

Es würde an dieser Stelle zu weit führen, auf die Strukturen der hochpolymeren Formen des Se, Te, As, Sb u. Bi näher einzugehen und ihre „metallischen“ Eigenschaften zu deuten. Darüber soll gesondert berichtet werden^{67).}

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Halbmetalle den hochpolymeren organischen Stoffen nahe verwandt sind. Atombindungen halten die Atome zusammen, wobei sich hoch- oder niedermolekulare Ringe, ebene Netze oder Raumnetzwerke bilden können. Da die Festigkeit der Bindungen mit steigendem Atomvolumen abnimmt, sind Umwandlungsvorgänge um so leichter möglich, je höher das Atomvolumen ist. Solche leicht eintretenden Phasenumwandlungen sind gerade für die Halbmetalle charakteristisch, und wir verstehen damit das Auftreten so vieler

⁶⁷⁾ H. Krebs, diese Ztschr. 64, 613 [1952].

Modifikationen bei den Halbmetallen. Die Erkenntnisse, die man durch die Röntgenanalyse und durch das Studium der Chemie der hochpolymeren organischen Verbindungen gewonnen hat, geben nun den Schlüssel zur Lösung des alten Problems der Allotropie der Halbmetalle.

Herrn Prof. Dr. B. Helferich gilt mein herzlicher Dank für die Förderung, die er diesen Arbeiten zuteil werden ließ. Für finanzielle Unterstützung danke ich dem Ministerium für Wirtschaft und Verkehr des Landes Nordrhein-Westfalen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die unter anderem ERP-Mittel zur Verfügung stellte, und der Gesellschaft von Freunden und Förderern der Rhein. Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn e.V.

Eingeg. am 10. November 1952 [A 478]

Anorganische Hochpolymere

Von Privat-Dozent Dr. rer. nat. H. SPECKER
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster

Es wird eine kurze Einführung in die Theorie der Hochelastizität gegeben; die Folgerungen aus dieser Theorie für rein anorganische Verbindungen erweisen sich als fruchtbar. Dabei zeigte sich, daß zur grundlegenden Kenntnis des hochelastischen bzw. plastischen Zustandes die besprochenen anorganischen Verbindungen als besonders einfache Modellsubstanzen vorteilhaft herangezogen werden können. Unter diesem Gesichtspunkt wurde das deformationsmechanische Verhalten des plastisch-elastischen Schwefels, abgeschreckter Schwefel-Phosphor-Schmelzen, des glasigen Selens und des hochpolymeren Phosphornitrilchlorids untersucht.

Aus der Vielzahl der anorganischen Hochpolymeren sollen hier nur diejenigen besprochen werden, die bei mittleren Temperaturen elastisch-plastische Eigenschaften zeigen und im ungedehnten Zustand röntgenamorph sind. Dabei steht die Frage im Vordergrund, inwieweit durch Untersuchung des plastisch-elastischen Zustandes auf die Struktur und Molekelpgröße dieser Verbindungen geschlossen werden kann. Diese Untersuchungsmethode scheint zunächst dem Anorganiker fern zu liegen und der technischen Chemie organisch-plastischer Massen vorbehalten zu sein. Doch darf darauf hingewiesen werden, daß auch bei vielen Silicaten aus dem deformationsmechanischen Verhalten die Bindungen und Struktur erschlossen werden können; die Sprödigkeit und Härte des Quarzes, die elastische Biegsamkeit des Glimmers und die plastische Verformung des Talkes ergeben in diesen Silicaten ein genaues Abbild der verschiedenen Bindungsarten und bestätigen die auf röntgenographischem Wege gefundene Struktur.

Von den anorganischen Hochpolymeren mit kautschukelastischen Eigenschaften interessieren vor allen Dingen der elastisch-plastische Schwefel, das hochpolymer Phosphornitrilchlorid, das wegen seiner überraschend großen Ähnlichkeit mit dem natürlichen Kautschuk auch „anorganischer Kautschuk“ genannt wird, und das glasige Selen. Einige andere Hochpolymere sind für die vergleichende Chemie anorganischer hochpolymerer Verbindungen von Interesse.

Die Theorie der Hochelastizität

Die strukturellen Untersuchungen der typischen Hochelastika haben ergeben, daß man es immer mit Stoffen zu tun hat, die im wesentlichen aus langkettigen Molekülen mit mehr oder weniger großer innerer Drehbarkeit bestehen. Für die Erscheinung der Hochelastizität hat sich die statistisch-kinetische Beurteilungsweise heute allgemein durchgesetzt; sie wurde erstmalig von Wöhlsch¹⁾ ausgesprochen, später besonders von K. H.

¹⁾ E. Wöhlsch, Verh. d. physik. med. Ges., Würzburg N. F. 51, 53 [1926].

Meyer²⁾ exakt formuliert und schließlich von W. Kuhn³⁾ zu einer umfassenden Theorie ausgebaut.

Die Tendenz eines gedeckten Kautschukfadens, seine ursprüngliche Länge wieder anzunehmen, beruht auf dem Bestreben der einzelnen gekrümmten Molekülen, aus einer unwahrscheinlichen Anordnung in eine wahrscheinlichere überzugehen (Entropieänderung). Demgegenüber ändert z. B. ein gedeckter Stahlraht seine innere Energie, indem bei gleichbleibendem Ordnungszustand der Teilchen lediglich eine Verschiebung aus dem Minimum ihrer Potentialmulden stattfindet, in dem sie sich im Gitter befinden.

