

## Zusammenfassung

Um die relativen Aktivitätsunterschiede der Ruße zu beurteilen, kann ein beliebiges Lösungsmittel gewählt werden; Naphthalin scheint eine geeignete Testsubstanz zu sein. Die Methode der Volumensprünge beim Schmelzen der Rußlösungen ist eine weitere Möglichkeit, um die Aktivität von Ruß zu beurteilen, besonders bei einer Konzentration der benetzenden Moleküle, wie sie in der Praxis tatsächlich vorkommt. Überdies kann man etwas über die

Abhängigkeit der Aktivität von der Konstitution des Lösungsmittels aussagen und dadurch die Konkurrenz der Stoffe beurteilen, die in Mischungen mehrerer Bestandteile zugesetzt sind. Aus diesen Gründen scheint sich die Methode als Ergänzung zu den bereits bewährten zu empfehlen.

Herrn Chemotechniker A. Fleischer und Fräulein M. Motz danke ich sehr für die Ausführung der Messungen.

Eingegangen am 16. September 1955 [A 719]

# Optische Eigenschaften polykristalliner Systeme in Abhängigkeit von der Temperatur

Von Dr. KARL FISCHER und Dr. ARMIN SCHRAM

Zentrallaboratorium der Deutschen Erdöl-Aktiengesellschaft, Hamburg

Durch die Wechselwirkungen zwischen polarisiertem Licht und der Materie lassen sich Ordnungszustände, die mit optischer Anisotropie verbunden sind, charakterisieren. Es wird ein polarisations-optisches Verfahren beschrieben, welches es ermöglicht, die optische Anisotropie und Lichtstreuung in Abhängigkeit von der Temperatur in Systemen mit statistisch angeordneten anisotropen Bereichen gleichzeitig zu bestimmen. Mit Hilfe dieses Verfahrens wurde das Schmelzverhalten von Polyäthylen untersucht und sein polarisationsoptischer Zustand charakterisiert.

## Prinzip des Verfahrens

Eine Substanz, die in irgendeinem Zustandsgebiet optisch anisotrop ist, wird in einer Zelle aus spannungsfreiem Glas in genau bekannter Schichtdicke mit linearpolarisiertem Licht konstanter Intensität bestrahlt. Das von der Substanz durchgelassene Licht passiert eine zweite Polarisationsseinrichtung, die als Analysator dient und mit konstanter Geschwindigkeit rotiert und trifft schließlich auf ein Photoelement. Die mit dem Photoelement gemessene Lichtintensität wird auf einem Schreiber laufend registriert.

Die Zelle mit der Substanz ist mit Hilfe eines Heizblocks heiz- und kühlbar. Die jeweilige Temperatur wird ebenfalls auf dem Schreiber aufgezeichnet.

Die Versuchsanordnung zeigt Bild 1. Die an der Photozelle gemessene Lichtintensität  $J$  schwankt naturgemäß je nach der gegenseitigen Lage der beiden polarisierenden

Glieder dauernd zwischen 0 und einem Maximalwert  $J_0$  bei gekreuzter bzw. paralleler Stellung der beiden Polarisationsseinrichtungen, solange sich keine optisch anisotrope Substanz im Strahlengang befindet. Auf dem Schreiber wird dabei die graphische Darstellung der Funktion

$$J = J_0 \cdot \cos^2 \varphi \quad (1)$$

geschrieben, wobei  $\varphi$  der Winkel ist, um den die beiden Polarisationseinrichtungen gegeneinander verdreht sind. Der Maßstab, in dem die Veränderlichen dieser Funktion geschrieben werden, kann durch Wahl der Lichtintensität, der Empfindlichkeit von Photozelle und Meßgerät einerseits und durch Veränderung der Rotationsgeschwindigkeit des Analysators und des Papiervorschubs des Schreibers andererseits beliebig variiert werden.

Lichtverluste durch Absorption oder Streuung in der Substanz verändern den Charakter der aufgezeichneten Kurven nicht. Es verringert sich lediglich die Maximalintensität  $J_0$  um den gestreuten oder absorbierten Lichtanteil. (Der Teil des Streulichtes, der mit verändertem Polarisationszustand durch den Analysator auf die Photozelle gelangen könnte, ist relativ sehr gering und wird hierbei nicht berücksichtigt).

Enthält die Substanz jedoch optisch anisotrope Anteile, so wird der Polarisationszustand des linear polarisierten Lichtes verändert. Die am Schreiber registrierte Lichtintensität schwankt dann im allgemeinen nicht mehr zwischen Null und einem Maximalwert, sondern zwischen einem endlichen Minimalwert und einem Maximalwert.

Bild 2 zeigt ein Probebeispiel an Hand eines Registrierstreifens:

Als Probe dient eine homogene Lösung, in der beim Abkühlen zunächst optisch isotrope Körper (z. B. kubische Kristalle) und bei tieferer Temperatur optisch anisotrope Kristalle in statistischer Anordnung entstehen. Die homogene Probe wird in die Meßzelle eingebracht. Die Empfindlichkeit der Photozelle wird so eingestellt, daß die vom Linienschreiber geschriebenen  $\cos^2$ -Kurven die Breite des Registrierstreifens ausfüllen. Der Papiervorschub und die Rotationsgeschwindigkeit des Analysators werden so gewählt, daß die einzelnen Kurvenzüge relativ eng nebeneinander liegen, da die bekannte Kurvenform weniger interessant als die seitliche Begrenzung der Kurvenzüge. Ein Umschalter sorgt dafür, daß der Linienschreiber periodisch für kurze Zeiten von der Messung der Lichtintensitäten auf die Messung der Tem-

