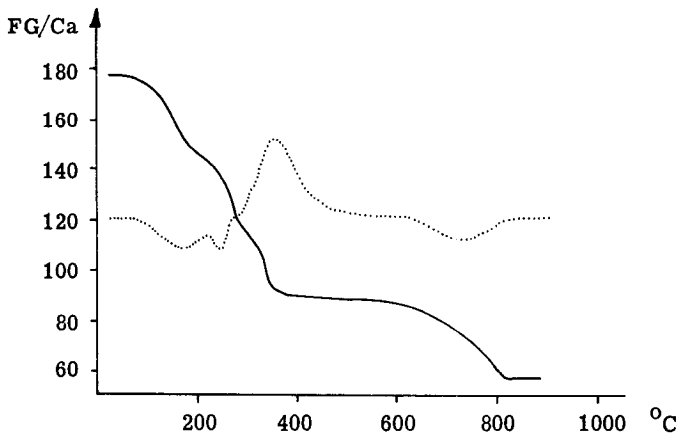
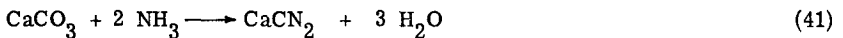
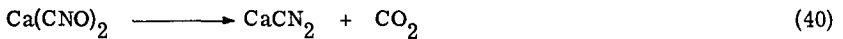
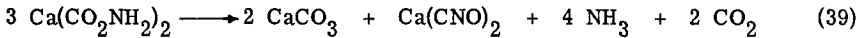


Fig. 6 Zersetzungskurve von  $\text{CaC}_2\text{NH}_3$  im  $\text{NH}_3$ -Strom

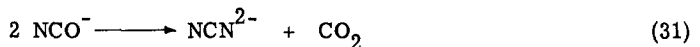
Tabelle 7 Resultate zur Zersetzung im NH<sub>3</sub>-Strom

T °C	FG 1	Formel d. Verb.	FG 3
210	144	CaNH(CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	143,1
350	93	Ca <sup>(CN<sub>2</sub>)<sub>1/3</sub></sup> <sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2/3</sub></sub>	93,3
820	56,2	CaO	56,1

Durch Erhitzen von Calciumcarbammat kann das technisch wichtige Calciumcyanamid nach den Reaktionsgleichungen (39), (40) und (41) gewonnen werden <sup>42)</sup> 43)16)

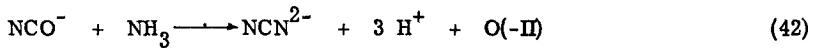


Nach Fig. 6 verläuft der Abbau bis zum Stadium des fassbaren Iminodicarbamats bei 210<sup>0</sup> C analog der Zersetzung im Stickstoffstrom. Danach greift das Ammoniak in die Reaktion ein, indem der endotherme Zerfall des Iminodicarbamats zu Cyanat und Carbonat durch eine exotherme Bildung von Cyanamid überlagert ist. Bei 350<sup>0</sup> C erreicht die TGA-Kurve eine Stufe, bei der das gefundene Formelgewicht von 93 etwa einem 1 : 2 Gemisch von Calciumcyanamid (FG = 80) und Calciumcarbonat (FG = 100) entsprechen dürfte. Dieses Gemisch scheint nun nicht allein durch die Reaktion (31)



erreicht zu werden, da diese erst bei 500<sup>0</sup> C im inerten Stickstoff auftritt, sondern es dürfte eine nukleophile Reaktion von Ammoniak mit dem Cyanat schon bei Temperaturen eintreten, bei denen sich das Iminodicarbamat noch nicht voll-

ständig ins Cyanat-Carbonat-Gemisch umgewandelt hat. Dessen Formelgewicht wäre nämlich nach Gleichung (39) 108, während beim Uebergang vom endothermen in den exothermen Reaktionsverlauf bei ca. 260° C ein Formelgewicht von 115 - 120 vorliegt. Beim Beginn der exothermen Bildung von Cyanamid sind also die Partikel  $\text{NH}(\text{CO}_2)_2^{2-}$ ,  $\text{NCO}^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  in einem Verhältnis von ungefähr 0,3 : 0,5 : 0,5 vorhanden, wobei im weiteren Verlauf der Zersetzung oberhalb 260° C das Cyanat und das Carbonat dauernd nachgeliefert werden. Dieser nukleophile Angriff des Ammoniakstickstoffs auf den Kohlenstoff des Cyanats nach Gleichung (42)



kann dann eine Reihe von Protonenübertragungen einleiten. Diese Folge im einzelnen zu erfassen, dürfte ausserordentlich schwierig sein.

Die Abnahme des Formelgewichts von 93 bei 350° C bis zu 88 bei 550° C ist bedingt durch eine weitere Azotierung des Carbonats zu Cyanamid, wie sie auch von Schnorf <sup>16)</sup> angegeben wird. Oberhalb 550° C zerfallen dann das Cyanamid und das Carbonat gleich wie im Stickstoffstrom und bei 820° C erhält man ein reines Calciumoxid.

### 3. Zersetzung im Wasserstoffstrom:

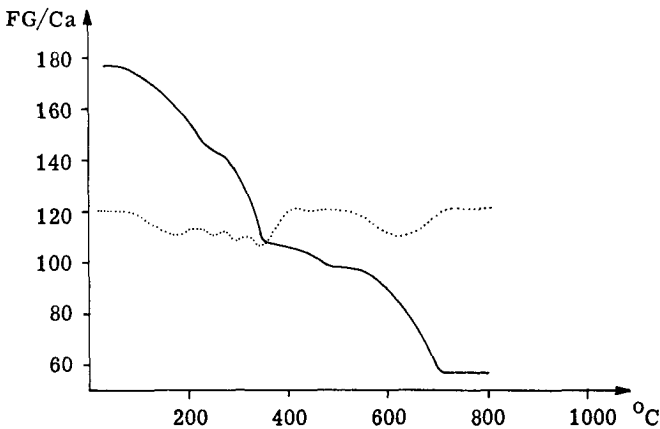


Fig. 7 Zersetzungskurve von  $\text{CaC}_2\text{NH}_3$  im  $\text{H}_2$ -Strom

Tabelle 8 Resultate der Zersetzung im H<sub>2</sub>-Strom

T °C	FG 1	Abgabe NH <sub>3</sub> /Ca	Formel d. Verb.	FG 3
700	56,4	2,77	CaO	56,1

Beim Vergleich von Fig. 7 mit Fig. 5 zeigt sich eine Uebereinstimmung des Zerfalls bis 350° C, wobei die entsprechenden Stufen im Wasserstoffstrom bei ungefähr 30° bis 40° tieferer Temperatur erreicht werden. Auch die Cyanamidbildung setzt früher ein. Sie beginnt bei 420° C und ist ungefähr bei 480° C abgeschlossen (im Stickstoff bei 540° C). Dann aber greift Wasserstoff deutlich in die Reaktionen ein, indem die Carbonatzersetzung schon bei 550° C einsetzt (im Stickstoff bei 700° C) und bereits bei 700° (im Stickstoff bei 870°) abgeschlossen ist. Möglicherweise ist die Reduktion von Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid und die damit verbundene Herabsetzung des lokalen Kohlendioxiddrucks der Grund für diese Verschiebung der Reaktionstemperatur.

4. Zersetzung im Sauerstoffstrom:

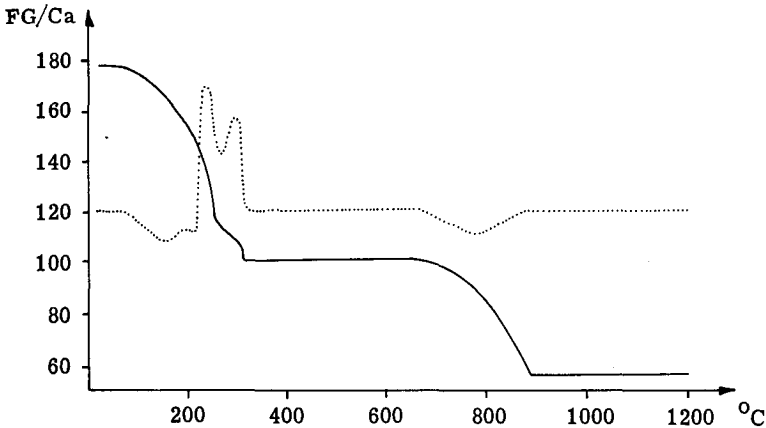


Fig. 8 Zersetzungskurve von CaC<sub>2</sub>NH<sub>3</sub> im O<sub>2</sub>-Strom

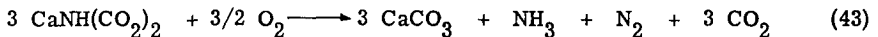
Tabelle 9 Analysenergebnisse zur Zersetzung im O<sub>2</sub>-Strom

T °C	FG 1	FG 2	Analyse		Abgabe NH <sub>3</sub> /Ca	Formel d. Verb.	FG 3
			N/Ca	C/Ca			
210	144,5	-	1,24	1,70	1,5	*	
260	120,3	121	0,46	1,42	1,9	**	
310	100,9	101,5	0	1,0	-	CaCO <sub>3</sub>	100,1
880	57,4	-	0	0	-	CaO	56,1

\* Reaktionsgemisch. Erklärung siehe Text.

\*\* Diese Stufe zeigt eine ziemlich starke Streuung im Formelgewicht des Reaktionsgutes. In der Kurve (Fig. 8) sind die Werte aller Untersuchungen berücksichtigt, während in der Tab. 9 nur die Versuche aufgeführt sind, von denen auch Analysen gemacht wurden.

Die Zersetzung des Calciumcarbamats wird durch den Sauerstoff sehr stark beeinflusst. Schon wenig oberhalb 200<sup>o</sup> C greift er in den Reaktionsablauf ein und die im Stickstoff bei 270<sup>o</sup> C gefundene Stufe des Iminodicarbamats kann nicht isoliert werden. Man findet bei 210<sup>o</sup> C ein Gemisch von Reaktionsprodukten infolge der Oxydation des Iminodicarbamats nach der Bruttoreaktionsgleichung (43)



Diese Reaktion, die bei 310<sup>o</sup> zu einem reinen Calciumcarbonat führt, verläuft nicht in einem Schritt, sondern über die Bildung von Zwischenprodukten, wahrscheinlich bedingt durch die stufenweise Reduktion des Sauerstoffs. Dies äussert sich in der deutlichen Auftrennung der exothermen Wärmetönung in zwei DTA-Banden bei 240<sup>o</sup> und 300<sup>o</sup> C und in der Ausbildung einer Stufe bei 260<sup>o</sup> C, deren Gewichtswert starke Schwankungen aufweist. Als mögliche Zwischenprodukte könnten z.B. Hydrazincarbat O<sub>2</sub>CNH-NHCO<sub>2</sub><sup>2-</sup> oder Peroxide auftreten. Unsere Resultate erlauben jedoch diesbezüglich keine weiteren Aussagen.

Bei 680<sup>o</sup> C beginnt dann das Calciumcarbonat gleich wie im Stickstoffstrom unter Kohlendioxidabspaltung zu zerfallen und man erhält bei 880<sup>o</sup> C ein reines Calciumoxid.