Unter gewissen vereinfachenden Annahmen über die innere Drehbarkeit der Kettenmoleküle eines kautschukelastischen Stoffes läßt sich nach Kuhn ein quantitativer Ausdruck für die Entropieänderung bei einer bestimmten Dehnung ableiten, der unter Benutzung allgemein gültiger thermodynamischer Beziehungen für den ideal kautschukelastischen Körper zu einem formelmäßigen Zusammenhang zwischen elastischer Kraft und dem Molekulargewicht der Kettenmoleküle führt. Diese quantitativen Beziehungen besitzen strenge Gültigkeit nur bei der Betrachtung der einzelnen idealen Knäuelmoleküle, bei denen von einer Beeinflussung durch fremde Moleküle usw. abgesehen werden kann. Dieser Zusammenhang zwischen Elastizitätsmodul idealer kautschukelastischer Hochpolymerer und Molekulargewicht wird durch die Formel

$$E = \frac{aRT \cdot \rho}{M}$$

(Definition des E-Moduls: s. W. Kuhn, diese Ztschr. 52, 289 [1939]).

zum Ausdruck gebracht, wobei ρ die Dichte des Körpers bedeutet. Nun erhält man aus dem Elastizitätsmodul nicht das Molekulargewicht M der ganzen Kettenmolekeln, sondern das sog. Netzgewicht, d. h. das Gewicht der Kettenstücke zwischen zwei Fixpunkten des Netzwerkes. Der Faktor a ist etwas unsicher und wird von Kuhn mit 3 angegeben. Jenckel⁴⁾ fand experimentell bei vernetzten Polystyrolen 1,3 statt 3. P. J. Flory⁵⁾ dagegen fand an vernetztem Polyisobutylene den Zahlenfaktor 3 bestätigt. Trotz dieser gewissen Unsicherheit wird man zur Anwendung dieser Beziehung für die annähernde Bestimmung des Molekulargewichts.

²⁾ K. H. Meyer, Kolloid-Z. 59, 208 [1932], Helv. Chim. Acta 18, 570 [1934].

³⁾ W. Kuhn, Kolloid-Z. 68, 2 [1934]; 76, 258 [1936]; diese Ztschr. 52, 289 [1939].

⁴⁾ E. Jenckel, Kolloid-Z. 125, 106 [1952] (Diskussionsbemerkung).

⁵⁾ P. J. Flory, J. Polymer Sci. 4, 225 [1949].

gewichtetes durchaus berechtigt sein, da andere aus dieser umfassenden Theorie abgeleitete physikalische Eigenschaften kettenförmiger Hochpolymerer experimentell voll bestätigt wurden^{6).}

Der elastisch-plastische Schwefel

Beim Erhitzen einer Schwefel-Schmelze beobachtet man bei etwa 160 °C eine sprunghafte Erhöhung der Viscosität. Das deutet man bekanntlich so, daß sich aus den S₈-Ringen sehr langketige Moleküle bilden. Hierfür sprechen u. a. folgende experimentelle Beweise:

- 1) Die außerordentlich hohe Viscosität der Schwefel-Schmelzen ist charakteristisch für langketige Polymere.
- 2) Flüssiger Schwefel zeigt Strukturviscosität.
- 3) Die abgeschreckte Schwefel-Schmelze läßt sich zu elastischen Fäden ausziehen, die auf das sechs- bis achtfache der ursprünglichen Länge dehnbar sind und dann ein Röntgenfaserdiagramm zeigen.

Ob diese Ketten „offene Enden“ haben oder ob es sich um sehr große langgestreckte Ringe handelt, soll hier nicht erörtert werden.

Die Fragestellung beim elastisch-plastischen Schwefel ist nun folgende:

- a) Wieviel Prozente des hochpolymeren Schwefels sind in der Schmelze vorhanden?
- b) Wie lang sind die Schwefel-Ketten bzw. wie groß ist das Molekulargewicht?

Zu a): Wie aus einer einfachen Rechnung und experimentellen Befunden⁷⁾ in letzter Zeit gezeigt werden konnte, wird man die bisherigen Angaben der Literatur korrigieren müssen. Der Anteil an hochmolekularem, in Schwefelkohlenstoff nicht löslichem Schwefel beträgt etwa 80% und nicht 40, wie allgemein angegeben wird.

Zu b): Für das Molekulargewicht berechnen Powell und Eyring⁸⁾ aus Gleichgewichtsbeziehungen und der Floryschen Gleichung⁹⁾ zwischen Viscosität und Molgewicht die Kettenlänge des elastisch-plastischen Schwefels in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 1000 und 10000 Schwefel-Atomen. Man wird sich fragen, ob bei dem so komplexen Problem der Viscositätsanomalie das Molgewicht des Schwefels nicht auf anderem Wege annähernd bestimmt werden kann. Es wurde versucht, durch eine Untersuchung der abgeschreckten Schmelzen Aufklärung zu erhalten, indem die elastischen Eigenschaften des hochpolymeren Schwefels nach dieser Richtung hin ausgewertet wurden.