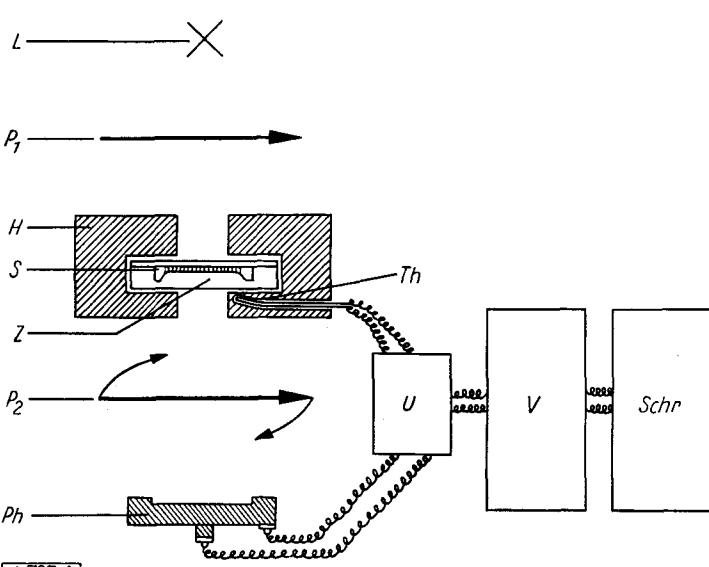
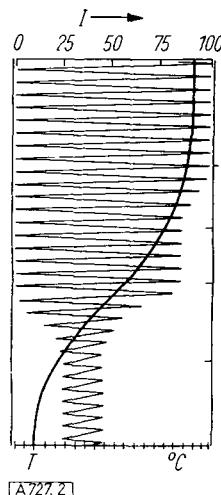


Bild 1

Versuchsanordnung: L Lichtquelle, P<sub>1</sub> als Polarisor dienende Polarisationsseinrichtung, H Heizblock, umschließt Zelle Z mit Substanz S, Th Thermoelement, P<sub>2</sub> als Analysator dienende rotierende Polarisationsseinrichtung, Ph Photoelement, V Verstärker, U Umschalter, Schr Schreiber

peratur der Zelle mit Hilfe eines Thermoelements umgeschaltet wird (bei Anwendung eines Mehrfach-Linienschreibers kann Temperatur und Lichtintensität gleichzeitig geschrieben werden). Die Messung wird bei einer Temperatur begonnen, bei der die Probe homogen ist. Während der Messung wird die Temperatur kontinuierlich gesenkt. Der Linienschreiber schreibt hierbei das in Bild 2 dargestellte Diagramm.



[A 727.2]

An dem Registrierstreifen sieht man, wie in der ursprünglich homogenen Lösung (Bild 2, bei I) zunächst eine Trübung durch optisch-isotrope Teilchen entsteht (II), wie diese Trübung nach Ausfallen aller optisch isotropen, trübenden Teilchen konstant bleibt (III) und wie schließlich optisch anisotrope Anteile auftauchen (IV) und ein konstanter Zustand erreicht wird (V). Die jeweilige Temperatur kann aus der Temperaturkurve abgelesen werden.

### Quantitative Auswertung der Diagramme

Linear polarisiertes Licht wird beim Durchtritt durch eine doppelbrechende (optisch anisotrope) Kristallplatte so beeinflußt, daß es hinter der Platte immer als elliptisch polarisiert betrachtet werden kann. Achsenverhältnis und Lage der Ellipse werden von der relativen Lage der Kristallplatte zur Schwingungsrichtung des polarisierten Lichtes und dem von Doppelbrechung und Dicke der Platte abhängigen Gangunterschied zwischen ordentlichem und außerordentlichem Strahl bestimmt. Die Intensität des von einer doppelbrechenden Kristallplatte zwischen gekreuzten Polarisationseinrichtungen (unter Vernachlässigung der Verluste durch Absorption und Streuung durchgelassenen Lichtes läßt sich nach der Fresnelschen Formel

$$J = J_0 \cdot \sin^2 2\varphi \sin^2 \frac{\pi d}{\lambda} (n' \gamma - n' \alpha) \quad (2)$$

aus dem Winkel  $\varphi$ , den die Schwingungsrichtung der Platte mit der Richtung des Polarisators bildet, der Dicke  $d$  der Platte, der Wellenlänge  $\lambda$  des Lichtes und den in der Platte wirkenden Brechungsindizes  $n' \gamma$  und  $n' \alpha$  berechnen.

Die beschriebene Apparatur eignet sich für Systeme, die viele kleine optisch anisotrope Körper in den verschiedensten Lagen und mit den verschiedensten Dimensionen enthalten. Die Aufhellung, die ein solches System zwischen gekreuzten Polarisationseinrichtungen hervorruft, könnte auch aus Gleichung 2 berechnet werden, indem alle Werte für  $\varphi$  und  $d$  in die Gleichung eingesetzt werden. Außerdem müßte die Doppelbrechung der Substanz bekannt sein und bei Verwendung von weißem Licht über alle Wellenlängen integriert werden. Ähnlich könnte auch die Abhängigkeit der Lichtintensität von der Stellung des Analysators berechnet werden.

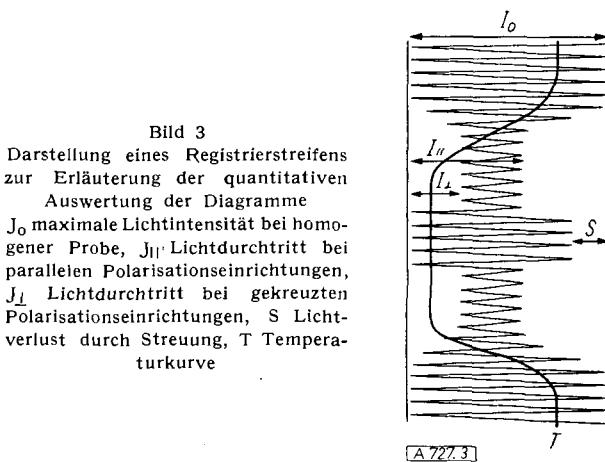
Sind jedoch genügend viele optisch anisotrope Körper vorhanden und entspricht ihre Größenverteilung und Anordnung nur statistischen Gesetzen, so kann ein derartiges System einfacher behandelt werden:

Jedes einzelne optisch anisotrope Teilchen verändert den Polarisationszustand des eingestrahlten linear polarisierten Lichtes nach seiner Lage und seinen Dimensionen verschieden. Das bei großer Schichtdicke von dem System durchgelassene Licht ist daher in allen möglichen Richtungen und Achsenverhältnissen elliptisch polarisiert und entspricht damit weitgehend dem natürlichen unpolarisierten Licht. Die Schwächung dieses Lichtes wird durch die Stellung der Polarisationsseinrichtung nicht beeinflußt.

Untersucht man eine Probe, die genügend viele optisch anisotrope Anteile in statistischer Verteilung enthält, in großer Schichtdicke, so werden von dem Linienschreiber keine horizontalen  $\cos^2$ -Kurven mehr, sondern vertikale Linien geschrieben.

