

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-Beersche Beziehung gültig.

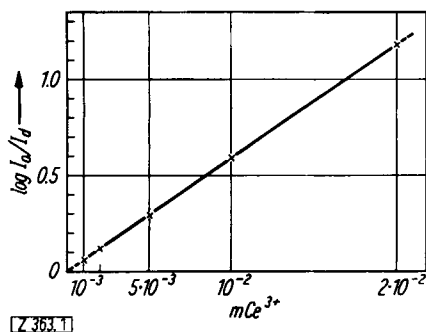


Bild 1

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 g $\text{CeO}_2/100 \text{ cm}^3$) Analysenfehler von etwa 1 %, bei den verdünnten (10^{-3} m entspr. 0,0172 g $\text{CeO}_2/100 \text{ cm}^3$) 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, 8)}. 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 Ce^{3+} -Gehalte nicht behindert, da deren Analysenlinien bzw. -banden vornehmlich im Sichtbaren liegen und die Absorption des Ce^{3+} schon bei etwa 3250 Å gleich Null wird.

Eingegangen am 12. Juli 1956 [Z 363]

Über eine Bildung von V_2O_3 - und V_2S_3 -Einkristallen

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

Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel

Die Bildung von V_2O_3 - und V_2S_3 -Einkristallen wurde bei Versuchen zur Darstellung von CuV_2S_4 ²⁾ beobachtet. Hierfür wurde zunächst ein V_2S_3 -Präparat verwendet, das aus V_2O_3 durch Umsetzen mit Schwefelkohlenstoff hergestellt war und 47,7 % Schwefel (für V_2S_3 berechnet 48,6 %) enthielt. Dieses wurde mit Cu_2S und der äquivalenten Menge Schwefel innig vermischt, zur Pastille gepreßt und in einem evakuierten Böttchen aus Supremaxglas 3–4 Wochen auf 600–700 °C erhitzt. Dabei schieden sich in dem etwas kälteren Teil des Reaktionsböttchens, 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 röntgenographischen Untersuchung lag reines V_2O_3 vor. Drehkristallaufnahmen ergaben in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten die Gitterkonstanten: $a = 4,94_6$ kX; $c = 13,9_6$ kX; $c/a = 2,82$.

Beim Tempern dieses V_2S_3 -Präparates ohne Cu_2S und Schwefel unter sonst gleichen Bedingungen sublimierten aus der V_2S_3 -Pastille, allerdings in wesentlich geringerer Menge, schwarze, metallisch glänzende linealformige Kristalle heraus, deren Pulverdiagramm und Analyse³⁾ der Zusammensetzung V_2S_3 entsprach. Drehkristallaufnahmen ergaben für das V_2S_3 , dessen Struktur bisher nicht bekannt war, eine hexagonale Zelle mit den Gitterkonstanten: $a = 6,5_8$ kX; $c = 22,8$ kX; $c/a = 3,3_8$. Mit der an feinkristallinen Präparaten pyknometrisch bestimmten Dichte berechnen sich 10,66 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Da die stärksten Interferenzen des V_2S_3 den stärksten Interferenzen des VS, das im NiAs-Typ kristallisiert, entsprechen, ist anzunehmen, dass die Struktur des V_2S_3 eine Überstruktur des NiAs-Typs ist.

Versuche, die gleichen Kristalle aus einem reinen V_2S_3 , das durch direkte Synthese aus feingepulvertem Vanadin (99,7proz.) und der äquivalenten Menge Schwefel hergestellt war, unter den gleichen Bedingungen zu erhalten, blieben ohne Erfolg. Die Kristallisation des V_2O_3 wird offenbar durch die Anwesenheit des Cu_2S und des Schwefels, die Kristallisation des V_2S_3 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. Wurzschnitt 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 Molekeln.

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

Dagegen wurden ausdrücklich die aus polyfunktionellen Monomeren darstellbaren vernetzten, dreidimensional aufgebauten Gebilde, auf die auch der Molekelbegriff 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 Makromolekeln erstens durch die Übertragungsreaktion, zweitens durch Beteiligung von Divinyl-Verbindungen.

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

MG gegen $\log [\eta]$ eine Gerade; diese Funktion ist nicht mehr linear, wenn verzweigte Molekeln vorliegen. Daß die Viskosität verzweigter Polymerisate mit der Molekelgröße relativ wenig zunimmt, wird damit erklärt, daß verzweigte Makromolekeln in Lösung der Kugelform näherkommen als lineare Makromolekeln und die zwischenmolekularen Wechselwirkungen geringer sind.

Arbeiten an Polymethylmethacrylat und Polyäthylen zeigen, daß durch Verzweigung der Molekeln die Molgewichts-Verteilungskurven beträchtlich auseinandergezogen werden; insbesondere weisen sie Schweifungen 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 Schmelzviskositäten 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 Polyäthylen durch Einführung der Gegenstromverteilung zu verfeinern, was nach seinen Erfahrungen mit Polyurethanen sehr aussichtsreich sein müsse. [VB 806]