Die elastischen Eigenschaften des Schwefels wurden bereits von Strong¹⁰⁾, K. H. Meyer¹¹⁾ und Sakurada und Erbring¹²⁾ untersucht. Alle stellten im gedehnten und ungedehnten Zustand weitgehende Ähnlichkeit des elastisch-plastischen Schwefels mit dem unvulkanisierten Kautschuk fest. So lassen sich z. B. die elastischen Eigenschaften des reinen Schwefels, ähnlich wie beim unvulkanisierten Kautschuk, nur sehr schwierig untersuchen, da auch schon bei geringer Verformung immer ein plastisches Fließen eintritt. Beim Kautschuk geht man daher so vor, daß die elastischen Eigenschaften an schwach vulkanisierten Kautschukproben untersucht werden. Auch der Schwei-

fel läßt sich durch Zusatz von Stoffen wie Phosphor, Phosphorpentasulfid u. a. „vulkanisieren“. Der mit diesen Zusätzen versehene Schwefel konnte in seinen elastischen Eigenschaften bequem untersucht werden und blieb monatelang hochelastisch. Damit konnte die Haltbarkeit der abgeschreckten Schwefel-Schmelze um Zehnerpotenzen gesteigert werden¹³⁾.

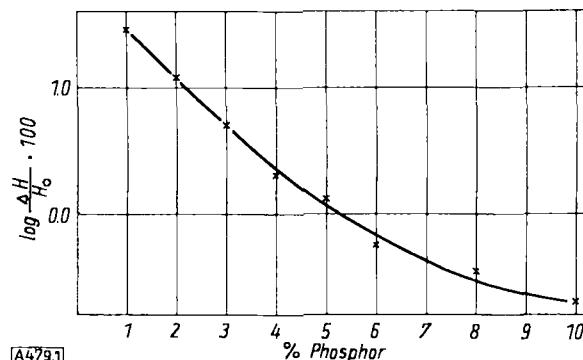


Bild 1
Reversible Verformung in Abhängigkeit vom Phosphor-Gehalt
Belastung 1 kg/cm²

In Bild 1 ist die Abhängigkeit der elastischen Eigenschaften des Schwefels vom Phosphor-Gehalt dargestellt. H₀ bedeutet die Ausgangshöhe des Prüfkörpers, ΔH die elastische Druckverformung bei 1 kg/cm² Belastung. Mit einer gewissen Reserve wird man die elastische Verformung auf den Phosphor-Gehalt Null extrapolieren dürfen. Dann erhält man direkt aus der reziproken Verformung, da die Belastung 1 kg/cm² betrug, für den reinen elastisch-plastischen Schwefel einen E-Modul von 0,8 bis 2 kg/cm². Setzt man diesen Wert in die oben diskutierte Formel von Kuhn ein, dann erhält man ein Netzbogengewicht von 60–150000 oder einen Polymerisationsgrad des Schwefels von mindestens 2–5000 Atomen.

Schwefel-Phosphor-Körper als Modellsubstanz für den hochelastischen und glasartigen Festkörper

Noch von einem anderen Gesichtspunkt waren die deformationsmechanischen Untersuchungen bei den Schwefel-Phosphor-Körpern aufschlußreich¹⁴⁾. Durch Variation der dem flüssigen Schwefel zugesetzten Phosphor-Mengen kann man den abgeschreckten Massen jede gewünschte Konsistenz geben, von der des hochelastischen-plastischen Schwefels bis zu den ausgesprochen spröden glasartigen Körpern. In Anbetracht der guten Reproduzierbarkeit der Eigenschaften bildet das System Schwefel-Phosphor offenbar ein vorzügliches, einfaches anorganisches Modell des elastisch-plastischen Festkörpers bzw. des Glaszustandes. Das experimentelle Studium dieser Mischungen ist daher von grundsätzlichem Wert für die Kenntnis des hochelastischen Zustandes überhaupt.

Hierzu darf folgendes vorausgeschickt werden:

Nach W. Kuhn stellt sich der Elastizitätsmodul im allgemeinen dar durch die Beziehung

$$E = E_{01} \cdot e^{-\frac{t}{\lambda_1}} + E_{02} \cdot e^{-\frac{t}{\lambda_2}} \dots \dots$$

E₀₁ und E₀₂ sind die Grundwerte der Teilelastizitätsmodule, welche auf bestimmte Zusammenhaltmechanismen der Substanz zurückgehen. λ₁ und λ₂ sind Relaxationszeiten; sie sind ein Maß für die Geschwindigkeiten, mit welchen eine in der Substanz vorhandene Spannung sich ausgleicht. λ₁ und λ₂ sind sehr stark von der Temperatur abhängig, die Grundelastizitätsmodule nur sehr

⁶⁾ In einer neueren Arbeit von W. Kuhn (Z. makrom. Chem., 6, 224 [1951]) wird gezeigt, daß das Netzbogengewicht bei nicht vulkanisierten Substanzen eine Funktion der Zeit t (Zeit zwischen Deformation und Messung der Rückstellkraft) ist oder sein kann. M_c ist nach erfolgter Dehnung das Netzbogengewicht derjenigen Fadenteile, welche während der Zeit t ihre Makrokonstellation (s. später) gerade noch nicht geändert haben.

⁷⁾ H. Specker, Z. anorg. allg. Chemie 261, 116 [1950]; Kolloid-Z. 125, 106 [1952].

⁸⁾ R. E. Powell u. H. Eyring, J. Amer. Chem. Soc. 65, 602 [1943]; dort weitere Literatur.

⁹⁾ P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc. 62, 1057 [1940].

¹⁰⁾ M. D. J. Strong, J. Physic. Chem. 32, 1225 [1928].

¹¹⁾ K. H. Meyer u. Y. Go, Helv. Chim. Acta 17, 1481 [1934].

¹²⁾ K. Sakurada u. H. Erbring, Kolloid-Z. 72, 1291 [1935].