Aluminiumcarbammat  $\text{Al}(\text{CO}_2\text{NH}_2)_3 \cdot 1,28\text{NH}_3 + 0,27 \text{NH}_4\text{cb}$  FG = 249,8

1. Zersetzung im Stickstoffstrom:

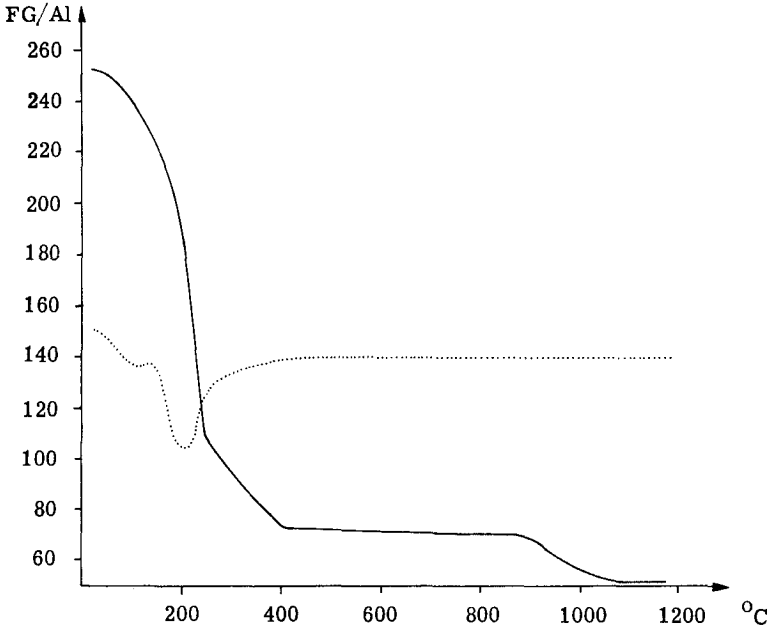


Fig. 9 Zersetzungskurve von  $\text{Alcb}_3 \cdot 1,28\text{NH}_3$  im  $\text{N}_2$ -Strom

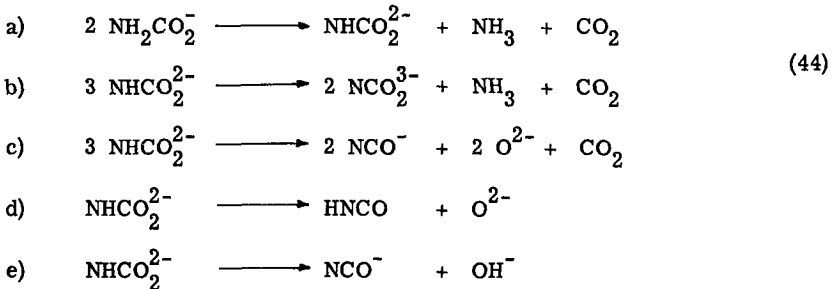
In Fig. 9 und Tabelle 10 sind die Auskünfte von 20 Thermogrammen eingetragen. Die Uebersichtskurve zeigt, dass die primäre Ammoniakabgabe, die auch das erste endotherme DTA-Maximum verursacht, nicht zu einem fassbaren  $\text{Alcb}_3$  führt. Auch der Gewichtswert des hypothetischen Iminodicarbamats (FG = 181,5) wird mit grosser Zerfallsgeschwindigkeit durchlaufen. Diese wird bei  $250^\circ \text{C}$  kleiner und beim isothermen Ausfahren bei  $90^\circ \text{C}$  wird der Knickpunkt mit einem Formelgewicht von 110 erreicht. Die Einstellung des Gleichgewichtes vermag also im Temperaturbereich bis zu  $250^\circ \text{C}$  bei der gewählten Aufheizgeschwindigkeit mit den Zerfallsreaktionen nicht Schritt halten. Die Probe mit einem Formelgewicht von 107 enthält Stickstoff und Kohlenstoff in einer hydrolysierbaren Form und für den Kohlenstoff findet man in einer Verbrennungsanalyse den gleichen Wert. Die Probe kann also nur  $\text{NHCO}_2^{2-}$ ,  $\text{NCO}_2^{3-}$ ,  $\text{NCO}^-$  nebst  $\text{O}^{2-}$  und  $\text{OH}^-$  enthalten. Rein formal können die folgenden Prozesse (44) diese Anionen liefern:

Tabelle 10 Analysenergebnisse zur Zersetzung von  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,28\text{NH}_3$  im  $\text{N}_2$ -Strom.

T °C	FG 1	FG 2	Analyse			Abgabe $\text{NH}_3/\text{Al}$	Formel d. Verb.	FG 3	Farbe
			N/Al	C/Al	O/Al				
250	107,0	107,5	1,2	1,2	-	3,0	$\text{Al} \begin{matrix} (\text{CNO})_{1,2} \\ (\text{OH})_{1,8} \end{matrix}$	108,6	weiss
400	74,6	73,2	0,33*	0,52*	-	3,75	$\text{Al} \begin{matrix} (\text{CN}_2)_{0,6} \\ (\text{OH})_{0,9} \\ (\text{O})_{0,45} \end{matrix}$	73,5	weiss
800	66,6	-	0,31* (E)	0,49* (E)	1,25* (E)	3,5	$\text{Al} \begin{matrix} (\text{CN}_2)_{0,6} \\ (\text{O})_{0,9} \end{matrix}$	65,4	gelb
1200	51,0	-	0	0,05 (E)	-	3,5	$\text{Al} \begin{matrix} \text{N}_x \\ \text{O}_y \end{matrix}$ **		grau

\* Die Analysen zeigen Streuungen bis zu  $\pm 10\%$

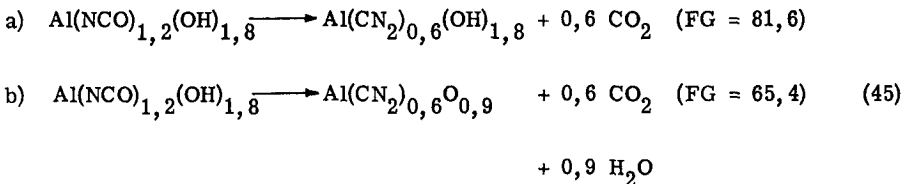
\*\* Das Pulverdiagramm zeigt  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  an. Daneben treten schwache Interferenzen des  $\text{AlN}$  neben geringen röntgenamorphen Anteilen (Kohlenstoff) auf.



Als Mischprodukte der Reaktionen (44a, b) und (44a, c), die gewichtsmässig nicht voneinander zu unterscheiden sind, ergäbe  $\text{Al}(\text{NHCO}_2)_{1,08}(\text{NCO}_2)_{0,28}$  und  $\text{Al}(\text{NHCO}_2)_{1,08}(\text{NCO})_{0,28}\text{O}_{0,28}$  ein Formelgewicht von 107, würde aber mit den Werten für N und C etwa 10 % über den gefundenen liegen. Andererseits ergäben die Mischprodukte  $\text{Al}(\text{NHCO}_2)_{0,6}(\text{NCO}_2)_{0,6}$  bzw.  $\text{Al}(\text{NHCO}_2)_{0,6}(\text{NCO})_{0,6}\text{O}_{0,6}$

nur ein Formelgewicht von 97,2. Die analytischen Befunde lassen sich mit den gefundenen Gewichtswerten nur dann zur Uebereinstimmung bringen, wenn man annimmt, es handle sich um die nach Reaktion (44a, d) bzw. (44a, e) erhaltenen Mischprodukte  $\text{Al}(\text{NHCO}_2)_{1,2}\text{O}_{0,3}$  (FG = 102,6) oder  $\text{Al}(\text{NCO})_{1,2}(\text{OH})_{1,8}$  (FG = 108,6) oder um ein Gemisch der beiden. Der Reaktionsmöglichkeit (44a, e) ist gegenüber (44a, d) der Vorzug zu geben, da eine Protonenübertragung zum Hydroxylion schneller verläuft als das Verdampfen der Cyansäure aus dem Festkörper.

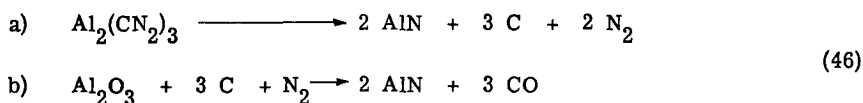
Oberhalb  $250^\circ\text{C}$  tritt eine schwach endotherme Reaktion ein, die bei  $400^\circ\text{C}$  abgeschlossen ist. Ein Produkt der gleichen Zusammensetzung kann auch bei isothermem Abbau einer Probe bei  $330^\circ\text{C}$  erhalten werden. Das dabei erreichte Formelgewicht von 74,6 kann durch eine Umwandlung des Cyanats ins Cyanamid unter gleichzeitiger Wasserabspaltung nach Reaktion (45) erreicht werden



Als Durchschnitt von (45a) und (45b) findet man ein Produkt der Zusammensetzung  $\text{Al}(\text{CN}_2)_{0,6}(\text{OH})_{0,9}\text{O}_{0,45}$  mit einem Formelgewicht von 73,5, der dem experimentellen Wert von 74,6 recht gut entspricht.

Zwischen  $400^\circ$  und  $880^\circ\text{C}$  nimmt das Gewicht langsam ab und das Produkt verfärbt sich gelbbraun. Die Gewichtsstufe 65 - 67 wird auch bei  $500^\circ\text{C}$  isotherm nach längerer Zeit asymptotisch erreicht. Die Reaktion verläuft so langsam, dass keine Enthalpieeffekte zu bemerken sind. Es wird sich dabei um eine weitere Wasserabspaltung nach Reaktionsgleichung (45b) und um eine teilweise Zersetzung des Cyanamids handeln. Auf alle Fälle ändert sich der analytisch bestimmbare Kohlenstoffgehalt nur unwesentlich.

Oberhalb  $880^\circ\text{C}$  erfolgt dann die Zersetzung des Cyanamids. Dabei wird das Produkt grau. Das Pulverdiagramm zeigt neben röntgenamorphen Anteilen hauptsächlich die Linien von  $\gamma$ -Aluminiumoxid, lässt aber auch auf geringe Anteile Aluminiumnitrid schliessen. Man vermutet folgende Reaktionen (46)



Falls nur Reaktion (46a) eintritt, sollte mit den postulierten Zwischenprodukten ein Endprodukt der Zusammensetzung  $\text{AlN}_{0,4}\text{O}_{0,9}$  erhalten werden, das zusammen mit dem gefundenen Kohlenstoff (0,05 C/Al) ein Formelgewicht von 47,6 liefern würde. Diese schlechte Uebereinstimmung mit dem gefundenen Gewichtswert von 51,0 zeigt, dass die Zerfallsreaktion (44a, e) entweder noch von einer andern, wie z.B. (44a, d) überlagert ist oder aber, dass die nach Reaktion (44a, e) berechnete Zusammensetzung der Produkte durch die schwankenden Analysenergebnisse stark verfälscht wurde. Eine exakte Abklärung des Zerfallsverlaufs kann nur mit einer wesentlich verbesserten Methode zur analytischen Erfassung von Stickstoff (in  $\text{NCO}^-$ ,  $\text{CN}_2^{2-}$ ) und unter Anwendung von IR-Spektren erfolgen.