Meist werden die optisch anisotropen Anteile zwar in statistischer Anordnung vorliegen, doch wird ihre Zahl, Schichtdicke und Doppelbrechung nicht ausreichen, um das eingestrahlte, linear polarisierte Licht völlig zu depolarisieren. Der Linienschreiber schreibt dann die in Bild 2 bei V dargestellten Linienzüge. Es sind ebenfalls  $\cos^2$ -Kurven, deren Maxima und Minima bei paralleler bzw. gekreuzter Stellung der beiden Polarisationsseinrichtungen auftreten, jedoch eine geringere Amplitude aufweisen. Das von der Substanz durchgelassene Licht kann in einen völlig depolarisierten Anteil, der den rotierenden Analysator in jeder Lage mit gleicher Intensität durchdringt und einen linear polarisierten Anteil, dessen Intensität durch den rotierenden Analysator nach dem  $\cos^2$ -Gesetz periodisch ausgelöscht wird, zerlegt werden.

Definiert man den Quotienten aus dem depolarisierten Anteil und der Summe aus depolarisiertem und polarisiertem Anteil als Depolarisationsgrad  $D$ , so erhält man einen leicht messbaren Wert, dessen Größe bei statistischer Anordnung der anisotropen Teilchen und konstanter Schichtdicke nur noch von der Zahl, den Dimensionen und der Doppelbrechung der anisotropen Anteile abhängt, und der außerdem noch als schichtdickenunabhängiger Koeffizient dargestellt werden kann.



[A 727.3]

Die Intensität des depolarisierten Lichtanteiles ist die Intensität, die registriert wird, wenn die beiden Polarisationsseinrichtungen gekreuzt sind (Bild 3,  $J_\perp$ ), während bei Parallelstellung ( $J_{||}$ ) die Summe aus depolarisiertem Lichtanteil und Maximalintensität des in der ursprünglichen Richtung linear polarisierten Anteils gemessen wird. Wenn bei volliger Depolarisation (Depolarisationsgrad = 1)  $J_{||}$  und  $J_{||}$  gleich groß werden, so muß der Schreiber eine

von der Stellung des Analysators unabhängige, mittlere Lichtintensität ( $J_M$ ) registrieren, deren Größe aus der Maximalintensität bei homogener Probe ( $J_o$ ) und den Lichtverlusten durch Streuung nach der Gleichung

$$J_M = J_{\perp} = J_{\parallel} = (J_o - S) \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi d\varphi = \frac{1}{2}(J_o - S) \quad (3)$$

berechnet werden kann. Diese Gleichung bedeutet nichts anderes, als daß der depolarisierte Lichtanteil bei Vergleich mit dem linear polarisierten Lichtanteil mit dem Faktor 2 multipliziert werden muß.

Völlig analog kann die nicht vollständige Depolarisation behandelt werden. Dabei muß die Summe aus 1.) Lichtverlust durch Streuung in der Probe (S), 2.) linear polarisiertem Anteil ( $J_{\parallel} - J_{\perp}$ ), 3.) depolarisiertem Anteil ( $2 J_{\perp}$ ) gleich der maximalen Lichtintensität ( $J_o$ ) sein, die gemessen wird, wenn die Probe keine streuenden oder anisotropen Anteile enthält. Es gilt

$$J_o - S = J_{\parallel} + J_{\perp} \quad (4)$$

und der als Quotient aus polarisiertem und der Summe aus polarisiertem und depolarisiertem Anteil definierte Depolarisationsgrad kann nach Gleichung (5) berechnet werden:

$$D = \frac{2 J_{\perp}}{J_o - S} = \frac{2 J_{\perp}}{J_{\parallel} + J_{\perp}} \quad (5)$$

Der von der Schichtdicke  $d$  unabhängige Depolarisationskoeffizient  $\delta$  kann dann in Analogie zum *Lambertschen Gesetz* berechnet werden (Gleichung 6)

$$\delta = -\frac{1}{d} \log(1 - D) = \frac{1}{d} \log \frac{J_{\parallel} + J_{\perp}}{J_{\parallel} - J_{\perp}} \quad (6)$$

Gleichung 4 ermöglicht es, den Streuungsanteil zu berechnen. Dieser kann aber auch direkt gemessen werden, indem der Polarisator hierfür unterhalb der Probe angebracht wird. Die Differenz zwischen  $J_o$  und der so gemessenen Maximalintensität stellt den in der Probe gestreuten Lichtanteil dar. Bei dem in Bild 3 dargestellten Diagramm befand sich der Polarisator bei S unterhalb der Probe. Die so gemessenen Streuungsanteile stimmen mit den nach Gleichung 4 berechneten Werten gut überein.

Enthält eine Substanz optisch anisotrope Anteile nicht in statistischer, sondern in orientierter Anordnung, so wirkt sich das bei der Untersuchung im allgemeinen so aus, daß die Maxima und Minima der registrierten Kurven nicht mehr mit der gekreuzten oder parallelen Stellung der beiden Polarisationseinrichtungen zusammenfallen, sondern um einen gewissen Winkel verschoben sind. Dasselbe tritt bei optisch aktiven Substanzen auf.

### Untersuchung von Polyäthylen nach diesem Verfahren

Die Grundzüge des Feinbaues von Polyäthylen wurden von C. W. Bunn und T. C. Alcock<sup>1)</sup> beschrieben. Polyäthylen enthält ebenso wie andere kristalline Hochpolymere kristalline und amorphe Anteile nebeneinander. Durch Röntgenstrukturuntersuchungen kann nicht nur die Menge des kristallinen Anteils, sondern auch die Größe der einzelnen Kristallite bestimmt werden. Da diese mit 100–300 Å weit unterhalb der Wellenlänge des Lichtes liegt, sind die Kristallite polarisationsoptisch nicht feststellbar. Die einzelnen Kristallite und Moleküle sind jedoch nicht willkürlich angeordnet, sondern sie stellen die Bausteine von Überstrukturen dar, die meist als Sphärolithe in Erscheinung treten. Die Sphärolithe sind groß genug, daß die Doppelbrechung der sie aufbauenden Raumelemente polarisationsoptisch bestimmt werden kann (W. Brenschede<sup>2)</sup>).