¹³⁾ H. Specker, Z. anorg. allg. Chemie 261, 116 [1950].

¹⁴⁾ H. Specker, diese Ztschr. 61, 439 [1949].

wenig. Für das Verhalten eines hochpolymeren Stoffes sind daher besonders die Größen der λ , ... bzw. allgemein gesagt, die Verteilung der E_0 über die zugehörigen λ von ausschlaggebender Bedeutung. Ist etwa $\lambda_2 > \lambda_1$ und $E_{01} > E_{02}$, so findet man Hochelastizität, falls man die Messung in der Zeit $\lambda_2 \cdot t > \lambda_1$ ausführt.

Je weiter die λ in ihrer Größe und Temperaturabhängigkeit auseinander liegen, desto größer ist das Temperaturgebiet, in welchem Hochelastizität beobachtet wird. Im allgemeinen sind die zu dem Teillelastizitätsmodul E_{01} gehörigen λ -Werte bei den kautschukelastischen Hochpolymeren sehr gering (bei Kautschuk $E_{01} = 1 \cdot 10^{11}$, $E_{02} = 2 \cdot 10^8 \text{ dyn/cm}^2$; $\lambda_1 = 10^{-8} \text{ sec}$, $\lambda_2 \rightarrow \infty$).

Eine molekularkinetische Interpretation ist im Anschluß an *Kuhn* folgendermaßen möglich: Bei der Deformation eines hochpolymeren Stoffes wird einerseits die Lage der einzelnen Atome zu ihren nächsten Nachbarn geändert und dadurch eine gewisse elastische Spannung erzeugt. Andererseits ändert sich die Knäuelung der einzelnen Kettenmolekeln, was auf Grund der statistischen Theorie zu einer weiteren Spannung Anlaß gibt. Bei mittleren Temperaturen wird nun ein Ausgleich der Spannungen erster Art leicht möglich sein, da es hierzu nur jeweils der Überwindung kleiner Potentialschwellen bedarf. Eine Wiederherstellung der statistischen Gleichgewichts-Knäuelgestalt der einzelnen Moleküle erfordert indessen eine erheblich größere Zeit, da hierzu jeweils Fließvorgänge über wesentlich größere Bereiche stattfinden müssen. *Kuhn* unterscheidet dementsprechend „Mikro“- und „Makro-Brown'sche Bewegung“, die zum Ausgleich der beiden genannten Spannungen führen.

In Bild 2 ist die elastische Verformung $\Delta H/H_0$ als Funktion der Temperatur für eine größere Anzahl von Schwefel-Phosphor-Mischungen dargestellt. Man erkennt, daß zunächst bei gleicher Phosphor-Konzentration mit steigender Temperatur die elastische Verformung stark ansteigt. In

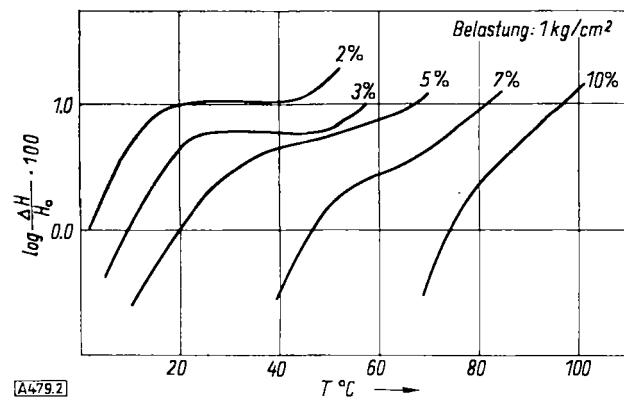


Bild 2

Verformung in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Phosphor-Gehalt; die den Kurven zugrunde liegenden Meßpunkte sind Mittelwerte aus je 10 Einzelbestimmungen

diesem Temperaturgebiet wirkt sich nach *Kuhn* die Abnahme der Relaxationszeit λ_1 auf Grund der „Mikro-Brown'schen Bewegung“ zunehmend aus. In einem mittleren Temperaturbereich ändert sich bei kleinem Phosphor-Gehalt die Verformung nur sehr wenig; dies ist so zu erklären, daß die Spannung erster Art abklingt, während die „Makro-Brown'sche Bewegung“ noch zu vernachlässigen ist. Bei noch höherer Temperatur tritt dann eine merkliche Abnahme der Relaxationszeit λ_2 auf Grund der „Makro-Brown'schen Bewegung“ als wesentlich in Erscheinung. Bei steigendem Phosphor-Gehalt wird dies Erweichungsintervall immer mehr nach höheren Temperaturen verschoben. Das ist nur dadurch zu erklären, daß die Zusammenhaltmechanismen erster Art (Relaxationszeit λ_1) stärker geworden sind; λ_1 nimmt mit steigendem Phosphor-Gehalt zu. Außerdem nimmt die Erscheinung der Hochelastizität (λ_2) im Erweichungsgebiet mehr und mehr ab; die beiden Relaxationszeiten λ_1 und λ_2 nähern sich immer mehr. Schließlich hat man bei hohem Phosphor-Gehalt im wesentlichen nur noch ein dreidimensional verknüpftes Gebilde aus relativ niedrigmolekularen Netzbögen wie bei den Gläsern.

Das glasige Selen

Über die einzelnen Zustandsformen des Selens ist in dem vorstehenden Bericht von *Krebs* (s. S. 293) ausführlich berichtet worden.