## 2. Zersetzung im Wasserstoffstrom:

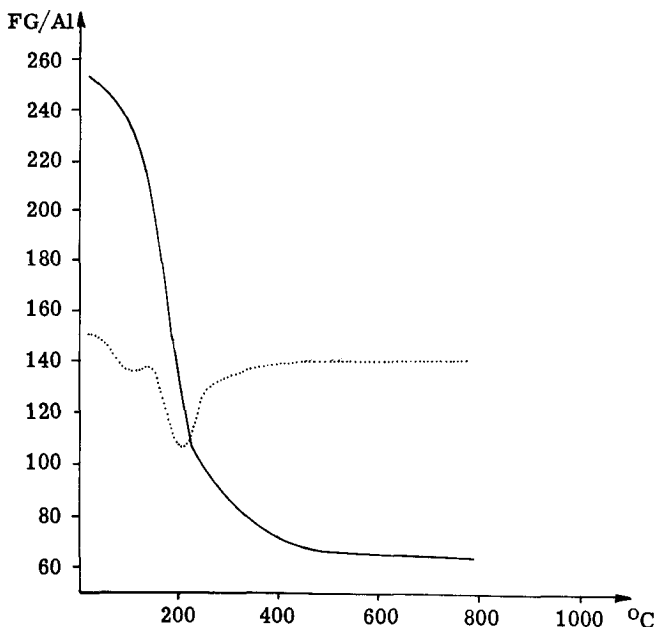


Fig. 10 Zersetzungskurve von  $\text{AlC}_{3,1,28}\text{NH}_3$  im  $\text{H}_2$ -Strom

Wie ein Vergleich von Fig. 10 mit Fig. 9 nahelegt, beeinflusst der Wasserstoff die Zersetzung von Aluminiumcarbammat bis 800° C nicht. Ohne Zweifel würde auch in diesem Fall bei 900° C eine weitere Stufe zu einem Aluminiumoxid führen.

Zinkcarbammat  $\text{Zn}(\text{CO}_2\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$  FG = 219,4

1. Zersetzung im Stickstoffstrom:

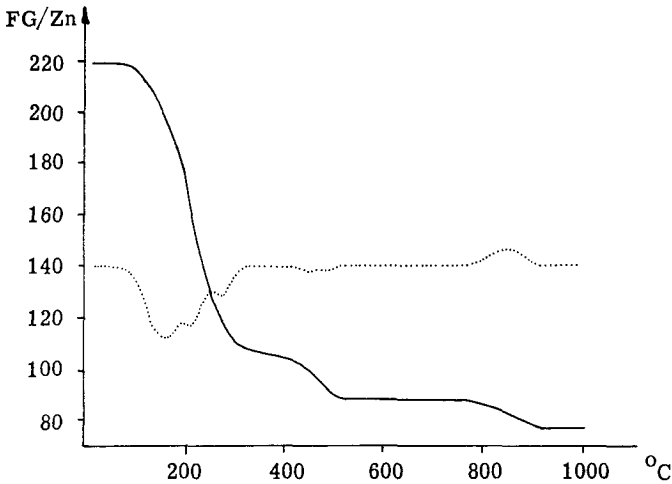


Fig. 11 Zersetzungskurve von  $\text{ZnCb}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  im  $\text{N}_2$ -Strom

Tabelle 11 Analysenergebnisse zur Zersetzung von  $\text{ZnCb}_2 \cdot 2\text{NH}_3$

T °C	FG 1	FG 2	Analyse			Abgabe $\text{NH}_3/\text{Zn}$	Formel d. Verb.	FG 3	Farbe
			N/Zn	C/Zn	O/Zn				
210	169,1	-	1,84	1,40 *	-	1,84			weiss
700	85,0	-	0	0,18	1,0	2,78	$\text{ZnO} + 0,18\text{C}^{**}$	83,6	gelb- braun
1000	77,5	76,5	0	0	-	-	$\text{Zn} + \text{ZnO}$		weiss

\* Die Analyse C/Zn weist Streuungen von  $\pm 5\%$  auf

\*\* Zinkoxid wurde durch eine Röntgenaufnahme bestätigt. Darin wurden auch geringe Mengen von röntgenamorphem Kohlenstoff festgestellt.

Die Zersetzung des Zinkcarbamats setzt oberhalb  $80^{\circ}$  C ein, doch das koordinierte Ammoniak wird erst oberhalb  $100^{\circ}$  C wesentlich flüchtig. Die Ammoniakabgabe und die Zersetzung des Carbamations können nicht voneinander getrennt werden. So findet man für ein bei  $125^{\circ}$  C isotherm abgebautes Produkt dasselbe Gewicht wie bei konstanter Aufheizgeschwindigkeit auf  $210^{\circ}$  C. Da das Verhältnis C/Zn den Wert zwei unterschreitet (Tab. 11), kann Iminodicarbat nicht als fassbares, reines Produkt erwartet werden. Auch das Produkt im Temperaturbereich  $300^{\circ}$  bis  $400^{\circ}$  C ist nicht stabil, erhält man doch bei isothermem Fahren auf  $190^{\circ}$  C ein Produkt mit dem Formelgewicht von 86. Es ist deshalb anzunehmen, dass mit einsetzendem Zerfall die Produkte rasch weiterreagieren, so dass im Temperaturintervall von  $150^{\circ}$  bis  $500^{\circ}$  C beim dynamischen Aufheizen dieselben Produkte nebeneinander vorliegen und sich nur ihre relativen Anteile ändern. Die Ausbildung der Stufe oberhalb  $300^{\circ}$  C wäre demnach kinetisch bedingt. Oberhalb  $500^{\circ}$  C erhält man dann ein Produkt, das nach Analyse und Pulverdiagramm einem mit elementarem Kohlenstoff durchsetzten Zinkoxid entspricht. Oberhalb  $750^{\circ}$  setzt deshalb dessen Reduktion unter Bildung von elementarem Zink, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid ein. Das entstehende Zink legiert sich im Platintiegel mit dem Tiegelmaterial und verbleibt.

Bei  $210^{\circ}$  C findet man einen Gewichtswert von 169 (Fig. 10). Dieser kann nicht durch ein Produkt der Zusammensetzung  $Zn(NH_3)_{0,44}(NH_2CO_2)_{0,8}(NHCO_2)_{0,6}$  erklärt werden, da der Verlust von  $2,16 NH_3$  und  $0,6 CO_2$  nur noch ein Gewicht von 157 zulässt. Nimmt man aber an, Stickstoff und Kohlenstoff im Cyanat seien analytisch nicht oder nur unvollständig erfasst, so lässt sich für eine Zusammensetzung von  $Zn(NH_3)_{0,44}(NH_2CO_2)_{1,1}(NCO)_{0,3}(CO_3)_{0,3}$  ein Formelgewicht von 169,5 berechnen. In dieser postulierten Formel sind die beiden Annahmen enthalten, dass im Zinkcarbat das koordinierte Ammoniak stark zurückgehalten werde und dass ein ammoniakfreies Carbat sehr leicht zerfalle. Aus Fig. 12, welche die isotherme Zersetzung von Zinkcarbat bei  $125^{\circ}$  C zeigt, ersieht man, wie langsam die Abspaltung des Ammoniaks vor sich geht, eine Tatsache, die auch beim Vergleich der DTA-Kurven von Calciumcarbat (Fig. 5) und Zinkcarbat (Fig. 11) gezeigt werden kann. Beim Zinkcarbat ist nämlich die erste DTA-Bande für die Abspaltung des Ammoniaks wesentlich grösser als die zweite, bedingt durch die Carbatzersetzung, während es im Calciumcarbat genau umgekehrt ist. Es wird also das Ammoniak stark zurückgehalten, dafür verläuft dann die weitere Zersetzung mit kleinerem Energieaufwand, wahrschein-

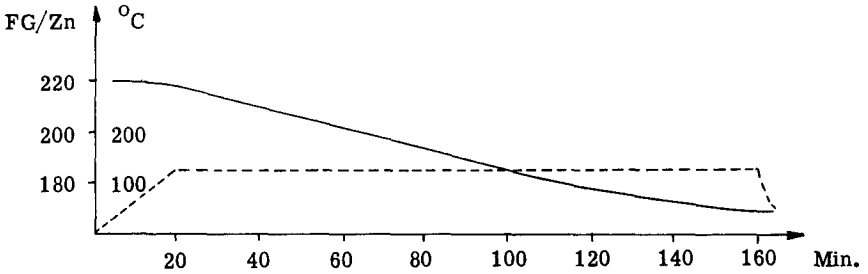
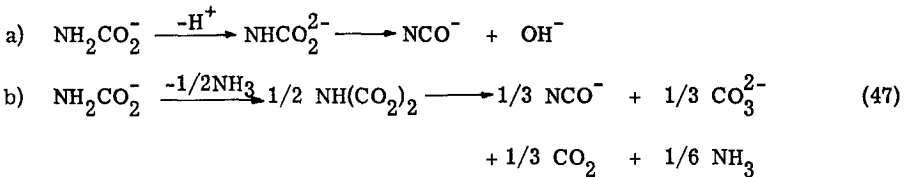
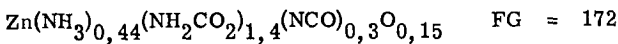


Fig. 12 Isotherme Zersetzungskurve von  $\text{ZnCb}_2 2\text{NH}_3$  bei  $125^\circ\text{C}$

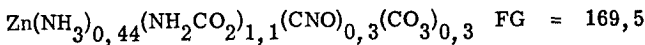
lich über eine instabile Zwischenstufe, die rasch weiter reagiert. Für einen solchen Reaktionsablauf bestehen nur die beiden Möglichkeiten (47a, b)



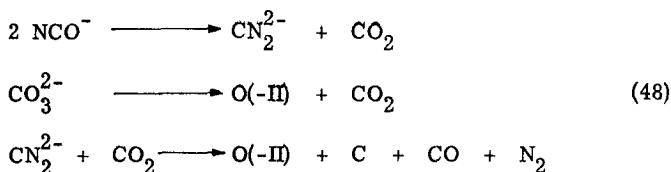
Nach (47a) würde sich unter Berücksichtigung der niedrigen Entwässerungstemperatur von Zinkhydroxid bei  $210^\circ\text{C}$  ein Produkt der Zusammensetzung



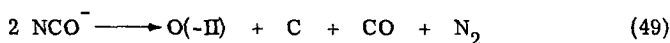
ergeben, während (47b) zum bekannten



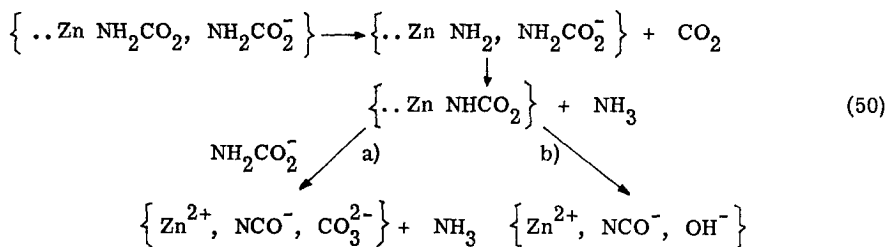
führen würde. Aus (47b) liesse sich der weitere Zerfall leicht erklären. Ueber die Bildung des Cyanat-Carbonat-Gemisches könnte ein Cyanamid-Carbonat-Gemisch erreicht werden, das sich unter Ueberlagerung der Reaktionen (48) zersetzen und ein Kohlenstoffhaltiges Oxid bilden könnte.