<sup>1)</sup> C. W. Bunn u. T. C. Alcock, Trans. Faraday Soc. 41, 317 [1945].  
<sup>2)</sup> W. Brenschede, Kolloid-Z. 114, 35 [1949].

Über Einzelheiten des Aufbaues der sphärolithischen Überstrukturen berichten besonders A. Keller<sup>3)</sup> und H. A. Stuart<sup>4)</sup>.

Wird eine Polyäthylen-Probe in einer Schichtdicke von etwa 0,1 mm in die Apparatur eingebracht und die Temperatur zwischen Raumtemperatur und einer Temperatur oberhalb des Schmelzbereichs der Polyäthylen-Probe variiert, so erhält man Diagramme, die Bild 3 entsprechen. Diese Diagramme sind bei konstanten Versuchsbedingungen hinsichtlich Schichtdicke, Geschwindigkeit der Temperaturänderung und Vorbehandlung der Probe genau reproduzierbar und erlauben es, alle Vorgänge, die eine Änderung der optischen Eigenschaften bewirken, in Abhängigkeit von der Temperatur zu verfolgen, und den augenblicklichen polarisationsoptischen Zustand einer Probe festzulegen. Die Diagramme verschiedener Polyäthylen unterscheiden sich entsprechend den großen Unterschieden im Feinbau wesentlich.

Zur Auswertung der Diagramme werden am günstigsten der Depolarisationsgrad bzw. Depolarisationskoeffizient und der Streulichtanteil nach den angegebenen Formeln berechnet. In Bild 4 sind diese beiden Größen in Abhängigkeit von der Temperatur für eine Abkühlungs- und eine Aufschmelzperiode einer Polyäthylen-Probe mit typischem Verhalten aufgetragen. Diese Kurven wurden aus einem Diagramm berechnet, welches unter folgenden Bedingungen aufgenommen wurde:

Probe: Niederdruck Polyäthylen nach Ziegler, M = 300 000 (viscosimetrisch durch Vergleich mit Standard-Hochdruck-Polyäthylen bestimmt; vgl. K. Ziegler und Mitarbeiter<sup>5)</sup>.

Schichtdicke: 0,10 mm.

Temperaturverlauf: Abkühlung vom Beginn der Kristallisationserscheinungen bis 110 °C mit ca. 0,7 °/min., von 110–70 °C mit etwa 1 °/min., von 70 °C bis auf Raumtemperatur in ca. 1 h.

Vorbehandlung: Ein Stück der homogenen Probe wurde in der Meßzelle aufgeschmolzen und auf die richtige Schichtdicke gepreßt. Vor der eigentlichen Messung wurde die Probe nochmals auf ca. 160 °C erhitzt.

Die Kurven (Bild 4) zeigen folgendes: Beim Abkühlen der Polyäthylen-Probe setzt die Lichtstreuung ein, ehe eine messbare Depolarisation festgestellt werden kann. Während nun bei einer nur wenig tieferen Temperatur

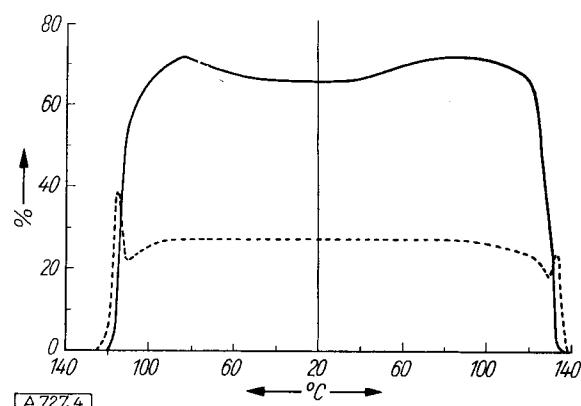


Bild 4  
Temperaturabhängigkeit des Depolarisationsgrades ... und des Streulichtanteiles ..... beim Abkühlen (links) und Aufschmelzen (rechts) einer Polyäthylen-Probe

ein messbarer Depolarisationsgrad auftritt, der rasch zunimmt, erreicht der Streuungsanteil rasch ein Maximum. Dieses liegt etwa bei der Temperatur, bei der der Depolarisationsgrad am stärksten zunimmt. Nach dem Maximum durchläuft der Streuungsanteil sofort ein Minimum und

<sup>3)</sup> A. Keller, J. Polymer Sci. 11, 567 [1953]; ebenda 15, 31 [1955]; Nature [London] 169, 913 [1952].  
<sup>4)</sup> H. A. Stuart: „Die Physik der Hochpolymeren“, Band III, S. 518, Springer Verlag, Berlin 1955.  
<sup>5)</sup> K. Ziegler u. Mitarb., diese Ztschr. 67, 545 [1955].

wird dann bald konstant. Der Depolarisationsgrad erreicht sein Maximum erst bei viel tieferen Temperaturen und geht dann langsam auf einen konstanten Wert zurück.

Beim Aufheizen der Probe spielen sich diese Erscheinungen in umgekehrter Reihenfolge ab. Doch ist die Aufheizperiode selbst bei gleichem Temperaturverlauf kein genaues Spiegelbild der Abkühlperiode, sondern die zu erwartenden Hysteresiserscheinungen sind deutlich zu erkennen. Selbstverständlich ist der Verlauf einer Aufschmelzperiode von dem bei der vorhergehenden Abkühlung erreichten Ordnungszustand abhängig. Dadurch wird es möglich, durch unbekannte Vorbehandlung hervorgerufene Ordnungszustände von Polyäthylen-Proben zu vergleichen, indem man diese als Dünnschnitt in die Apparatur einbringt, unter konstanten Bedingungen aufschmilzt und vielleicht noch zum weiteren Vergleich unter konstanten Bedingungen eine Abkühlungs- und Aufschmelzperiode anschließt.

Selbstverständlich überlagert sich die Temperaturabhängigkeit des Ordnungszustandes mit Einflüssen, die auf die endliche Kristallisationsgeschwindigkeit und auf Unterkühlungserscheinungen zurückzuführen sind, weshalb ja der Ordnungszustand von den Abkühlungsbedingungen abhängig ist. Doch geht aus dem ähnlichen Kurvenverlauf in der Abkühlungs- und der Aufschmelzperiode sowie aus Versuchen, bei denen die Temperatur in Zwischenstadien des Schmelzens oder Erstarrens konstant gehalten wurde, hervor, daß bei den gewählten Bedingungen die Temperaturabhängigkeit des Ordnungszustandes tatsächlich die Kurven weitgehend bestimmt.