Das deformationsmechanische Verhalten des Selen-Glases ist oftmals Gegenstand umfangreicher Untersuchungen gewesen. Es besitzt bei Zimmertemperatur die für Gläser typische Eigenschaft der Sprödigkeit. Eine zusammenfassende Darstellung dieser Eigenschaften findet sich bei *Tammann*¹⁵⁾.

Nach *K. H. Meyer* und *Sievers*¹⁶⁾ hat das glasige Selen in einem sehr engen Temperaturbereich (70–73 °C) ausgesprochen kautschukelastische Eigenschaften. *Prins* und *Dekeyser*¹⁷⁾ untersuchten die elastisch-plastischen Eigenschaften des glasigen Selens bei 70 °C; nach diesen Versuchsergebnissen ist das Selen nur teilweise reversibel dehnbar.

Nach *Jenckel* und *Kutzelnigg*¹⁸⁾ hat der Elastizitätsmodul des glasigen Selens bei 30 °C den Wert 0,5 bis $1 \cdot 10^3 \text{ kg/mm}^2$. In dieser Arbeit wird besonders auf die experimentelle Schwierigkeit hingewiesen, reproduzierbare Meßwerte zu erhalten; Selen-Fäden mit unterschiedlichen Darstellungs- und Abkühlungstemperaturen zeigen ein ganz anderes mechanisches Verhalten. Unter verschiedenen Versuchsbedingungen erhält man stets starke Verschiedenheiten im elastisch-plastischen Verhalten der gegossenen Selen-Fäden.

Das wird man nach *Jenckel*¹⁹⁾ und *Briegleb*²⁰⁾ auf die auch von *Krebs* diskutierte Möglichkeit verschiedener Molekulanordnungen im Selen-Glas, die von der „Vorgeschichte“ der Prüfkörper abhängig sind, zurückführen können; ferner werden die Fäden ihre Struktur bei starker Dehnung in nicht mehr übersehbarer Weise ändern, oder es wird sogar teilweise Kristallisation eintreten. Dann verläßt man aber den Glaszustand; es liegen völlig andere Verhältnisse vor.

Auch schon bei tieferen Temperaturen findet, worauf besonders *Dekeyser* und *Prins*²⁰⁾ sowie *Das* und *Das Guyta*²¹⁾ hinweisen, bei mechanischer Beanspruchung eine stark beschleunigte Umwandlung des Selen-Glases in das hexagonale Selen statt.

Diese möglichen Unsicherheiten aus der Meßmethode können durch eine andere Versuchsmethode vermieden werden, indem die elastisch-plastischen Eigenschaften des Prüfkörpers nicht durch Dehnung an dünnen Fäden untersucht werden, sondern durch „Druckverformung“ an Körpern mit großer Belastungsfläche (1 cm²). Nach dieser Methode sind die Verformung und die im Prüfkörper hervorgerufene Spannung verhältnismäßig gering²²⁾.

Diese deformationsmechanischen Messungen ergaben folgendes: Die elastisch-plastischen Eigenschaften des glasigen Selens ändern sich kontinuierlich zwischen 40 und 85 °C. Das von *Meyer* und *Sievers* betrachtete eng begrenzte Hochelastizitätsintervall zwischen 70 und 73 °C ist keine besondere Eigenschaft des Selen-Glases in diesem Temperaturbereich. Bei jeder Temperatur oberhalb des Erweichungspunktes ($30,7^\circ \pm 0,6^\circ$) ist die Dehnung bzw. Verformung in Abhängigkeit von der Belastungszeit teilweise reversibel (siehe Bild 3). Liegt die Belastungszeit noch innerhalb der Größenordnung der bei dieser Temperatur maßgebenden Relaxationszeiten, dann ist die Verformung stets teilweise reversibel. Das Temperaturgebiet

¹⁵⁾ G. Tammann, D. Glaszustand, Leipzig 1933.

¹⁶⁾ K. H. Meyer u. J. F. Sievers, Naturwiss. 25, 171 [1935].

¹⁷⁾ J. A. Prins u. W. Dekeyser, Physica [2], 4, 902 [1937].

¹⁸⁾ E. Jenckel, u. A. Kutzelnigg, Kolloid-Z. 84, 267 [1938].

¹⁹⁾ G. Briegleb, Z. physik. Chem., Abt. A, 144, 321, 340 [1930].

²⁰⁾ W. Dekeyser u. J. A. Prins, Physica [2], 6, 1009 [1939].

²¹⁾ S. R. Das u. K. Das Guyta, Nature [London] 143, 165 [1939].

²²⁾ H. Specker, Kolloid-Z. 117, 108 [1950].

um 70° ist nur dadurch ausgezeichnet, daß die äußeren Bedingungen zum Nachweis der elastischen Eigenschaften des immer mehr erweichenden Selen-Glases besonders günstig liegen.

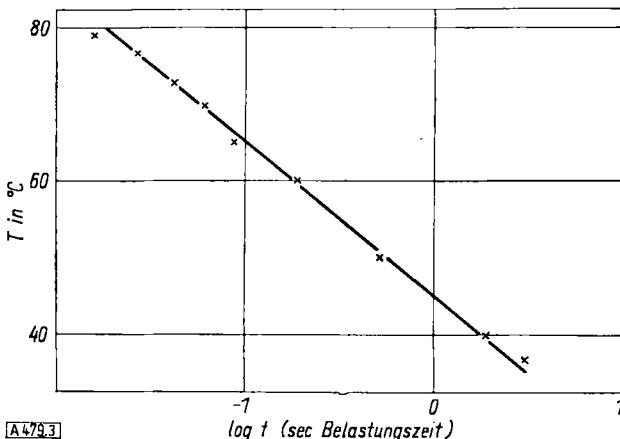


Bild 3

Maximale Belastungszeit für reversible Verformung des Selen-Glases in Abhängigkeit von der Temperatur; Belastung 1 kg/cm²

In Bild 3 ist die reversible Verformung in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. (Die Werte kleiner als 0,1 sec sind dabei extrapoliert). Sie sind als Kenngrößen für die bei größerer Belastungszeit ausgeführten Messungen aufzufassen; sie haben keine physikalische Bedeutung.