Für den Fall (47a) wäre dagegen nach der vollständigen Bildung des Cyanat-Oxid-Gemisches kaum ein kohlenstoffhaltiges Zinkoxid über die Zwischenstufe des Cyanamids zu erwarten. Das Cyanat müsste selbst nach Reaktion (49)



disproportionieren. Zur Unterscheidung, welche der beiden Reaktionen (47) auftreten, genügen unsere Daten nicht. Die beiden Reaktionen müssten in weiteren Arbeiten IR-spektroskopisch und analytisch untersucht werden. Die verzögerte Ammoniakabspaltung und die Abwesenheit von Iminodicarbamat als Zwischenprodukt legen die Annahme nahe, das B-Metallion Zink(II) könne über Koordination am Stickstoff des Carbamats in Anlehnung an (26) (27) in die Reaktionen eingreifen (50)





2. Zersetzung im Wasserstoffstrom:

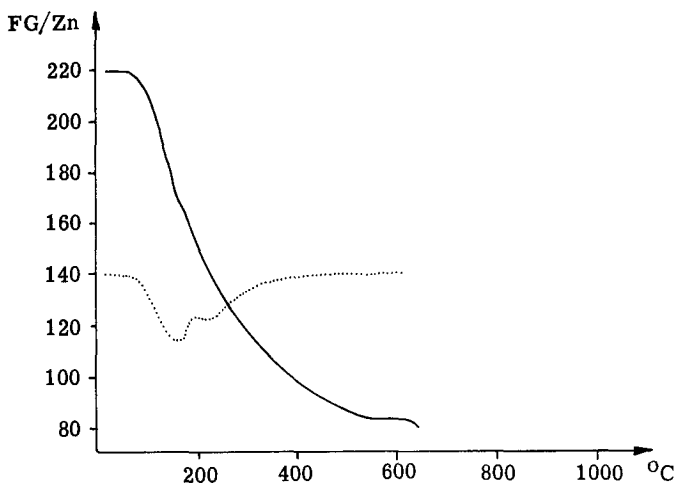


Fig. 13 Zersetzungskurve von  $ZnCb_2 \cdot 2NH_3$  im  $H_2$ -Strom

Tabelle 12 Resultate zur Zersetzung von  $ZnCb_2 \cdot 2NH_3$  im  $H_2$ -Strom

T °C	FG 1	Abgabe $NH_3/Zn$	Formel d. Verb.	Farbe
550	83,0	3,8	$ZnO + xC$	gelb-braun

Der Wasserstoff scheint auf die Zersetzung des Zincarbamats keinen Einfluss zu haben. Der Zerfall verläuft wie im Stickstoffstrom, obschon im Anfang der Zersetzungskurve schwach angedeutet Stufen wahrzunehmen sind und die Stufe, die im Stickstoff zwischen  $300^\circ$  und  $400^\circ$  C auftritt, im Wasserstoff fehlt, bis zu einem kohlenstoffhaltigen Zinkoxid, das bei  $550^\circ$  C erreicht wird. Die Reduktionstemperatur des Zinkoxids wird durch den Wasserstoff stark herabgesetzt, indem bereits bei  $640^\circ$  C eine leichte Reduktion einsetzt. Die Versuche wurden deshalb bei  $640^\circ$  C abgebrochen, um ein mögliches Wegsublimieren von Zink in die Thermowaage zu vermeiden.

Galliumcarbamat  $\text{Ga}(\text{CO}_2\text{NH}_2)_3 \cdot 1,83\text{NH}_3$  FG = 280,8

1. Zersetzung im Stickstoffstrom:

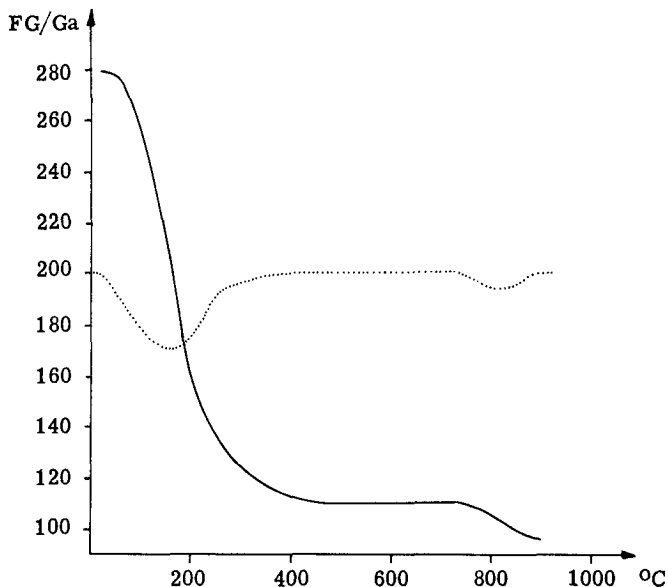


Fig. 14 Zersetzungskurve von  $\text{GaCb}_3 \cdot 1,83\text{NH}_3$  im  $\text{N}_2$ -Strom

Tabelle 13 Analysenergebnisse zur Zersetzung von  $\text{GaCb}_3 \cdot 1,83\text{NH}_3$  im  $\text{N}_2$ -Strom

T °C	FG 1	FG 2	Analyse			Abgabe $\text{NH}_3/\text{Ga}$	Formel d. Verb.	FG 3	Farbe
			N/Ga	C/Ga	O/Ga				
240	141,5	138,5	1,05	1,01	-	3,4	$\text{Ga}(\text{NHC}_2\text{O})_2^{1,0}(\text{O})_{0,25}^{2,25}$	142,7	weiss
700	108,9	106,5	0,8 (E) 1	0,5 (E) 0	1,1 (E) 1	3,6	$\text{Ga}(\text{CN}_2)_x^*(\text{O})_y$		braun
880	95,7	-	0,6 <sub>1</sub>	0,09 <sub>6</sub>	0,7 <sub>1</sub>	3,7	$\text{Ga}_w\text{N}_v\text{O}_w + \text{C}^{**}$		braun- grau

\* Die Pulveraufnahme zeigt  $\gamma$ -Galliumoxid an.

\*\* Die Pulveraufnahme zeigt kristallinen Aufbau. Eine Zuordnung zu bekannten Galliumverbindungen konnte nicht gefunden werden. Das steinharte Produkt sublimiert bei ca. 950° C.

Die Zersetzung des Galliumcarbamats zeigt ähnliche Verhältnisse wie diejenige des Zinkcarbamats. Allerdings liegt das Hauptzerfallsgebiet bei tieferen Temperaturen. Bereits oberhalb  $40^{\circ}$  stellt man einen steilen Gewichtsabfall fest, der stufenlos verläuft. Die DTA-Kurve lässt keine Struktur erkennen. Bei isothermer Zersetzung bei  $140^{\circ}$  C erhält man ein Produkt, das demjenigen bei  $240^{\circ}$  C in Fig. 14 entspricht und dessen Analyse zeigt, dass ein Iminodicarbat nicht gefasst werden kann. Das Reaktionsgemisch dürfte in Anlehnung an das Reaktionsschema (50) noch die Komponenten  $\text{NHCO}_2^{2-}$ ,  $\text{NCN}^{2-}$  und O(-II) in der möglichen Form  $\text{Ga}(\text{NHCO}_2)(\text{CN}_2)_{0,25}\text{O}_{0,25}$  (FG = 142,7) enthalten.

Das Produkt mit dem Formelgewicht 109, das ein Existenzgebiet zwischen  $400^{\circ}$  und  $750^{\circ}$  C besitzt, ist von brauner Farbe und zeigt im Pulverdiagramm die Interferenzlinien von  $\gamma$ -Galliumoxid. Es kann sich dabei allerdings nicht um ein reines Oxid handeln, denn dessen Formelgewicht wäre nur 93,7 und die Analyse zeigt noch wesentliche Mengen Kohlenstoff und Stickstoff an. Es muss sich um ein Produkt der Art  $\text{Ga}(\text{CN}_2)_x\text{O}_y$  mit  $x = 0,5 - 0,75$  und  $y = 1,0 - 0,75$  (FG = 106 - 112) handeln, oder aber um ein Oxid-, Nitrid-, Kohlenstoffgemisch der gleichen Bruttozusammensetzung. In einer nächsten Stufe wird bei  $880^{\circ}$  C ein mikrokristallines Produkt erhalten, dessen Pulverdiagramm aber weder demjenigen des Galliumoxids noch dem des Nitrids entspricht. Es wird sich bei dieser grau-braunen Verbindung um ein Oxid-Nitrid-Kohlenstoffgemisch von Gallium(III) handeln, denn bei ca.  $950^{\circ}$  C tritt Sublimation ein, die auf ein Verdampfen des Galliumnitrids zurückgeführt werden könnte. Die Entstehung eines solchen Gemisches, das mit der Abnahme von Kohlenstoff und Sauerstoff um denselben molaren Gehalt erreicht wird, könnte auf zu Gleichung (46a) und (46b) analoge Reaktionen zurückgeführt werden.

2. Zersetzung im Wasserstoffstrom:

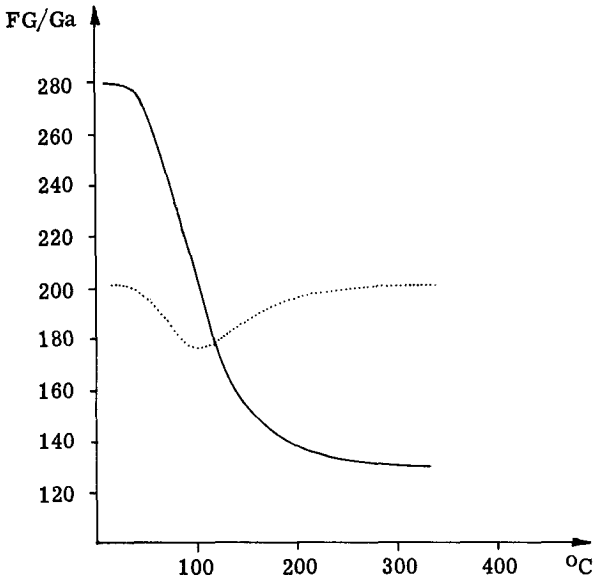


Fig. 15 Zersetzungskurve von GaC<sub>3</sub>1,83NH<sub>3</sub> im H<sub>2</sub>-Strom

Die Zersetzung von Galliumcarbammat scheint im Wasserstoff gleich zu verlaufen wie im Stickstoff, wobei die Reaktionen um 50<sup>o</sup> bis 60<sup>o</sup> C gegen tiefere Temperaturen zu verschoben sind. Um eine Sublimation von entstehendem Galliumnitrid sicher zu vermeiden, wurden die Versuche bereits bei 350<sup>o</sup> C abgebrochen. Das Endprodukt war gelb.

Nickelcarbamat  $\text{Ni}(\text{CO}_2\text{NH}_2)_2 \cdot 2,14\text{NH}_3$  FG = 215,1

1. Zersetzung im Stickstoffstrom:

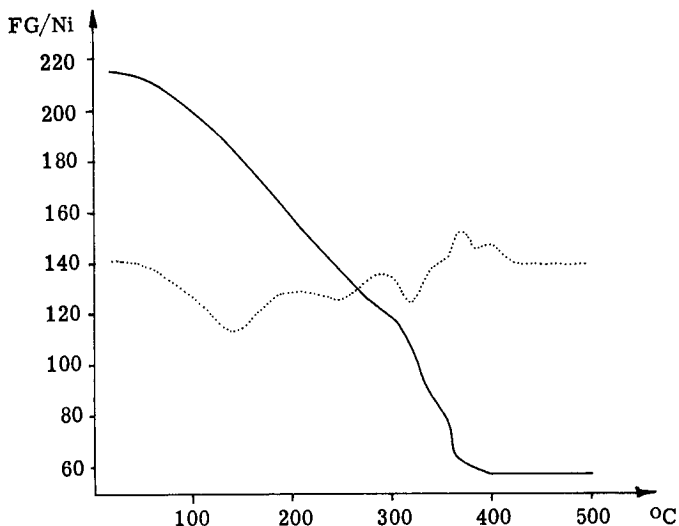


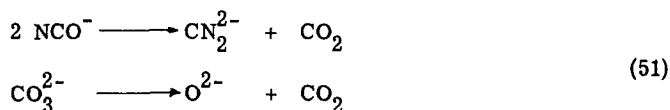
Fig. 16 Zersetzungskurve von  $\text{NiCb}_2,14\text{NH}_3$  im  $\text{N}_2$ -Strom

Tabelle 14 Analysenergebnisse zur Zersetzung von  $\text{NiCb}_2,14\text{NH}_3$  im  $\text{N}_2$ -Strom

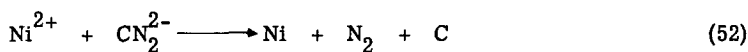
T °C	FG 1	FG 2	Analyse		Abgabe $\text{NH}_3/\text{Ni}$	Formel d. Verb.	FG 3	Farbe
			N/Ni	C/Ni				
200	150,8	-	1,2 <sub>1</sub>	1,2 <sub>6</sub>	-	$(\text{NH}_2\text{CO}_2)_{1,1}$ $\text{Ni}(\text{NCO})_{0,45}$ $(\text{OH})_{0,45}$	151,2	grün
295	121,7	120,8	0,7 <sub>7</sub>	1,0 <sub>1</sub>	3,0	$\text{Ni}(\text{CNO})$ $(\text{OH})$	117,7	oliv
340	87,3	-	-	-	-	*		graubraun
390	58,4	58,6	0	0	-	Ni	58,7	grau

\* Inhomogenes Reaktionsgemisch, das bereits elementares Nickel enthält.

