

In dem untersuchten Konzentrationsbereich zwischen 10^{-3} und $2 \cdot 10^{-2}$ m ist bei diesem Maximum die Konzentration der Extinktion proportional (Bild 1), somit ist die Lambert-Beerschen Be-

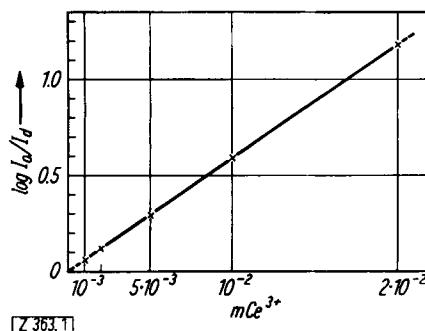
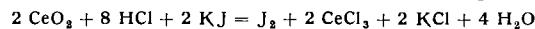


Bild 1

Konzentrationsabhängigkeit der Extinktion von Ce(III)-Lösungen beim Bandenmaximum 2955 Å

ziehung gültig. Der molare Extinktionskoeffizient zeigt hierbei den außergewöhnlich hohen Wert von 59,0. Dies ermöglicht insbes. das Erfassen geringer Cer-Konzentrationen. Zum Vergleich wurde Cer jodometrisch bestimmt nach der Brutto-Reaktionsgleichung



und Titration das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. Dabei ergaben sich bei den konzentrierteren der spektralphotometrierten Lösungen ($2 \cdot 10^{-2}$ m entspr. $0,3444 \text{ g CeO}_3/100 \text{ cm}^3$) Analysenfehler von etwa 1 %, bei den verdünnteren (10^{-3} m entspr. $0,0172 \text{ g CeO}_3/100 \text{ cm}^3$) betrugen sie jedoch bereits um 8 %. Darin wird die Überlegenheit der spektralphotometrischen Bestimmung bei geringen Ce-Gehalten deutlich.

Stören könnten in Seltene Erden-Gemischen etwa im Überschuss vorkommende Yttererden, die in dem fraglichen Bereich Absorptionsbanden haben^{6, 6}). Konzentrationsverhältnisse, wie sie in der Praxis selten auftreten. Durch die Gegenwart von Cer wird andererseits nur die spektralphotometrische Bestimmung des Gadoliniums beeinträchtigt, da das breit auslaufende Maximum der Cer-Bande die linienhafte Gd-Bande bei 2729 Å anhebt (umgekehrt wird die Ce-Bestimmung durch Gd-Gegenwart nicht gestört). Die Analyse der übrigen Seltenen Erden wird durch Ce³⁺-Gehalte nicht behindert, da deren Analysenlinien bzw. -banden vornehmlich im Sichtbaren liegen und die Absorption des Ce³⁺ schon bei etwa 3250 Å gleich Null wird.

Eingegangen am 12. Juli 1956 [Z 363]

Über eine Bildung von V₂O₃- und V₂S₃-Einkristallen

Von Prof. Dr.-Ing. H. HAHN und Dr. C.H. de LORENT¹⁾

Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel

Die Bildung von V₂O₃- und V₂S₃-Einkristallen wurde bei Versuchen zur Darstellung von CuV₂S₄²⁾ beobachtet. Hierfür wurde zunächst ein V₂S₃-Präparat verwendet, das aus V₂O₃ durch Umsetzen mit Schwefelkohlenstoff hergestellt war und 47,7 % Schwefel (für V₂S₃ berechnet 48,6 %) enthielt. Dieses wurde mit Cu₂S und der äquivalenten Menge Schwefel innig vermischt, zur Pastille gepreßt und in einem evakuierten Bömbchen aus Supremaxglas 3–4 Wochen auf 600–700 °C erhitzt. Dabei schieden sich in dem etwas kälteren Teil des Reaktionsbōmbchens, zum Teil auch aus der Pastille herausgewachsen, schwarze, metallisch glänzende hexagonale Kristalle mit einem Durchmesser bis zu 2 mm und einer Dicke bis zu 0,3 mm ab. Nach der analytischen und röntgenografischen Untersuchung lag reinstes V₂O₃ vor. Drehkristallaufnahmen ergaben in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten die Gitterkonstanten: $a = 4,945 \text{ kX}$; $c = 13,95 \text{ kX}$; $c/a = 2,82$.

Beim Temperiern dieses V₂S₃-Präparates ohne Cu₂S und Schwefel unter sonst gleichen Bedingungen sublimierten aus der V₂S₃-Pastille, allerdings in wesentlich geringerer Menge, schwarze, metallisch glänzende linealformige Kristalle heraus, deren Pulverdiagramm und Analyse³⁾ der Zusammensetzung V₂S₃ entsprach. Drehkristallaufnahmen ergaben für das V₂S₃, dessen Struktur bisher nicht bekannt war, eine hexagonale Zelle mit den Gitterkonstanten: $a = 6,59 \text{ kX}$; $c = 22,8 \text{ kX}$; $c/a = 3,38$. Mit der an feinkristallinen Präparaten pyknometrisch bestimmten Dichte berechnen sich 10,66 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Da die stärksten Interferenzen des V₂S₃ den stärksten Interferenzen des VS, das im NiAs-Typ kristallisiert, entsprechen, ist anzunehmen, daß die Struktur des V₂S₃ eine Überstruktur des NiAs-Typs ist.