Die im Temperaturbereich von 35–80 °C gemessenen maximalen Belastungszeiten für reversible Verformung zeigen eine stetige Abnahme der Relaxationszeiten λ mit steigender Temperatur. Das bedeutet eine Vergrößerung des plastischen Verformungsanteils, also zunehmende Erweichung mit steigender Temperatur. Die gleichen deformationsmechanischen Erscheinungen findet man bei Phosphor-reichen Schwefel-Körpern (siehe oben), bei hochvulkanisiertem Kautschuk (Hartgummi) und bei den Silicatgläsern. Diese Befunde stimmen mit den Forderungen der erweiterten Theorie der Relaxation der Gläser von W. Kuhn überein. Man muß deshalb mit Notwendigkeit für das glasige Selen eine unregelmäßige Raumnetzstruktur folgern, wie sie den typischen Gläsern eigen ist. Ein solches Strukturbild hat schon W. Hückel²³⁾ entworfen.

Das hochpolymere Phosphornitrilchlorid

(Der anorganische Kautschuk)

Die Phosphornitrilchloride sind wegen ihrer für anorganische Verbindungen ungewöhnlichen Eigenschaften von vielen Autoren untersucht worden. Seit ihrer Entdeckung durch Liebig und Wöhler²⁴⁾ haben u. a. Stokes²⁵⁾, Schenck²⁶⁾, Jaeger²⁷⁾, de Ficquemont²⁸⁾, Schmitz-Dumont²⁹⁾ und in neuester Zeit Bode und Mitarbeiter³⁰⁾ die Struktur der niedrigmolekularen Phosphornitrilchloride — $(\text{PNCl}_2)_3$, $(\text{PNCl}_2)_4$ — untersucht. Struktur- und Molekulargröße dieser einfachen Verbindungen sind heute völlig geklärt.

Bekanntlich gehen das trimere und das tetramere Phosphornitrilchlorid bei 300 °C innerhalb weniger Stunden in

²³⁾ W. Hückel, Anorgan. Strukturchemie, Stuttgart 1948, S. 780.

²⁴⁾ J. Liebig u. A. Wöhler, Liebigs Ann. Chem. 11, 9 [1834].

²⁵⁾ H. N. Stokes, Amer. Chem. J. 17, 275 [1895]; 18, 629 [1896]; 19, 782 [1897].

²⁶⁾ R. Schenck u. G. Römer, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1343 [1924]; dort weitere Literatur.

²⁷⁾ F. M. Jaeger u. J. Beintema, Proc. Acad. Amsterdam 35, 756 [1932].

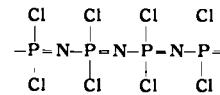
²⁸⁾ A. M. de Ficquemont, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 202, 423 [1936]; 204, 689 [1937]; 204, 867 [1937].

²⁹⁾ O. Schmitz-Dumont u. H. Külkens, Z. anorg. allg. Chemie 238, 189 [1938]; — u. A. Bracchios, ebenda 243, 119 [1939]; O. Schmitz-Dumont, Z. Elektrochemie 45, 651 [1939].

³⁰⁾ H. Bode u. H. Bach, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 215 [1942]; H. Bode, diese Ztschr. 60, 67 [1948]; 61, 438 [1949].

ein hochpolymeres Produkt über. Es ist hochelastisch, dem natürlichen Kautschuk zum Verwechseln ähnlich und ist wegen dieser Eigenschaften als „anorganischer Kautschuk“ in die Literatur eingegangen.

In einer ausführlichen Arbeit wurde von K. H. Meyer und Mitarbeitern³¹⁾ auf Grund der hochelastischen Eigenschaften und der röntgenographischen Strukturuntersuchung an gedehnten Fäden ein Strukturbild des anorganischen Kautschuks entworfen; demnach besteht dieser aus langen Ketten von folgender Struktur:



Auch die chemischen Eigenschaften dieser Verbindung lassen sich mit dieser Strukturformel zufriedenstellend erklären, zum Unterschied von anderen Kettenformeln, wie sie von anderen Autoren diskutiert worden sind. In einer vorsichtigen Abschätzung der Molekulgröße wird von den genannten Forschern das Molekulargewicht mit mindestens 20000 angegeben.