Die Zersetzung von Nickelcarbammat, die in 7 Thermogrammen als reproduzierbar gefunden wurde, führt beim dynamischen Aufheizen bereits unterhalb 400° C zu elementarem Nickel. Die Reaktionsfolge (28), (31) (vgl. Kap. 3.1.), die zu einem äquimolaren Gemisch von Cyanat und Carbonat führt, kann sich in Gegenwart von Nickel(II) nicht abspielen. Es würden nämlich die Reaktionen (51)



zu erheblichen Mengen Oxid führen, die auch durch eine Reduktion nach (52)

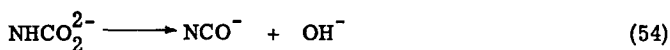


sowie durch eine weitere Reduktion durch den entstandenen Kohlenstoff nach (53)

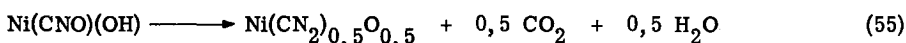


nur zu einem Gemisch von 0,67Ni + 0,33NiO führen würde. Nickeloxid, das erst bei 1990° C schmilzt, gibt bis zu 400° C keinesfalls Sauerstoff ab. In unseren Versuchen erscheint bei dynamischem Aufheizen das elementare Nickel bereits zwischen 300° und 350° C und bei isothermen Versuchen in langsamer Reaktion bereits bei 210° C.

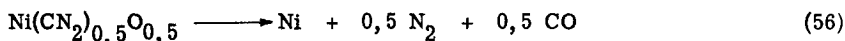
Die Abspaltung von Ammoniak setzt oberhalb 50° C ein und ist mit einem ersten endothermen DTA-Band verbunden. Nicht davon zu trennen ist die weitere Zersetzung des Carbamats. Ein bei 100° C isotherm ausgefahrenes, grünes Produkt besitzt einen Gewichtswert von 151. In der Analyse dieser Substanz sind nur analytisch leicht erfassbarer Kohlenstoff und Stickstoff angegeben. Das Produkt scheint aber noch hydrolytisch nicht oder nur schwer erfassbare Anteile zu enthalten, denn andernfalls wäre bei einem Verlust von 2,9 NH<sub>3</sub> und 0,73 CO<sub>2</sub> nur noch ein Formelgewicht von 133 zu erwarten. Es müssen also bereits Partikel wie z.B. Cyanat im Reaktionsprodukt vorhanden sein. Dessen Bildung ist aber, wie oben bereits erwähnt, an diejenige von Carbonat oder Oxid in äquimolaren Mengen gebunden. Sie kann jedoch rein formal auch nach der Reaktion (54)



erfolgen. Tatsächlich lässt sich für eine Verbindung  $\text{Ni}(\text{CO}_2\text{NH}_2)_{1,1}(\text{NCO})_{0,45}(\text{OH})_{0,45}$  ein Formelgewicht von 151 berechnen und auch das nächste Zwischenprodukt mit einem Formelgewicht von 121, das isotherm bei  $210^\circ\text{C}$  erhalten werden kann, lässt sich dann als  $\text{Ni}(\text{CNO})(\text{OH})$  mit einem Formelgewicht von 117,7 erklären. Innerhalb dieser Hypothese wäre der weitere Gewichtsabfall, der mit einem isolierten, endothermen DTA-Band zusammenfällt, auf die Reaktion (55) zurückzuführen



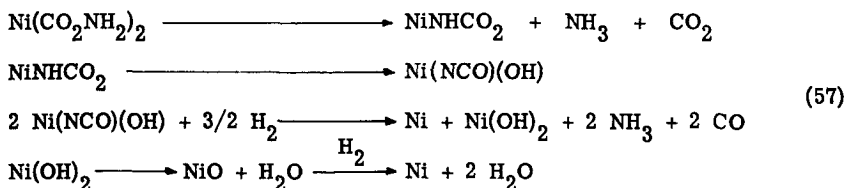
Vor Beendigung dieser Reaktion setzt aber bereits die exotherme Zersetzung (56) ein



die bei  $390^\circ\text{C}$  zu elementarem Nickel führt.

## 2. Zersetzung im Wasserstoffstrom:

Bis zu einer Temperatur von  $210^\circ\text{C}$  beeinflusst der Wasserstoff die Zersetzung des Nickelcarbamats nicht. Oberhalb dieser Temperatur greift er aber dann drastisch in den Reaktionsablauf ein. Die Reduktion setzt wahrscheinlich mit der Bildung von Cyanat ein und die Zersetzung desselben zu Cyanamid tritt gar nicht auf. Oberhalb  $230^\circ\text{C}$  wird die Reaktion stark verlangsamt, was möglicherweise auf die nun einsetzende Reduktion partiell nach (57) gebildeten Nickeloxids zurückzuführen ist.



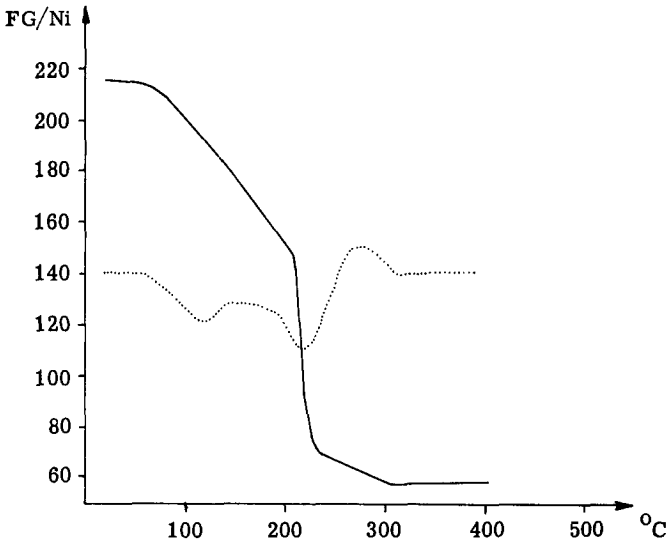


Fig. 17 Zersetzungskurve von  $NiO_2$ ,  $14NH_3$  im  $H_2$ -Strom

Tabelle 15 Resultate zur Zersetzung im  $H_2$ -Strom

T °C	FG 1	FG 2	Abgabe $NH_3/Ni$	Formel d. Verb.	FG 3	Farbe
300	58,75	-	3,9	Ni	58,7	grau

Diese langsame Reduktion von Nickeloxid wird im allgemeinen wenig oberhalb  $300^{\circ}C$  durchgeführt und gibt in vielen Fällen pyrophores Nickel <sup>44)</sup>. Dieses haben wir nicht festgestellt.

Nach dem Reaktionsschema (57) sollte der gesamte Stickstoff als Ammoniak abgespalten werden, was mit unseren Resultaten (vgl. Tab. 15) gut übereinstimmt.



Kupfercarbamat       $\text{Cu}(\text{CO}_2\text{NH}_2)_2\cdot 3\text{NH}_3$       FG = 234,6

1. Zersetzung im Stickstoffstrom:

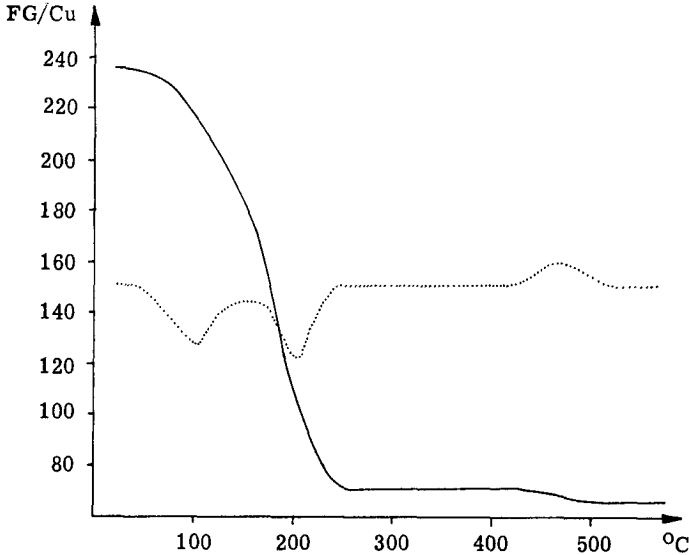


Fig. 18 Zersetzungskurve von  $\text{Cu}(\text{CO}_2\text{NH}_2)_2\cdot 3\text{NH}_3$  im  $\text{N}_2$ -Strom

Die Zersetzung des Kupfercarbamats, in 6 Thermogrammen untersucht, führt bei  $500^\circ\text{C}$  zum metallischen Kupfer. Dieses wird über eine scheinbare Stufe zwischen  $250^\circ\text{C}$  und  $420^\circ\text{C}$  erreicht, die tatsächlich kinetisch bedingt ist, denn bereits bei  $240^\circ\text{C}$  erhält man in isothermen Versuchen metallisches Kupfer in einer langsamen Reaktion. Die Stufe lässt sich jedoch leicht bei isothermer Versuchsführung bei  $200^\circ\text{C}$  mit einem Formelgewicht von 68 - 70 gewinnen. Nach dem Pulverdiagramm zu schliessen, besteht das Produkt im wesentlichen aus Kupfer(I)-nitrid (FG = 68,2) neben kleinen Mengen Kupfer(I)-oxid (FG = 71,5). Die Reduktion des Kupfer(II) setzt im Gebiet der zweiten endothermen DTA-Bande ein, deren Anfang mit dem sprunghaften Ansteigen der Zerfallsgeschwindigkeit bei  $165^\circ\text{C}$  zusammenfällt. Bei diesem Punkt findet sich mit einem Formelgewicht von 171 eine Mischphase, die vermutlich ausschliesslich Kupfer(II) enthält. Das magnetische Moment von 1,67 B.M. ist zwar leicht erniedrigt, jedoch lässt sich analytisch kein Kupfer(I) bestimmen. Das hellblaue Produkt kann nicht durch

Tabelle 16 Analysenresultate zur Zersetzung von  $\text{Cu}_2\text{b}_2\text{3NH}_3$