Versuche, die gleichen Kristalle aus einem reinen V₂S₃, das durch direkte Synthese aus feingepulvertem Vanadin (99,7 proz.) und der äquivalenten Menge Schwefel hergestellt war, unter den gleichen Bedingungen zu erhalten, blieben ohne Erfolg. Die Kristallisation des V₂O₃ wird offenbar durch die Anwesenheit des Cu₂S und des Schwefels, die Kristallisation des V₂S₃ durch die geringe Menge des im Präparat vorhandenen Sauerstoffs stark begünstigt.

Eingegangen am 25. Juli 1956 [Z 369]

¹⁾ Ch. de Lorent, Dissertation Kiel 1956.

²⁾ H. Hahn, Ch. de Lorent u. B. Harder, Z. anorg. allg. Chem. 283, 138 [1956].

³⁾ Die Analyse wurde im Untersuchungslaboratorium der BASF, Ludwigshafen, ausgeführt. Wir danken auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Wurzschmitt für sein freundliches Entgegenkommen.

Versammlungsberichte

Chemisches Kolloquium der Universität Mainz und der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Ortsverband Mainz-Wiesbaden, 7. Juni 1956

A. NASINI, Turin: Verzweigte hochpolymere Moleküle.

Es sind dies zweidimensional aufgebauten Makromoleküle von endlichem Molgewicht, an deren Hauptkette über Verzweigungsstellen Seitenzweige in mehr oder weniger großer Zahl und Länge gebunden sind. Die aus solchen Molekülen bestehenden Polymerate bzw. Polykondensate sind schmelzbar und löslich.

Dagegen wurden ausdrücklich die aus polyfunktionellen Monomeren darstellbaren vernetzten, dreidimensional aufgebauten Gebilde, auf die auch der Molekelnbegriff nicht mehr anwendbar ist, ausgenommen. Verzweigte, aber noch unvernetzte Hochpolymere lassen sich unter Anwendung der Theorien von Flory durch Polykondensation höherfunktioneller Verbindungen darstellen. Ferner entstehen durch Polymerisationen von Vinyl-Verbindungen verzweigte Makromoleküle erstens durch die Übertragungsreaktion, zweitens durch Beteiligung von Divinyl-Verbindungen.

Die Verzweigung der Makromoleküle bewirkt besondere physikalische Eigenschaften, die im geschmolzenen und im gelösten Zustand hervortreten: Die Lichtzerstreuung zeigt Besonderheiten, die auf vorliegende Verzweigung hinweisen; jedoch macht die Polymolekularität der bisher untersuchten Produkte eine exakte quantitative Bestimmung des Verzweigungsgrades unmöglich. Auch Viscositätsmessungen sind geeignet, zwischen verzweigten und unverzweigten Makromolekülen zu unterscheiden. Für Fraktionen unverzweigter Makromoleküle ergibt die Auftragung \log

MG gegen $\log [\eta]$ eine Gerade; diese Funktion ist nicht mehr linear, wenn verzweigte Moleküle vorliegen. Daß die Viscosität verzweigter Polymerate mit der Molekellgröße relativ wenig zunimmt, wird damit erklärt, daß verzweigte Makromoleküle in Lösung der Kugelgestalt näherkommen als lineare Makromoleküle und die zwischenmolekularen Wechselwirkungen geringer sind.

Arbeiten an Polymethylmethacrylat und Polyäthylen zeigen, daß durch Verzweigung der Moleküle die Molgewichts-Verteilungskurven beträchtlich auseinandergezogen werden; insbesondere weisen sie Schwellungen gegen hohe Molgewichte auf. Die erhaltenen Verteilungskurven sind abhängig von der Technik der Fraktionierung.

Bisher sind drei Methoden bekannt: 1.) Lösefraktionierung, 2.) Fällungsfraktionierung, 3.) Fraktionierung durch Aufteilung zwischen zwei flüssigen Phasen. Das 3. Verfahren wird bei Polyäthylenen möglich mit Hilfe von Toluol und niedermolekularem Polyäthylenoxyd (MG 2000). Die dritte Methode wird als die beste angesehen. Zum Schluß wird ein Mikrokonsistometer beschrieben, das sich gut zur Bestimmung von Schmelzviscositäten und für das Studium des viscoelastischen Verhaltens der Hochpolymeren eignet. Auch das viscoelastische Verhalten von Polyäthylen ist vom Verzweigungsgrad abhängig, wie die Ergebnisse am Hochdruck- und Niederdruck-Polyäthylen zeigen.

Aussprache:

G. V. Schulz betonte, daß zur Erfassung des Verzweigungsgrades bei Hochpolymeren eine sehr gute Fraktionierung in stark verdünnten Lösungen bei einem Phasenverhältnis 1:1000 erforderlich sei. W. Kern griff die unter 3 genannte Methode der Fraktionierung auf und regte an, sie auch bei Polyäthylenen durch Einführung der Gegenstromverteilung zu verfeinern, was nach seinen Erfahrungen mit Polyurethanen sehr aussichtsreich sein müsse. [VB 806]