Es schien aufschlußreich zu sein, das deformationsmechanische Verhalten dieser interessanten Verbindung genauer zu untersuchen und an dieser rein anorganischen einfachen Substanz die Erscheinungen der Hochelastizität in Anlehnung an die moderne Theorie nach Kuhn zu überprüfen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind folgende:

Bei sorgfältig hergestellten Proben³²⁾ ist die Verformung auch bei längeren Belastungszeiten und in verhältnismäßig großen Temperaturbereichen ($\Delta T = 110^\circ$) reversibel. In Bild 4 sind die Ergebnisse einer Versuchsreihe bei 50° und

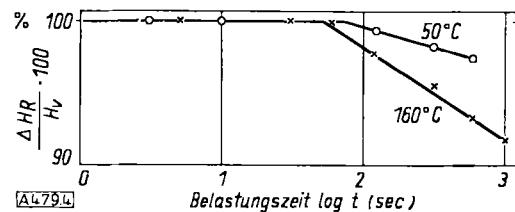


Bild 4

Reversible Verformung des $(\text{PNCl}_2)_3$ bei 50° und 160 °C in Abhängigkeit von der Belastungszeit; Belastung: 1 kg/cm²

160 °C aufgetragen. Bei 160 °C und 1000 sec Belastungszeit (1 kg/cm²) beträgt die reversible Verformung noch über 90%; bei Zimmertemperatur ist bei anderen untersuchten Proben die Verformung noch nach mehreren Stunden Belastungszeit völlig reversibel. Das entspricht der Kuhnschen Forderung einer extrem großen Relaxationszeit eines Gründelastizitätsmoduls bei ideal hochelastischen Stoffen. Vergleichende Versuchsreihen mit hochwertigen, schwach vulkanisierten natürlichen Kautschuken ergaben innerhalb dieses großen Temperaturintervall ungunstigere Verformungs- bzw. Rückfederungseigenschaften. Der sorgfältig dargestellte anorganische Kautschuk ist in diesen mechanischen Eigenschaften dem natürlichen Kautschuk mindestens gleichwertig.

Eine weitere Forderung der erweiterten Theorie hochelastischer Stoffe ist die Zunahme des Elastizitätsmoduls proportional der absoluten Temperatur. In Bild 5 ist die elastische Verformung eines hochpolymeren Phosphornitrilchlorides in Abhängigkeit von der Temperatur eingezeichnet. Mit steigender Temperatur nimmt die Verformung

³¹⁾ K. H. Meyer u. Mitarbeiter, Helv. Chim. Acta 19, 930 [1936].

³²⁾ H. Specker, Z. anorg. allg. Chem. 263, 133 [1950].

ab, d. h. der Elastizitätsmodul nimmt zu. So errechnet sich z. B. aus Kurve I bei 40 °C (313° K) ein Elastizitätsmodul von 2,5 kg/cm², bei 140 °C (413° K) von 3,2 kg/cm².

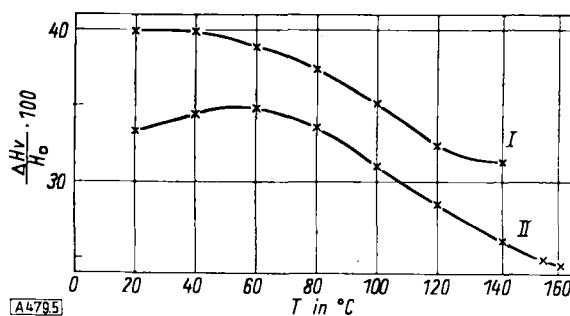


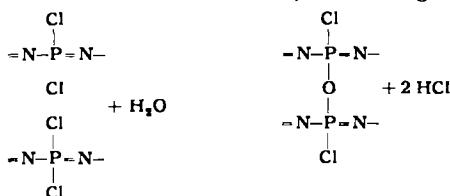
Bild 5

Reversible Verformung des $(\text{PNCl}_2)_n$ in Abhängigkeit von der Temperatur; Probe I 4 h alt, Probe II 7 Tage an der Luft gealtert; Belastung 1 kg/cm²

Das ergibt eine gute Übereinstimmung der geforderten Proportionalität zwischen E-Modul und absoluter Temperatur. Ähnlich gute Werte ergeben sich aus Kurve II des Bildes 5 zwischen 60° und 160 °C.

Interessant ist die Änderung der Verformung von an der Luft gealterten Proben. Während von der Luft abgeschlossene Prüfkörper auch nach Monaten keine Veränderung zeigen, nimmt der E-Modul der der Luft ausgesetzten Proben stark zu. Das läßt sich damit erklären, daß die Luftfeuchtigkeit eine teilweise Hydrolyse bewirkt. Unter Abspaltung von 2 HCl zwischen zwei aneinander liegen-

den $\overset{\text{Cl}}{\text{P}-\text{O}-}$ -Gruppen tritt eine Vernetzung benachbarter Ketten über Sauerstoff-Brücken ein, etwa in folgender Art:



Dabei tritt natürlich eine Abnahme des Netzbogengewichtes ein und damit eine Zunahme des E-Moduls, wie es die Theorie nach Kuhn verlangt.

Durch diesen einfachen und übersichtlichen chemischen Vorgang in einer hochpolymeren Moleköl ist die Möglichkeit gegeben,

aus rein analytischen Daten die Vernetzung zu berechnen und somit den anorganischen Kautschuk als ein sehr einfaches anorganisches Modell für die Abhängigkeit des E-Moduls vom Netzbogengewicht zu benutzen, zum Unterschied von den immer unübersichtlichen Bindungsverhältnissen bei organischen hochelastischen Hochpolymeren. Damit ließe sich die eingangs erwähnte Unsicherheit in der Größe des Faktors a in der Beziehung

$$M_c = \frac{aRT \cdot e}{E}$$

überprüfen. Hinzu kommt noch, daß eine weitere, durch die Anwesenheit niedrigmolekularer Anteile bedingte Unsicherheit durch richtige Lenkung der Polymerisation des Phosphornitrilchlorides vermieden werden kann³³⁾.