T °C	FG 1	FG 2	Analyse			Abgabe $\text{NH}_3/\text{Cu}$	Formel d. Verb.	FG 3	Farbe
			N/Cu	C/Cu	O/Cu				
160	171,0	171,0	1,67 (E)	1,67 (E)	-	3,0	$(\text{NH}_2\text{CO}_2)_{1,6}$ $\text{Cu}(\text{NCO})_{0,2}$ $(\text{OH})_{0,2}$	171,2	hell- blau
250	69,8	-	0,35* (E)	0,06* (E)	0,28* (E)	4,0	$\text{Cu}_{\text{O}_y}^{\text{N}_x}$ *		schwarz
520	64,7	65,4	0	0	0	4,24	Cu	63,5	rot

\* Die Analysen weisen Streuungen bis zu 30 % auf. Die Pulveraufnahme zeigt  $\text{Cu}_3\text{N}$  neben sehr wenig  $\text{Cu}_2\text{O}$  an.

blasse Abgabe von Ammoniak und Kohlendioxid entstanden sein, weil dann nur noch ein Gewichtswert von 163,5 zu erwarten wäre. Die Zersetzung ist noch nicht weit über das nicht fassbare stöchiometrische Carbamat hinaus fortgeschritten. Aus den möglichen Komponenten  $\text{NH}_2\text{CO}_2^-$ ,  $\text{NHC}_2\text{O}_2^-$  und den nach Gleichung (54) gebildeten  $\text{NCO}^-$  und  $\text{OH}^-$  lässt sich ein Produkt der Zusammensetzung  $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CO}_2)_{1,6}(\text{NCO})_{0,2}(\text{OH})_{0,2}$  mit einem Formelgewicht von 171,2 berechnen. Dass die Hypothese der Cyanatbildung ihre Berechtigung hat, zeigt sich auch bei der weiteren Zersetzung des Produkts, indem sich dieses nach blaugrün verfärbt, einer Farbtonung, die bei der Komplexverbindung  $\text{KCu}(\text{NCO})_3$  ebenfalls auftritt.

Die hypothetische Zusammensetzung  $\text{Cu}(\text{NCO})(\text{OH})$  (FG = 122,5) bzw.  $\text{Cu}(\text{NCO})\text{O}_{0,5}$  (FG = 113,5) fällt mit dem zweiten endothermen Maximum der DTA-Kurve (Fig. 18) zusammen. In diesem Gebiet verfärbt sich das Reaktionsgut immer mehr gegen braun, um dann bei 250° C schwarz zu werden, bedingt durch die Reduktion zu Kupfer(I)-nitrid neben sehr wenig Oxid. Diese Reduktion der Cyanat-Hydroxid-Phase zu vorwiegend Kupfer(I)-nitrid muss sehr komplex sein und auch das statistisch verteilte Oxid erfassen, weil nur vom Kupfer(I)-nitrid aus elementares Kupfer in einer exothermen Reaktion oberhalb 300° C erreicht werden kann<sup>45)</sup>. Kupfer(I)- und Kupfer(II)-oxid können in Stickstoffatmosphäre bei 200° bis 300° C nicht thermisch reduziert werden und die thermische

Reduktion von Kupfer(II)- zu Kupfer(I)-oxid tritt erst oberhalb 800° C auf. Das als Endprodukt erhaltene metallische Kupfer zeigt bei dynamischem Aufheizen etwas höhere Gewichtswerte (Tab. 16) als bei isothermer Versuchsführung bei 240° C, bei der ein Formelgewicht von 63,7 erreicht werden konnte.

2. Zersetzung im Wasserstoffstrom:

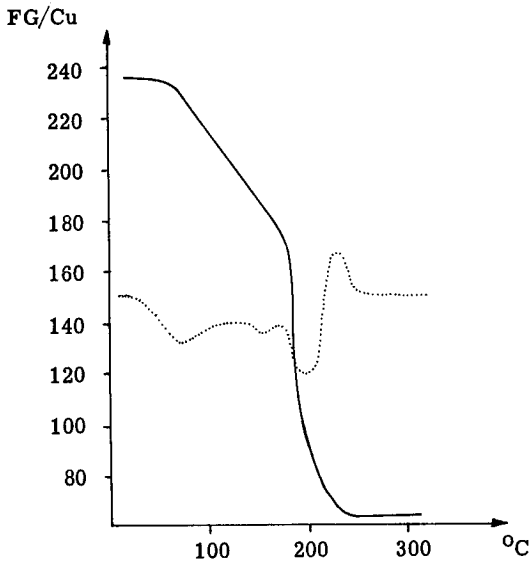


Fig. 19 Zersetzungskurve von  $\text{Cu}_2\text{b}_23\text{NH}_3$  im  $\text{H}_2$ -Strom

Tabelle 17 Resultate zur Zersetzung von  $\text{Cu}_2\text{b}_23\text{NH}_3$  im  $\text{H}_2$ -Strom

T °C	FG 1	Abgabe $\text{NH}_3/\text{Cu}$	Formel d. Verb.	FG 3
240	63,9	4,36	Cu	63,5

Der Wasserstoff greift erst beim Knickpunkt von 165° C in die Reaktionen ein, also von dem Moment an, da sich die Cyanat-Hydroxid-Phase zu bilden beginnt. Er wirkt auf den Zerfall beschleunigend, so dass bereits bei 240° C metallisches Kupfer gebildet wird. Gegen das Ende der Reaktion tritt in der DTA-Kurve ein Umschlag nach exotherm ein, der mit einem heftigen Ausstoss von Gas aus dem Festkörper verbunden ist. Diese Reaktion hängt möglicherweise mit der Desorption von chemisorbiertem Wasserstoff zusammen, wobei die Kristallisationswärme des Kupfers zur exothermen Wärmetönung beitragen könnte. Es ist aber auch möglich, dass diese Reaktion auf die Reduktion der intermediär gebildeten Nitridphase zurückzuführen ist. Juza und Hahn <sup>45)</sup> stellten fest, dass sich Kupfer(I)-nitrid im Wasserstoff bereits bei 230° C reduzieren lasse.

Uranylcarbamate     $\text{UO}_2(\text{CO}_2\text{NH}_2)_2 \cdot 1,18\text{NH}_3$     FG = 410,0

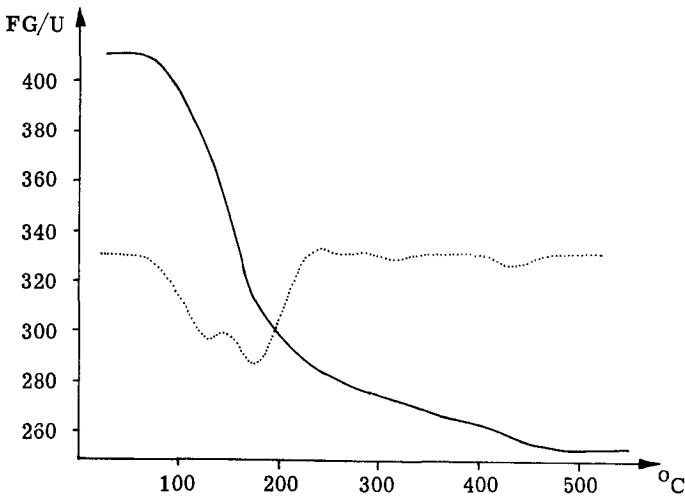


Fig. 20 Zersetzungskurve von  $\text{UO}_2\text{cb}_2 \cdot 1,18\text{NH}_3$  im  $\text{N}_2$ -Strom

Tabelle 18 Resultate zur Zersetzung im N<sub>2</sub>-Strom

T °C	FG 1	FG 2	Analyse			Abgabe NH <sub>3</sub> /U	Formel d. Verb.	FG 3
			N/U	C/U	O/U			
550	253,1	-	-	0,45	2,68	2,72	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> + C *	286,7**

\* Die Pulveraufnahme zeigt U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> neben geringen Anteilen UO<sub>2</sub> an.

\*\* Die Diskrepanz der Werte von FG 1 und FG 3 ist auf eine Veränderung im Ausgangsprodukt zurückzuführen, welches entweder Kohlensäure oder Wasser aufgenommen hat.

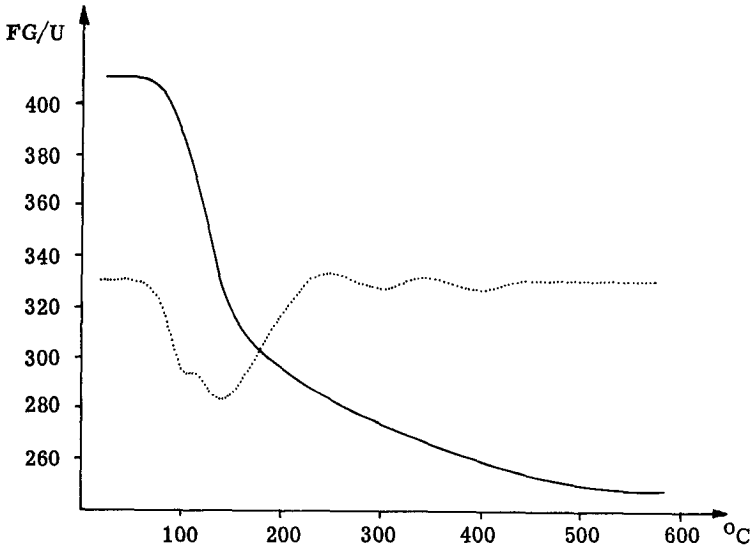


Fig. 21 Zersetzungskurve von UO<sub>2</sub>cb<sub>2</sub>1,18NH<sub>3</sub> im H<sub>2</sub>-Strom

Tabelle 19 Resultate zur Zersetzung im H<sub>2</sub>-Strom

T °C	FG 1	Abgabe NH <sub>3</sub> /U	Formel d. Verb.	FG 3
500	247,9	2,3	UO <sub>2</sub> *	270,0

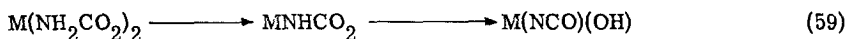
\* UO<sub>2</sub> liess sich im Sauerstoffstrom bei 800 bis 1000°C zu U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> aufoxydieren. Die dabei festgestellte Gewichtszunahme bestätigt, dass es sich beim erhaltenen Produkt um UO<sub>2</sub> handeln muss.

Die tabellierten Versuche sind nur im Hinblick auf die Endprodukte interessant. In Stickstoffatmosphäre kann schon unterhalb 500<sup>o</sup> C mit elementarem Kohlenstoff und wenig UO<sub>2</sub> vermischtes U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> erhalten werden (das für gravimetrische Analysen gefällte Ammoniumdiuranat muss bei 900 - 1000<sup>o</sup> C zu U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> verglüht werden). Somit tritt im Laufe der Zersetzung des Carbamats teilweise Reduktion des Uran(VI) ein. Diese wird im Wasserstoffstrom auch erst nach den üblichen koordinativen Aenderungen des Carbamats möglich, liefert dann aber UO<sub>2</sub>, das sich im Sauerstoffstrom bei 900<sup>o</sup> bis 1000<sup>o</sup> C zu U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> aufoxydieren liess. Das Gewicht der Probe nahm dabei von 91,5 auf 95,0 mg zu. Beide DTA-Kurven zeigen zwei stark überlappte Banden, die darauf hinweisen, dass kein thermodynamisch stabiles Zwischenprodukt zu erwarten ist.

### 3.5. ZUSAMMENFASSUNG DER ABBAUSTUDIEN

In Tabelle 20 sind die von uns gefundenen oder postulierten Reaktionsfolgen für die Zersetzung von Metallcarbamaten zusammengestellt. Wie bereits früher erwähnt, kann bei keinem der untersuchten Metallcarbamate die Abspaltung des anhaftenden Ammoniaks von der Zersetzung des Carbamatations getrennt werden. Der Einfluss der Gasatmosphäre, am besten sichtbar bei den Untersuchungen am Calciumcarbamate, tritt immer erst nach den primären koordinativen Aenderungen ein.