Um den Verlauf des Depolarisationsgrades und der Lichtstreuung in Abhängigkeit von der Temperatur (Bild 4) zu erklären, wurde der an einer anderen Probe gemessene Depolarisationsgrad und Depolarisationskoeffizient sowie die nach *Brenschede*<sup>2)</sup> an der gleichen Polyäthylen-Probe gemessene Doppelbrechung des Raumelementes eines einzelnen Sphärolithen in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dargestellt (Bild 5). Aus dem Vergleich dieser beiden Größen und der eingangs erwähnten Abhängigkeit des Depolarisationsgrades von der Doppelbrechung ist ersichtlich, daß zumindest im engeren Schmelzbereich die Temperaturabhängigkeit des Depolarisationsgrades der Doppelbrechung des einzelnen Sphärolithen weitgehend entspricht. (Daß normalerweise bei der Abkühlung von Polyäthylen die meisten Sphärolithe gleichzeitig und mit gleicher Geschwindigkeit zu wachsen beginnen, geht bereits aus den ebenen Begrenzungsfächern, die einander berührende Sphärolithe bilden, hervor).

Aus den in Bild 4 und 5 dargestellten Kurven ist deutlichst ein eigentlicher Schmelzbereich zu erkennen, in dem der Depolarisationsgrad und die Doppelbrechung sehr stark temperaturabhängig sind. Der endliche Schmelzbereich der durch die polarisationsoptischen Messungen erfassbaren Strukturen kann ebenso wie der endliche Schmelzbereich der einzelnen Kristallite in Hochpolymeren erklärt werden. Nach *K. Ueberreiter* und *H. J. Orthmann*<sup>6)</sup> ist das auch bei polymer-einheitlichen Substanzen (Makromolekülen gleicher Kettenlänge) vorhandene Schmelzintervall durch zusätzliche, das Aufschmelzen bewirkende Torsionschwingungen der im amorphen Zustand befindlichen Kettenglieder bedingt. Die Intensität dieser Schwingungen geht mit der Anzahl dieser Glieder zurück. Dadurch kommt das Aufschmelzen nach einer Temperaturerhöhung und entsprechender Verlängerung der „geschmolzenen“ Kettenteile zum Stillstand. *E. Jenckel* betrachtet das Kristalli-

sationsgleichgewicht in Hochpolymeren als einphasige Umwandlung, die naturgemäß nicht isotherm erfolgt<sup>7)</sup>.

Daß die Lichtstreuung schon vor einer meßbaren Depolarisation auftritt und ihr Maximum während der stärksten Zunahme der Depolarisation hat, könnte dadurch erklärt werden, daß sich zunächst in großer Zahl Strukturen ausbilden, deren Größe und Ordnungszustand zwar noch keine meßbare Doppelbrechung zuläßt, die jedoch bereits solche Dimensionen und Unterschiede im Brechungsindex gegenüber der Schmelze aufweisen, daß starke Lichtstreuung auftritt. Dabei könnte man an bündel- oder fibrillenartige Moleköl- und Kristallit-Aggregate denken, die Bausteine der sphärolithischen Überstrukturen darstellen.

Das am Ende des eigentlichen Erstarrungsbereiches auftretende Maximum des Depolarisationsgrades (Bild 4) konnte noch nicht befriedigend erklärt werden. Die Ausbildung dieses Maximums, das auch beim Aufschmelzen beobachtet werden kann, ist in gewissen Grenzen auch von den Abkühlungsbedingungen und besonders von der Probe abhängig. Bei manchen Produkten ist es kaum festzustellen (vgl. Bild 5).

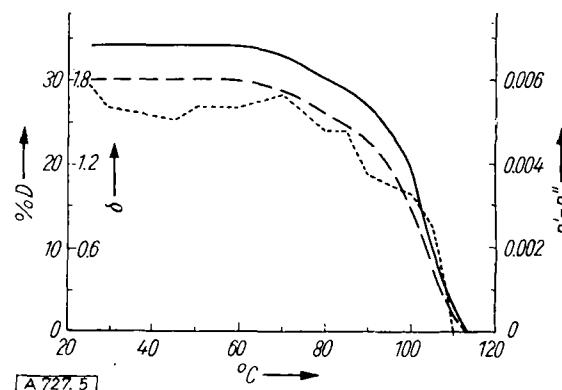


Bild 5

Temperaturabhängigkeit des Depolarisationsgrades  $D$ , des Depolarisationskoeffizienten  $n' - n''$  und der Doppelbrechung  $n' - n''$  des Raumelementes eines einzelnen Sphärolithen ..... beim Aufschmelzen einer Polyäthylenprobe. (Die Unstetigkeiten im Verlauf der punktierten Kurve sind auf Schwierigkeiten bei der Messung zurückzuführen)

Sehr interessant ist auch, wie sich niedrigstmolekulare Anteile auf den Temperaturverlauf des Depolarisationsgrades auswirken. Eine Polyäthylen-Probe (Polyäthylen nach *Ziegler*,  $M=46000$ , viscosimetrisch bestimmt<sup>5)</sup>) wurde durch Fraktionieren von niedrigmolekularen Anteilen befreit, wobei ein Produkt mit  $M=63000$  entstand. Ein Teil davon wurde durch gemeinsames rasches Fällen aus homogener Lösung mit 15% Paraffin ( $F_p = 93^\circ\text{C}$ ) gemischt und durch Aufschmelzen nochmals homogenisiert. Bild 6 zeigt den Temperaturverlauf des Depolarisationsgrades dieser beiden Produkte. Man erkennt sehr gut, wie bei dem mit

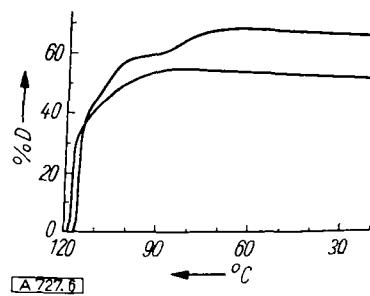


Bild 6

Temperaturabhängigkeit des Depolarisationsgrades einer fraktionierten Polyäthylen-Probe mit und ohne Zusatz von Paraffin ( $F_p = 93^\circ\text{C}$ )

<sup>7)</sup> *E. Jenckel*, *Kunststoffe* 43, 454 [1953].