In einer großen Anzahl von Messungen wurde der E-Modul gleichmäßig hergestellter Prüfkörper aus $(\text{PNCl}_2)_n$ bestimmt. Es ergab sich ein Durchschnittswert von 2 kg/cm² bei 25 °C. Setzt man diesen Wert in die Beziehung von Kuhn ein, dann errechnet sich ein Netzbogengewicht von über 80000, d. h. eine Kettenmoleköl besteht aus mindestens 700 $(\text{PNCl}_2)_n$ -Gliedern; das wahre Molekulargewicht wird, wie eingangs diskutiert wurde, noch größer sein³³⁾.

Schlußbemerkungen

Weitere anorganische Verbindungen, die bei mittleren Temperaturen hochelastisch sind und deren Zusammensetzung chemisch exakt definiert ist, sind nicht bekannt. Wohl entstehen bei der vorsichtigen Hydrolyse von SiCl_4 zähe, gummiartige Stoffe, die annähernd einer Formel $(\text{SiOCl}_2)_n$ entsprechen³⁴⁾. Der von uns unternommene Versuch, von dem tetrameren Dichlorsiloxan — $(\text{SiOCl}_2)_4$ — in Anlehnung an die Polymerisation des $(\text{PNCl}_2)_n$ zu einem definierten Polydichlorsiloxan zu kommen, gelang nicht. Eine Darstellung auf diesem Wege wäre für die vergleichende Chemie anorganischer Hochpolymerer von besonderem Interesse gewesen.

Es ist zweifelhaft, ob reine anorganische Hochpolymere mit kautschukelastischen Eigenschaften technische Bedeutung in breiterem Maße gewinnen können. Dagegen spricht ihre starke Neigung zur hydrolytischen Zersetzung. Sie können aber wegen ihrer einfachen Zusammensetzung und übersichtlichen Bindungsverhältnisse vorteilhaft zur Klärung grundlegender Fragen des hochelastischen und des Glaszustandes herangezogen werden. Vor allem in dieser Richtung sind die beschriebenen Untersuchungen zu werten.

Eingeg. am 10. November 1952 [A 479]

³³⁾ F. Patat u. F. Kollinsky, Makromol. Chem. 6, 292 [1951].

³⁴⁾ Diskussionsbemerkung Vortragstagung GDCh, Bonn 1947.

Zuschriften

Trägerfreie Isolierung der durch Neutroneneinfangreaktion entstandenen Radioisotope der Seltenen Erden

Von Dr. W. HERR

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

Oft wird für physikalische, chemische oder physiologische Untersuchungen mit Radioisotopen eine sehr hohe Konzentration des Indikators verlangt. Verfahren zur Gewinnung künstlich radioaktiver Atomarten, die aus dem (n, γ) -Kernprozeß entstehen, wurden für einige Elemente bereits beschrieben¹⁾. Die Isolierung gelingt durch ein Szillard-Chalmers-Verfahren²⁾, d. h. das betreffende Atom wird aus seiner Bindung gerissen und kann als freies Atom oder Ion aus der bestrahlten Substanz analytisch abgetrennt werden. Voraussetzung ist, daß zwischen den Verbindungsformen kein nennenswerter Isotopen-Austausch stattfindet.

Verschiedene Elemente der Seltenen Erden, wie Dysprosium, Samarium, Europium usw. sind durch extrem große Wirkungsquerschnitte für langsame Neutronen ausgezeichnet; die gebil-

¹⁾ O. Erbacher u. K. Philipp, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 893 [1936]; W. Herr, Z. Naturforschg. 3a, 645 [1948], 7b, 55 [1952]; s. a. Wahl u. Bonner: Radioactivity applied to Chemistry, John Wiley & Sons Inc., New York [1951], Tabelle S. 467.

²⁾ L. Szilard u. T. A. Chalmers, Nature [London] 134, 462 [1934].

deten Radioisotope haben für Tracer- und kernphysikalische Untersuchungen großes Interesse. Genügend stabile anorganische oder organische Komplexverbindungen der Seltenen Erden, die der Anforderung einer Szillard-Chalmers-Abtrennung gerecht werden, waren aber nicht bekannt. Metallkomplex-Verbindungen vom Typ der Phthalocyanine haben sich, wie wir zeigen konnten³⁾, für radiochemische Trennungen sehr geeignet erwiesen. Versuche, ähnliche Verbindungen auch von Seltenen Erden herzustellen, hatten ein positives Ergebnis. Die neuen Farbstoffkomplexe bilden sich durch Kondensation von überschüssigem Phthalodinitril in Gegenwart der Chloride der 3-wertigen Erden bei Temperaturen bis 320 °C. Die grünblauen Komplexe von Dy, Sm, Eu, Nd, Gd, Er u. a. m. sind in organ. Lösungsmitteln gut löslich, ebenso in konz. H_2SO_4 , werden aber bei Ausfällung durch Wasser, in dem sie gänzlich unlöslich sind, etwas zerstört. Überschüssiges Phthalodinitril kann weitgehend bei 100 °C absublimiert werden. Durch Kristallisation und Umfällung, z. B. Lösen in Chinolin, Benzonitril usw. und Fällung mit Äther, in dem die Komplexe wenig löslich sind, gelingt die Reindarstellung. Das Zentralatom ist im Komplex außerordentlich fest gebunden. Isotopenaustausch findet, wie mit radioaktiven Atomen sicher-

³⁾ W. Herr u. H. Götte, Z. Naturforschg. 5a, 629 [1950]; W. Herr, ebenda 7b, 201 [1952].