Der Einfluss, den das Metallkation auf die Zersetzung des Carbamats ausübt, kann man beurteilen nach den beiden möglichen Reaktionsvarianten (58) und (59)



Nach (58), mit Variationen bedingt durch die Atmosphäre, zerfallen die Carbamate der Alkali- und Erdalkalimetalle. Höhere A-, B- und Uebergangsmetalle dagegen scheinen sich vorzüglich nach (59) zu zersetzen, wobei die Gründe zur Wahl dieser Variante sehr verschieden sind. So zerfällt das Aluminiumcarbamate über ein Cyanat-Hydroxid-Gemisch, weil das Aluminium infolge seines A-Metallcharakters den Sauerstoff bevorzugt. Eine Analogie zu diesem Zerfallsmechanismus bildet

Tabelle 20 Reaktionen bei der thermischen Zersetzung von Metallcarbamaten

Edukt	Aim.	Reaktionsfolge (fasbare Zwischenstufen sind unterstrichen)	Produkt	Temp. °C
Ca <sub>2</sub> b <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Ca(NH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> → <u>CaNH(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub></u> → <u>Ca(NCO)<sub>2</sub>/3(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/3</u> → <u>Ca(CN<sub>2</sub>)<sub>1</sub>/6(CO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>/6</u>	CaO	880
	NH <sub>3</sub>	Ca(NH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> → <u>CaNH(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub></u> → <u>Ca(NCO)<sub>2</sub>/3(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/3</u> → <u>Ca(CN<sub>2</sub>)<sub>1</sub>/3(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/3</u> → <u>Ca(CN<sub>2</sub>)<sub>2</sub>/3(CO<sub>3</sub>)<sub>1</sub>/3</u>	CaO	820
	H <sub>2</sub>	Ca(NH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> → <u>CaNH(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub></u> → <u>Ca(NCO)<sub>2</sub>/3(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/3</u> → <u>Ca(CN<sub>2</sub>)<sub>1</sub>/6(CO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>/6</u>	CaO	700
	O <sub>2</sub>	Ca(NH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> → <u>CaNH(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub></u> → <u>CaCO<sub>3</sub></u>	CaO	880
Alc <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	Al(NH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> → <u>Al(NHCO<sub>2</sub>)<sub>1,5</sub></u> → <u>Al(NCO)<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub></u> → <u>Al(CN<sub>2</sub>)<sub>x</sub>/2O<sub>y</sub>/2</u>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +	1050
	H <sub>2</sub>	Al(NH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> → <u>Al(NHCO<sub>2</sub>)<sub>1,5</sub></u> → <u>AlO<sub>1,5</sub></u>	AlN + C	
Znc <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Zn(NH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> → <u>ZnNHCO<sub>2</sub></u> → <u>Zn(NCO)(OH)</u> → <u>Zn(NCO)O<sub>1/2</sub></u>	ZnO + Zn	900
	H <sub>2</sub>	Zn(NH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> → <u>ZnNH(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub></u> → <u>Zn(NCO)<sub>2</sub>/3(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/3</u> → <u>Zn(CN<sub>2</sub>)<sub>1</sub>/3(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/3</u>	ZnO + C	
Gac <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	Ga(NH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> → <u>83NH<sub>3</sub></u> → <u>Ga(NHCO<sub>2</sub>)<sub>1,5</sub></u> → <u>Ga(NCO)<sub>3</sub>/2(OH)<sub>3</sub>/2</u> → <u>Ga(CN<sub>2</sub>)<sub>3</sub>/4O<sub>3</sub>/4</u>	GaN +	880
	H <sub>2</sub>	Ga(NH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> → <u>83NH<sub>3</sub></u> → <u>Ga(NHCO<sub>2</sub>)<sub>1,5</sub></u> → <u>Ga(NCO)<sub>3</sub>/2(OH)<sub>3</sub>/2</u> → <u>Ga(CN<sub>2</sub>)<sub>3</sub>/4O<sub>3</sub>/4</u>	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + C	
Nie <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Ni(NH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> → <u>14NH<sub>3</sub></u> → <u>NiNHCO<sub>2</sub></u> → <u>Ni(NCO)(OH)</u> → <u>Ni(CN<sub>2</sub>)<sub>1</sub>/2O<sub>1/2</sub></u>	Ni	400
	H <sub>2</sub>	Ni(NH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> → <u>14NH<sub>3</sub></u> → <u>NiNHCO<sub>2</sub></u> → <u>Ni(NCO)(OH)</u> → <u>1/2 Ni + 1/2 NiO</u>	Ni	300
Cue <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Cu(NH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> → <u>3NH<sub>3</sub></u> → <u>CuNHCO<sub>2</sub></u> → <u>Cu(NCO)(OH)</u> → <u>CuN<sub>1</sub>/3 (+ CuO<sub>1</sub>/2)</u>	Cu	500
	H <sub>2</sub>	Cu(NH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> → <u>3NH<sub>3</sub></u> → <u>CuNHCO<sub>2</sub></u> → <u>Cu(NCO)(OH)</u>	Cu	240
UO <sub>2</sub> eb <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub> (NH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> → <u>1,18NH<sub>3</sub></u>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	
	H <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub> (NH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> → <u>1,18NH<sub>3</sub></u>	UO <sub>2</sub>	

die Instabilität der C - F Bindung im Carbaminsäurefluorid  $\text{H}_2\text{N}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{<F} \end{array}$  46), welche durch die grosse Elektronegativität des Fluors bedingt ist. Im Aluminiumcarbammat vergrössert das über den Sauerstoff koordinierte Aluminium dessen Elektronegativität und schwächt so die C - O Bindung. Bei den B- und Uebergangsmetallcarbamaten fällt dann die Koordination über den Carbamatstickstoff immer mehr ins Gewicht, was sich darin äussert, dass keine Iminodicarbamatbildung mehr auftritt und dass das Ammoniak viel stärker als im Calciumcarbammat haftet (z.B. Zinkcarbammat). Bei den Uebergangsmetallcarbamaten wird dann das Cyanat zum Grund für die Wahl der Reaktionsmöglichkeit (59), weil es dem Kation auch Stickstoff als Ligandatom zur Verfügung stellen kann. Beide Reaktionsmöglichkeiten (58) und (59) führen bei den A- und B-Metallcarbamaten zu den Oxiden während aus den Carbamaten der leicht reduzierbaren Uebergangsmetalle Nickel und Kupfer die Metalle gebildet werden.



## 4. EXPERIMENTELLES ZUR DARSTELLUNG DER METALLCARBAMATE

### 4.1. DARSTELLUNG DER EDUKTE

Die Darstellung der Metalldimethylformamidperchlorate erfolgte nach den Vorschriften von Schneider <sup>30)</sup>. Es wurden im Falle von Nickel, Kupfer und Zink die in Wasser gelösten, mit wenig Perchlorsäure angesäuerten Metallperchlorate (Fluka, purum), im Falle des Galliums eine durch Auflösen von metallischem Gallium in Perchlorsäure erhaltene Lösung in eisgekühltes Dimethylformamid eingetropft, die Lösung am Rotationsverdampfer unter Vakuum vom Wasser befreit und die Produkte auskristallisiert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Dimethylformamid wurden die Substanzen am Vakuum getrocknet und dann zur weiteren Umsetzung verwendet.

Wasserfreies Calciumnitrat wurde aus kristallisiertem  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  durch Trocknen am Vakuum erhalten. Uranyl nitrat fiel beim Umkristallisieren von  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  aus Dimethylformamid, nachdem das Wasser am Rotationsverdampfer abgetrieben worden war, wasserfrei an. Aluminiumbromid (Fluka, purum) wurde durch Sublimation im Vakuum gereinigt, bevor es zur Umsetzung gelangte. Ammoniumcarbamate wurde nach einer von Tschudin <sup>47)</sup> entwickelten Methode durch Zusammenleiten von getrocknetem, gasförmigem Ammoniak und Kohlendioxid gewonnen.

### 4.2. ANALYSEN

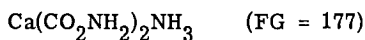
Die Zusammensetzung der Metallcarbamate wurde geprüft durch Analysen des Metallkations, des Ammoniaks und der Kohlensäure. Die Metalle wurden komplexometrisch nach Schwarzenbach <sup>48)</sup> titriert. Im Uranylcarbamate wurde das Uran permanganometrisch bestimmt <sup>49)</sup>. Kohlendioxid wurde nach einer von Scheidegger <sup>50)</sup> entwickelten Methode volumetrisch bestimmt, indem es durch Umsetzung des Produkts mit konzentrierter Phosphorsäure freigesetzt und nach dem Abtrennen von Fremdgasen in einer Mikrobürette gemessen wurde. Die Bestimmung von Ammoniak erfolgte in einer Büchi-Apparatur nach Kjeldahl.

Sämtliche Analysenresultate, die im folgenden angegeben werden, sind die Durchschnitte aus mindestens zwei Bestimmungen.

### 4.3. DARSTELLUNG DER METALLCARBAMATE

#### Calciumcarbamate

Im Metallautoklaven (Abb. 1), wurden 33 g (= 0,2 Mol) wasserfreies Calciumnitrat mit 46 g (= 0,6 Mol) Ammoniumcarbamate in 600 ml flüssigen Ammoniaks zur Reaktion gebracht. Bei Zimmertemperatur und einem Druck von 8 atm. wurde während 6 Stunden gerührt und dann filtriert. Das Produkt wurde 5 mal mit je 600 ml flüssigen Ammoniaks gewaschen. Während 48 Stunden wurde das weisse Produkt am Vakuum bei  $10^{-3}$  Torr getrocknet. Die Analyse ergab ein Produkt der Zusammensetzung

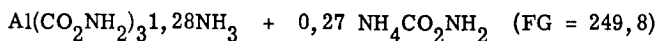


Analyse:	Ca	gef: 23,1%	theor: 22,7%
	NH <sub>3</sub>	gef: 28,6%	theor: 28,8%
	CO <sub>2</sub>	gef: 49,4%	theor: 49,7%

Die Ausbeute betrug 29,3 g (= 83 % der Theorie).

#### Aluminiumcarbamate

26,7 g sublimiertes Aluminiumbromid (= 0,1 Mol) wurden im Tieftemperaturreaktionsgefäß gelöst in 400 ml flüssigen Ammoniaks. In die Lösung wurden 9 Liter gasförmiges Kohlendioxid eingeleitet (= 0,4 Mol). Nun wurde 10 Std. unter Rühren am Rückfluss belassen. Nach dem Filtrieren wurde das weisse Produkt 6 mal mit je 400 ml flüssigen Ammoniaks gewaschen. Während 48 Std. wurde am Vakuum bei  $10^{-3}$  Torr getrocknet. Die Analyse ergab ein Produkt der Zusammensetzung



Analyse:	Al	gef. 10,7%	theor: 10,8%
	NH <sub>3</sub>	gef. 32,5%	theor: 32,8%
	CO <sub>2</sub>	gef. 57,1%	theor: 57,6%

Die Ausbeute betrug 17,6 g (= 70,3 % der Theorie). Das Produkt enthielt noch

Spuren von Bromid. Ebenfalls enthielt die Substanz, wie es auch in der Formel angegeben ist, noch überschüssiges Ammoniumcarbamat, welches durch nochmaliges Abpumpen am Vakuum sicher hätte entfernt werden können.