Paraffin versetzen Polyäthylen unterhalb des eigentlichen Schmelzbereiches des Hochpolymeren der Depolarisationsgrad, offensichtlich durch Kristallisieren des Paraffins, weiter zunimmt. Die Temperatur entspricht dabei auch etwa dem Erstarrungspunkt des zugesetzten Paraffins. Das Paraffin scheint demnach trotz der intensiven Mischungsmethode, die angewandt wurde, im Polyäthylen eine Art „Eigenleben“ zu führen. Weitere Versuche in dieser Richtung lassen annehmen, daß dies auch bei den niedrigmolekularen Anteilen, die von Haus aus in manchen Polyäthylen-Proben vorhanden sind, der Fall ist.

Durch den nach einer Abkühlung unter bestimmten Bedingungen bei Raumtemperatur ermittelten Depolarisationsgrad und Streulichtanteil kann man verschiedene Polyäthylen-Proben charakterisieren. Um zu untersuchen, wie weit die Schichtdickenabhängigkeit dieses Wertes durch Gleichung 6 wiedergegeben werden kann, wurden verschiedene Produkte unter den angegebenen Abkühlungsbedingungen in verschiedener Schichtdicke untersucht und nach Gleichung 6 die bei Raumtemperatur gemessenen Depolarisationsgrade und analog die Streulichtanteile auf die Schichtdicke 0,10 mm umgerechnet. Außerdem wurde der Depolarisationskoeffizient  $\delta$ , der bei Gültigkeit von Gleichung 6 schichtdickenunabhängig sein muß, berechnet. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse dieser Messungen an zwei Produkten wiedergegeben.

Während bei dem ersten Produkt in Tabelle 1 die Schichtdickenabhängigkeit des Depolarisationsgrades und der Streuung durch Formel 6 gut wiedergegeben werden kann, gilt dies bei dem zweiten Produkt nur für die Streuung im ganzen Schichtdickenbereich, während die Umrechnung des Depolarisationsgrades nur für die größten Schichtdicken richtig ist. Die Ursache dafür ist, daß die anisotropen Bereiche an den Oberflächen anders angeordnet sind als im Inneren der Probe. Dieser „Oberflächeneinfluß“ wächst natürlich mit abnehmender Schichtdicke und ist außerdem von Produkt zu Produkt verschieden. Durch Querschnitte von Polyäthylen-Folien konnte nachgewiesen werden, daß sphärolithische Strukturen in dünnen Schichten durchaus nicht immer kugelig, sondern auch stark flächenhaft ausgebildet sein können. Daraus ergeben sich auch Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Doppelbrechung nach *Brenschede*<sup>2)</sup>, da die Schichtdicke, die aus

dem in Aufsicht gemessenen Durchmesser der Sphärolithe berechnet wurde, oft nicht der tatsächlichen entspricht.

In der beschriebenen polarisationsoptischen Apparatur kann die erhöhte Kristallisationsneigung von Polyäthylen-Proben nach starker thermischer Beanspruchung besonders gut festgestellt werden. So gab eine Probe Lupolen DVLT, die unter den angegebenen Bedingungen einen Depolarisationsgrad  $D = 40\%$  aufwies, nach 30 min Erhitzen auf 350 °C im Hochvakuum unter den gleichen Bedingungen einen Depolarisationsgrad  $D = 79\%$ .

Bei manchen Proben ist auch das „Erinnerungsvermögen“ an die thermische Vorgeschichte außerordentlich groß. Während normalerweise die maximale Temperatur, die beim Aufschmelzvorgang vor der Abkühlung erreicht wurde, den Verlauf der Kristallisation nicht besonders beeinflußt, ist dieser Einfluß bei manchen Proben außerordentlich stark. Es besteht dann sogar noch eine Abhängigkeit von der Minimaltemperatur der erstarrten Substanz vor dem Aufschmelzen auf den Ordnungszustand, der bei dem Wiederstarren erreicht wird. Wenn man alle Bedingungen konstant hält, sind die erhaltenen Werte trotzdem reproduzierbar.

Bild 7 zeigt ein Diagramm, das nach dem beschriebenen Verfahren, jedoch mit linearer Temperatur-Zeit-Abhängigkeit aufgenommen wurde. Hier wurde außerdem durch eine zusätzliche Automatik erreicht, daß der Streuungsan-

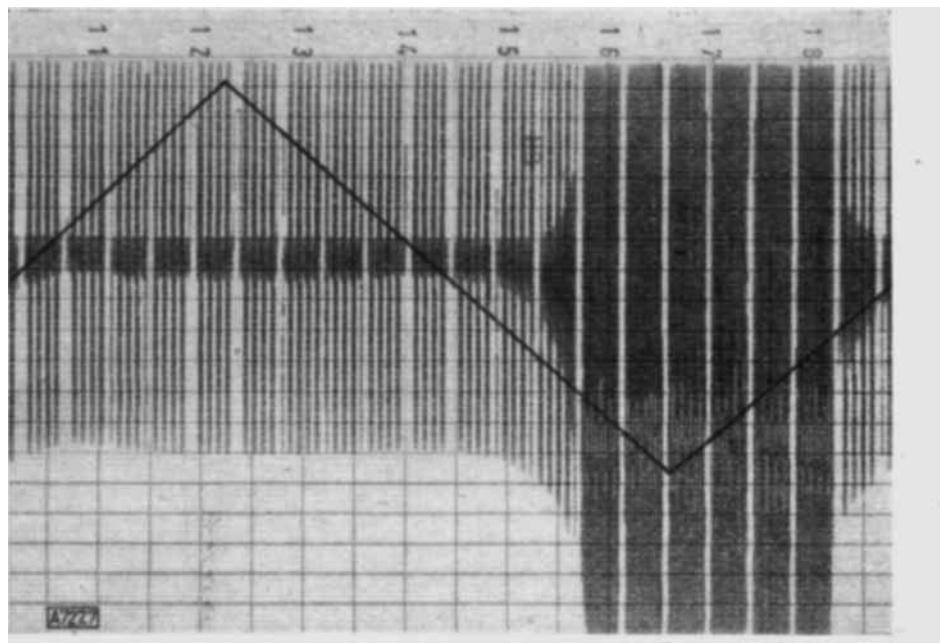


Bild 7  
Registrierstreifen mit dem Abkühlungs- und Aufschmelzdiagramm einer Polyäthylenprobe mit linearer Temperatur-Zeit-Abhängigkeit und laufender Registrierung des Streuungsanteils

teil alternierend mit der normalen Anordnung auf dem Diagramm aufgezeichnet wird und so direkt ablesbar ist. Solche Diagramme lassen sich gut reproduzieren und sind somit geradezu als „Fingerabdrücke“ eines bestimmten Produktes zu betrachten. Sie erlauben es, anwendungsfertigungstechnisch wichtige Unterschiede zwischen Produkten zu ermitteln, die nach anderen Untersuchungsmethoden nur sehr schwierig festzustellen sind.