### Zinkcarbamat

35,5 g  $\text{Zn}(\text{DMF})_4(\text{ClO}_4)_2$  ( $= 6,4 \cdot 10^{-2}$  Mol) wurden mit 11,7 g Ammoniumcarbamat ( $= 0,15$  Mol) im Glasautoklaven in etwa 400 ml flüssigem Ammoniak umgesetzt. Die Reaktion unter Druck dauerte 8 Std. Nach dem Abfiltrieren wurde zuerst zweimal im Reaktionsgefäß mit je 400 ml und dann in einem Schlenk'schen Rohr noch 6 mal mit je 150 ml flüssigem Ammoniak gewaschen. Nach dem Abpumpen am Vakuum bei  $10^{-3}$  Torr während 26 Stunden wurde ein weißes Produkt der Zusammensetzung



erhalten.

Analyse:	Zn	gef:	30,0 %	theor:	29,9 %
	$\text{NH}_3$	gef:	30,9 %	theor:	31,0 %
	$\text{CO}_2$	gef:	40,7 %	theor:	40,2 %

Die Ausbeute betrug 7,35 g ( $= 51,5$  % der Theorie).

### Galliumcarbamat

95 g  $\text{Ga}(\text{DMF})_8(\text{ClO}_4)_3$  ( $= 0,1$  Mol) wurden im Glasautoklaven mit 32 g Ammoniumcarbamat ( $= 0,4$  Mol) in 700 ml flüssigem Ammoniak während 9 Stunden unter Druck zur Reaktion gebracht. Nach dem Abfiltrieren wurde 5 mal mit je 500 ml flüssigen Ammoniaks gewaschen und hernach am Vakuum während 40 Stunden getrocknet. Die Analyse ergab ein Produkt der Zusammensetzung



Analyse:	Ga	gef:	24,9 %	theor:	24,8 %
	$\text{NH}_3$	gef:	29,5 %	theor:	29,3 %
	$\text{CO}_2$	gef:	47,2 %	theor:	47,1 %

Das weisse Produkt wurde in einer Ausbeute von 25,6 g (= 91,1 % der Theorie) erhalten.

### Nickelcarbammat

Im Metallautoklaven wurden 80 g  $\text{Ni}(\text{DMF})_6(\text{ClO}_4)_2$  (= 0,1 Mol) zusammen mit 39 g Ammoniumcarbammat (= 0,5 Mol) in ungefähr 800 ml flüssigem Ammoniak bei einem Druck von 8 atm. während 16 Stunden umgesetzt und anschliessend filtriert. Nach dreimaligem Waschen mit je 800 ml flüssigem Ammoniak wurde am Vakuum während 90 Stunden bei  $10^{-3}$  Torr getrocknet. Dabei änderte das Produkt seine Farbe von Blau zu einem nicht ganz homogenen Grün. Die Analysenresultate führten zu einem Produkt der Zusammensetzung

	$\text{Ni}(\text{CO}_2\text{NH}_2)_2 \cdot 2,14\text{NH}_3$	(FG = 215,1)
Analyse:	Ni gef: 27,4 %	theor: 27,3 %
	$\text{NH}_3$ gef: 32,9 %	theor: 32,7 %
	$\text{CO}_2$ gef: 41,1 %	theor: 40,9 %

Die Ausbeute betrug 16,2 g (= 75 % der Theorie).

### Kupfercarbammat

91,3 g  $\text{Cu}(\text{DMF})_7(\text{ClO}_4)_2$  (= 0,118 Mol) wurden im Metallautoklaven mit 27,6g Ammoniumcarbammat (= 0,354 Mol) in 600 ml flüssigem Ammoniak umgesetzt. Nach 2 Stunden Rühren bei 8 atm. Druck wurde filtriert und 3 mal mit je 600 ml flüssigem Ammoniak gewaschen. Das dunkelblaue Rohprodukt wurde am Vakuum bei  $10^{-3}$  Torr während 48 Stunden abgepumpt. Die Analyse zeigte ein Produkt der folgenden Zusammensetzung an

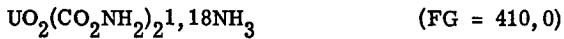
	$\text{Cu}(\text{CO}_2\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{NH}_3$	(FG = 234,6)
Analyse:	Cu gef: 27,0 %	theor: 27,4 %
	$\text{NH}_3$ gef: 36,6 %	theor: 36,2 %
	$\text{CO}_2$ gef: 36,7 %	theor: 37,5 %

Die Ausbeute betrug 19,5 (= 70,5 % der Theorie).

Auf die genau gleiche Art wurde auch ein Kupfercarbamat ausgehend vom Tetramminkupfer(II)-nitrat hergestellt. Die Reaktion verlief ebenfalls mit einer Ausbeute von 70 %.

### Uranylcarbamat

100 g wasserfreies Uranylнитrat (= 0,25 Mol) wurden im Metallautoklaven mit überschüssigem Ammoniumcarbamat in 700 ml flüssigem Ammoniak während 24 Stunden zur Reaktion gebracht. Nach dem Filtrieren wurde das Reaktionsgut in der Vorlage nochmals mit Ammoniumcarbamat unter Druck umgesetzt. Nach 5 maligem Waschen und Trocknen am Vakuum bei  $10^{-3}$  Torr während 48 Stunden ergab die Analyse ein Produkt der Zusammensetzung



Analyse:	U	gef:	58,7 %	theor:	58,1 %
	NH <sub>3</sub>	gef:	13,2 %	theor:	13,1 %
	CO <sub>2</sub>	gef:	21,7 %	theor:	21,5 %

Die Ausbeute betrug 24,2 g (= 62,3 % der Theorie).

## 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.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) M. Bernard, Ann. Chim. 6, 81 (1961)
- 2) M. Linhard, H. Flygare, Z. anorg. allg. Chem. 251, 25 (1943)
- 3) Gay-Lussac, Mém. Phys. Chim. Soc. Arcueil, 2, 211 (1809)
- 4) Gmelins Handbuch der anorg. Chemie Nr. 23, S. 327 (1936)
- 5) C. Faurholt, Z. anorg. allg. Chem. 120, 85 (1922) ; J. Chim. Phys. 22, 1 (1925)
- 6) B.R.W. Pinsent, I. Pearson, F.J.W. Roughton, Trans. Far. Soc. 52, 1594 (1956)
- 7) D.M. Kern, J. chem. Ed. 37, 14 (1960)
- 8) F.J.W. Roughton, J. Amer. chem. Soc. 63, 2930 (1941)
- 9) Gmelins Handbuch der anorg. Chemie Nr. 23, S. 357 (1936)
- 10) G.H. Burrows, G.N. Lewis, J. Amer. chem. Soc. 34, 993 (1912)
- 11) A. Guyer, T. Piechowicz, Helv. 27, 866 (1944)
- 12) H. Schütze, T. Piechowicz, Helv. 26, 242 (1943)
- 13) E. Teres, H. Behrens, Z. physikal. Chem. 139, 709 (1928)
- 14) M.E. Drechsel, Bull. Soc. Chim. France 31, 397 (1879)
- 15) U. Locher, Diplomarbeit ETH (1960)
- 16) A. Guyer, F. Schnorf, Diss. ETH (1950)
- 17) M.B. Jensen, Acta chem. scand. 12, 1657 (1958)
- 18) M. Linhard, Ber. deutsch. chem. Ges. 73, 177 (1940)
- 19) D. Janjic, Helv. 47, 1879 (1964)
- 20) F.O. Rossini et al., Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, National Bureau of Standards, Washington (1961)
- 21) K.B. Jazimirski, Thermochemie von Komplexverbindungen, Berlin (1956), S. 15
- 22) T.C. Waddington, Adv. inorg. Radiochem. 1, 205 (1959)
- 23) F.O. Rossini et al., Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, National Bureau of Standards, Washington (1952)
- 24) Inorg. Synth. 2, 87 (1946)
- 25) S. Abe, S. Takahashi, J. Chem. Japan 80, 92 (1959)
- 26) I.G. Farbenindustrie AG, D.R.P. 608'468 (1935)
- 27) A.L. Popov, Technique of inorganic Chemistry, S. 44, John Wiley Sons, New York-London (1963)

- 28) G.W.A. Fowles, *Progr. inorg. Chem.* 6, 1 (1964)
- 29) C.C. Addison, B.J. Hathaway, *Proc.chem.Soc. London* 1958, 51
- 30) W. Schneider, *Helv.* 46, 1842 (1963)
- 31) W. Schneider, unveröffentlichte Arbeiten
- 32) C.K. Jörgensen, *Inorganic Complexes*, S. 82, Academic Press, London (1963)
- 33) J.H. Enemark, R.H. Holm, *Inorg.Chem.* 3, 1516 (1964)
- 34) J.N. Nicherk, F.R.L. Schoening, *Acta Cryst.* 6, 227 (1953)  
K. Kiriyaama, H. Ibamoto, K. Matsuo, *Acta Cryst.* 7, 482 (1954)  
K. Krogmann, R. Mattes, *Z. Kristallogr.* 118, 291 (1963)
- 35) W. Schneider, unveröffentlichte Arbeiten
- 36) G.J. Bullen, R. Mason, P. Pauling, *Nature* 189, 291 (1961)
- 37) S.C. Wallwork, *Proc.chem.Soc. London* 1959, 311
- 38) K. Nakamoto, *IR-Spectra of Inorg. and Coordination Compounds*, John Wiley Sons, New York-London (1963)
- 39) H.H. Franck, B. Meppen, *Z. angew. Chem.* 43, 726 (1930)
- 40) H.G. Wiedemann, *Chemie Ingenieur Technik*, 36, 1105 (1964)
- 41) H.G. Wiedemann, H. Peters, *Z.anorg.allg.Chem.* 300, 142 (1959)
- 42) Franck, Makkus, Janke, *Kalkstickstoff*, S. 70, Stuttgart (1931)
- 43) C. Perret, *Bull.Soc.Chim. Mulhouse* 99, 10 (1933)
- 44) P. Sabatier, *Die Katalyse in der organischen Chemie*, Leipzig (1927)
- 45) R. Juza, H. Hahn, *Z.anorg.allg.Chem.* 244, 133 (1940)
- 46) M. Linhard, K. Betz, *Ber.deutsch.chem.Ges.* 73, 177 (1940)
- 47) H. Tschudin, *Diss. ETH*, erscheint demnächst
- 48) G. Schwarzenbach, *Die komplexometrische Titration*, Stuttgart (1957)
- 49) A. Vogel, *Quantitative Inorganic Analysis*, S. 333, London (1961)
- 50) H. Scheidegger, *Diss. ETH*, erscheint demnächst
- 51) J.J. Katz, G.T. Seaborg, *The Chemistry of the Actinide Elements*, S. 174, London (1957)



## LEBENS LAUF

Ich wurde am 13. März 1937 in Zürich geboren. Die Primarschule und das Gymnasium besuchte ich in Winterthur. Im Sommer 1956 bestand ich die Maturitätsprüfung Typus B. Anschliessend begann ich das Studium an der Abteilung für Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich. Im Frühjahr 1961 erhielt ich das Diplom als Ingenieur-Chemiker. Seither arbeitete ich am anorganisch-chemischen Institut von Prof. Dr. G. Schwarzenbach unter der Leitung von Prof. Dr. W. Schneider unter anderem an der vorliegenden Promotionsarbeit. Seit dem Herbst 1961 war ich zudem als Unterrichtsassistent tätig.

Zürich, im November 1965

Albert Sommerauer