### Apparatives

Die in Bild 1 schematisch dargestellte Apparatur ist aus folgenden Einheiten aufgebaut:

Als Lichtquelle dient eine Niedervolt-Mikroskopierlampe, die, um die nötige Lichtkonstanz zu erreichen, durch einen Akkumulator großer Kapazität gespeist wird. Als Polarisationseinrich-

Produkt	Schicht-dicke mm	gemessene Werte		auf 0,10 mm umgerechnete Werte		$\delta$
		$S \% = \frac{100 \cdot S}{J_0}$	$D \% = 100 \cdot D$	$S \%$	$D \%$	
Marlex .....	0,15	70	63	55	49	2,9
Marlex .....	0,10	55	51	55	51	3,1
Marlex .....	0,05	34	29	56	50	3,0
Ziegler M 59000 .	0,153	54	97	40	89	9,6
Ziegler M 59000 .	0,10	39	88	39	88	9,2
Ziegler M 59000 .	0,08	31	76	37	83	7,7
Ziegler M 59000 .	0,075	30	72	38	82	7,4
Ziegler M 59000 .	0,05	19	46	36	71	5,4

Tabelle 1  
Schichtdickenabhängigkeit des Depolarisationsgrades

tungen dienen Polaroidfilter. Das als Analysator dienende Polaroidfilter liegt auf einem in sich drehbar gelagerten Ring, der durch einen Synchronmotor mit konstanter Geschwindigkeit gedreht wird. Das als Polarisator dienende Filter kann sowohl oberhalb der Probe (Normalfall) als auch unterhalb (zur direkten Streulichtmessung) angebracht werden. In beiden Fällen müssen die Auslöschungsrichtungen des Filters genau parallel sein, da es sonst zu Meßfehlern kommen kann, die ihre Ursache im polarisierten Anteil haben, den die meisten Lichtquellen liefern. Aus dem gleichen Grunde ist unmittelbar hinter der Lichtquelle eine  $\lambda$ -Glimmerplatte oder eine ähnliche Vorrichtung so angebracht, daß die hinter dem Polarisator (ohne Analysator) gemessene Lichtintensität von der Stellung des Polarisators unabhängig ist.

Als Meßzelle dient eine Blutkörperchenzählkammer mit 0,10 mm Tiefe. Andere Schichtdicken können durch Abschleifen oder Erhöhen der Stege der Blutzählkammer erhalten werden. Die Zelle wird von einem Heizblock umschlossen.

Die Temperatur wird mit einem Thermoelement gemessen und die Messung durch Aufschmelzen von Kofler-Eichsubstanzen in der Meßzelle geeicht. Die Temperatur wird geregt durch Kompen-sation der Thermospannung mit einer Gegenspannung, einem als Nullinstrument geschalteten Meßinstrument und einem Relais. Die lineare Temperatur-Zeit-Abhängigkeit wird erreicht, indem die Gegenspannung durch ein von einem Synchronmotor bewegtes lineares Potentiometer verändert wird.

Als Registriergerät dient ein Hartmann & Braun-Einfach-Linienschreiber mit vorgeschaltetem Potentiolux-Photozellen-Kompensator als Verstärker. Ein Umschalter sorgt dafür, daß die Registrierung des Photostromes periodisch kurzfristig zur Registrierung der Thermospannung unterbrochen werden kann. Potentiometer ermöglichen die Angleichung der Empfindlichkeit der Meßlinie an den zur Verfügung stehenden Meßbereich.

### Andere Anwendungsmöglichkeiten des Verfahrens

Das Verfahren dürfte sich auf andere hochpolymere Stoffe, die einen ähnlichen Feinbau aufweisen wie Polyäthylen, erfolgreich anwenden lassen.

Ganz allgemein verspricht das beschriebene Verfahren in allen Fällen Erfolg, in denen eine Änderung von optischer Anisotropie und Lichtstreuung mit der Temperatur zu erwarten ist, so für Schmelzpunktsbestimmungen von Gemischen oder Reinsubstanzen, wobei gleichzeitig der Schmelzbereich und damit die Reinheit der Substanz angegeben werden kann. Kristalline Umwandlungspunkte können z. B. bei Paraffinen als Unstetigkeiten im Kurvenverlauf mit großer Schärfe ermittelt werden.

Eingegangen am 5. Dezember 1955 [A 727]

## Zuschriften

### Über extrahierbare Halogenoidkomplexe der Schwermetalle

Von MAX ZIEGLER und Prof. Dr. O. GLEMSE R

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut  
der Universität Göttingen

Bei unseren Untersuchungen über Schwermetalle fanden wir, daß viele Halogenoide dieser Elemente z. B. Rhodanide, Cyanate, Azide u. a. in sauren, neutralen oder schwach alkalischen wäßrigen Lösungen mit prim., sek. sowie tert. Aminen flüssige oder kristalline schwerlösliche Verbindungen bilden. Diese Alkyl- bzw. Aryl-ammoniumhalogenoide sind in den verschiedensten Solventien wie Alkoholen, Estern, Ketonen, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff u. a. löslich und daher aus der wäßrigen Phase zu extrahieren.

Als Beispiel für die außergewöhnliche Wirksamkeit der oben erwähnten Amine sei die Reaktion mit Kobalthalogenoiden erwähnt. Gibt man zu einer sauren Kobalt(II)-nitrat-Lösung KSCN (oder KCNO) und Tri-n-butylamin (oder Tri-n-amylamin oder Tri-n-octylamin) und schüttelt durch, dann färbt sich die Lösung blau. Nach dem Absitzen erhält man drei Schichten: die wäßrige, kobaltfreie Phase, eine blaue Phase mit dem Kobalt-halogenoid und eine farblose Phase von nicht umgesetztem Amin. Die Fällungsreaktion ist sehr empfindlich; es ist möglich 1 µg Co bei einer Grenzkonzentration von 1:1000000 zu extrahieren. Geeignete Maskierungsmittel wie z. B. Natriumfluorid oder Natrium-thiosulfat machen die Extraktionsreaktion für Kobalt spezifisch.

Ähnliche Reaktionen und Extraktionen sind mit zahlreichen anderen Schwermetallsalzlösungen möglich, wobei z. B.  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Rh}^{3+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$ -Ionen genannt werden sollen.

Die aufgeföhrten Umsetzungen sind für die präparative wie analytische Chemie von Interesse. Extraktionsvorschriften und Vorschriften zum Nachweis und zur Bestimmung von Schwermetallionen sind bereits ausgearbeitet und werden in Kürze veröffentlicht. Über weitere extrahierbare Alkyl- bzw. Aryl-ammonium-Komplexe von Schwermetallverbindungen sind Untersuchungen im Gange. (Auf Wunsch der Autoren erst jetzt publiziert).

Eingeg. am 4. Okt. 1955 [Z 247]

### Quantitative Trennung von Cerit-Erden und $\text{pH}$ -Wert des Elutionsmittels beim Ionen-austauscherverfahren

Von Prof. Dr. L. HOLLECK und Dr. L. HARTINGER

Chemisches Institut der Hochschule in Bamberg

Wie wir zeigten<sup>1)</sup>, geben der Kationenaustauscher Nalcite HCR ( $\text{NH}_4$ -Form) und Nitrolotriessigsäure als Komplexbildner gute Trennerfolge. Erniedrigt man den  $\text{pH}$ -Wert der Elutionslösung, so wird die Trennung — ähnliches ergaben die Arbeiten amerika-

<sup>1)</sup> L. Holleck u. L. Hartinger, diese Ztschr. 66, 586 [1954].

nischer Autoren, die fast ausnahmslos Citronensäure als Komplexbildner verwendeten — verbessert. Allerdings wird der Durchsatz verringert, da die Dissoziation der komplexbildenden Säuren durch die Erhöhung der H-Ionenkonzentration erniedrigt wird.

Es konnte aber gezeigt werden<sup>2)</sup>, daß die Seltenen Erden mit vielen Komplexbildnern, auch Nitrolotriessigsäure, mehrere vom  $\text{pH}$ -Wert abhängige Komplexe zu bilden vermögen. Die Absorptionsspektren zeigen<sup>3)</sup>, daß eine Komplexbildung schon um  $\text{pH}$  2 beobachtbar ist und daß sich jeweils bei  $\text{pH}$  4,3 und  $\text{pH}$  7 ein weiterer Komplex bildet (bezogen auf Neodym-Komplexe). Diese  $\text{pH}$ -Daten verschieben sich mit zunehmender Ordnungszahl bei den Seltenen Erden nach niedrigeren Werten. Unsere Trennungen mit Nitrolotriessigsäure<sup>1)</sup> werden durch den Komplex hervorgerufen, der dem bei  $\text{pH}$  4,3 für Nd entspricht. Die stöchiometrische Zusammensetzung dieses Komplexes wurde durch potentiometrische Titration zu  $[\text{E}_2\text{X}_3]^{3-}$  ermittelt, wobei E die Seltene Erde und X =  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{-COO})_3]^{3-}$  ist.

Aufspaltungen der Absorptionsbanden zufolge ist unterhalb  $\text{pH}$  4,3 (für Nd) die Existenz eines anderen Komplexes anzunehmen. Es muß eine bessere Trennung zweier Seltener Erden eintreten, wenn man den  $\text{pH}$ -Wert des Elutionsmittels so wählt, daß er zwischen die Stabilitätsbereiche zweier Komplexe fällt. Dann wird vornehmlich nur die Seltene Erde mit der größeren Ordnungszahl eluiert, während die andere nur langsam wandert bzw. im Bereich der Bildung eines ersten Komplexes haften bleibt. Für den Komplex bei tieferen  $\text{pH}$ -Werten ist es naheliegend, das komplexe Ion bzw. das Salz mit  $[\text{E}(\text{HX})_3]^{3-}$  bzw.  $\text{E}_2(\text{HX})_3$  anzunehmen. Da sich aber die Stabilitätsbereiche Komplex I — Komplex II, bzw. Salz-Komplex überlappen, ist in jedem Fall auch ein langsames Wandern der Seltenen Erde mit niedrigerer Ordnungszahl zu erwarten, selbst wenn beim Elutions- $\text{pH}$ -Wert der schwereren Seltenen Erde gearbeitet wird.

Beim Eluieren eines Ceriterden-Gemisches (ohne Ce) in Mengen von 500 mg bei verschiedenen  $\text{pH}$ -Werten unter 4,3 zeigte sich, daß es möglich ist, die eine Seltene Erde quantitativ aus der Säule zu eluieren, während die benachbarte leichtere am Aus-tauscher absorbiert bleibt, bzw. sich bedeutend langsamer in der Säule nach unten bewegt. Dieser leichtere Seltenen Erden-Anteil wandert so langsam, daß zur weiteren Eluierung der  $\text{pH}$ -Wert erhöht werden muß (Bild 1). Entsprechend konnten  $\text{pH}$ -Werte ermittelt werden, bei denen die einzelnen Cerit-Erden gerade durchbrechen (Tabelle 1). Sie sind natürlich mit einem gewissen Fehler behaftet. Einerseits müssen die  $\text{pH}$ -Werte der Elutionslösungen sehr genau eingestellt werden, andererseits ergeben sich neben der Begrenzung der Meßgenauigkeit gewisse Schwankungen während des Betriebs. Darauf ist offenbar der etwas geringe gefundene Unterschied der Elutions- $\text{pH}$ -Werte von Pr und Nd zurückzuführen. Das La konnte unterhalb  $\text{pH}$  4,20 nicht eluiert werden.

<sup>2)</sup> L. Holleck u. D. Eckardt, Z. Naturforsch. 8a, 660 [1953]; 9a, 348 [1954].

<sup>3)</sup> D. Eckardt, Dissert. Univ. Freiburg i. Br. 1954.