

Experiment und Theorie entsprechen sich in den meisten Fällen gut. Ausnahmen bilden die Meßergebnisse an Silicon-gummi. Nach dem gemessenen Zeitverlauf sollte man einen Desorptionsvorgang erwarten. Aus Versuchen mit aufgeschnittenen Proben folgt jedoch, daß sofort mit Beginn des Versuches außerdem eine erhebliche Diffusion aus dem Innern einsetzt.

Außer den Messungen bei Zimmertemperatur wurde die Temperaturabhängigkeit der Gasabgabe zwischen 300 und 370 °K untersucht. Im Druckbereich von 10^{-3} bis 10^{-6} Torr ergab sich aus diesen Messungen eine konstante Aktivierungsenergie von etwa 10 kcal/Mol für alle untersuchten Proben. Da Stoffe von so verschiedenem Diffusionsverhalten wie Kunststoffe und Metalle für die Gasabgabe gleiche Aktivierungsenergien haben, kann man folgern, daß bei den in diesem Bereich vorgenommenen Messungen für die Gesamtgasabgabe die Desorptionsvorgänge von der Oberfläche entscheidend sind.

Reflexion von Edelgas-Ionen an Metalloberflächen und die Emission von Sekundär-Ionen

V. Walther und H. Hintenberger, Mainz

Edelgasionen wurden auf Voltgeschwindigkeiten zwischen 100 eV und 30 keV beschleunigt und durch eine Linse zu einem kleinen Brennfleck hoher Ionenstromdichte auf ein ausheizbares Target fokussiert. Zur Messung des primären Ionenstromes wurde wahlweise das Target durch einen Auffänger ersetzt. Die Analyse der bei Beschuß aus dem Target austretenden Sekundärionen und der am Target reflektierten Ionen geschah in einem Parabelspektrographen, mit dem die Massenspektren und die Energieverteilung aufgenommen wurden. Durch rund um das Target angebrachte Auffänger wurden ferner die Winkelverteilung und die Ausbeute der vom Target ausgehenden Ionen in Abhängigkeit von der Primärennergie gemessen.

Das mit dem Parabelspektrographen erhaltene Massenspektrum der Sekundärionen besteht aus scharfen Massenpunkten, die auf einer Geraden parallel zur magnetischen Ablenkrichtung liegen, d. h., die aus dem Target austretenden Ionen sind vorwiegend monoenergetisch. Aus ihrer Lage im Spektrum entnimmt man, daß sie nur eine geringe Anfangsenergie besitzen. Außer den Ionen des Targetmaterials treten im Massenspektrum je nach Vorbehandlung und Ausheizung des Targets mehr oder weniger stark die Massen von Oberflächenunreinigungen auf. Ferner beobachtet man reflektierte Edelgasionen, die ein Parabelstück schwärzen. Lage, Länge und Intensität der Parabelstücke sind vom Verhältnis der Masse des auftreffenden Ions und der Masse des Targetatoms abhängig. Die beobachteten Energien der reflektierten Ionen wurden mit denen auf Grund eines elastischen bzw. eines unelastischen Stoßes mit freien Targetatomen verglichen.

Anordnung zur gleichzeitigen optischen und elektrischen Bestimmung der Radien von Aerosolteilchen

H. Straubel, Frankfurt/M.

Die Radien von Aerosolteilchen können optisch aus Streulichtmessungen bestimmt werden. Dabei hängt die Richtung der maximalen Streulichtintensität von dem Verhältnis Teilchengröße zu Wellenlänge des Lichtes ab. Außer dem Teilchenradius spielen Brechungsindex und Absorptionsvermögen des Teilchens eine Rolle. Durch Anlagerung von Gasen an das Teilchen kann sich die Absorption verändern.

Es wurde ein Gerät entwickelt, in dem durch elektrische Wechselfelder größere Teilchen (bis 0,2 mm Ø) stabil festgehalten werden können. Durch Veränderung des Wechselfeldes oder eines überlagerten Gleichfeldes kann unabhängig voneinander das Verhältnis Teilchenladung zu Masse bestimmt werden.

Durch gleichzeitige Beobachtung der Streulichtintensität sowie der Massenänderung des zu untersuchenden Teilchens bei Anwesenheit verschiedener Gase wird einerseits die Massenzunahme, andererseits die Veränderung des Streulichts gemessen.

Isotherme Kompressibilität von amorphen und teilkristallinen Hochpolymeren zwischen 20 und 250 °C

K.-H. Hellwege, W. Knappe u. Peter Lehmann, Darmstadt

Bei Drucken bis 2000 kp/cm² und Temperaturen bis zu 250 °C wurde die isotherme Kompressibilität von Polystyrol, Polymethylmethacrylat, PVC ohne Weichmacher sowie Hoch- und Niederdruckpolyäthylen gemessen. Bei den amorphen Hochpolymeren beobachtet man im Einfrierbereich eine sprungartige Änderung in der Kompressibilität, die sich mit steigendem Druck nach höheren Temperaturen verschiebt. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit den Ehrenfestschen Gleichungen für eine Phasenumwandlung 2. Ordnung.

Bei Polyäthylen durchläuft die isotherme Kompressibilität im Schmelzbereich ein Maximum. Die Temperatur des Schmelzendes verschiebt sich mit steigendem Druck nach höheren Temperaturen in befriedigender Übereinstimmung mit der Clausius-Clapeyronschen Gleichung.

Einen linearen Zusammenhang zwischen Kompressibilität und Dichte findet man für Polyäthylen verschiedene Typs und verschiedener Vorgeschichte und für Polyäthylen-terephthalat bei Zimmertemperatur. Legt man für die Deutung das Zweiphasenmodell zu Grunde, so findet man für die Kompressibilität der amorphen Bereiche einen Wert, der demjenigen von schwach vulkanisiertem Kautschuk nahekommt. Entsprechend ergibt sich für das perfekt kristalline Polyäthylen ein Wert, der näherungsweise dem von langketigen festen Paraffinen entspricht. Das Zweiphasenmodell liefert demnach eine sinnvolle Beschreibung der Experimente.

Bestimmung der Sequenzlängenverteilung in taktischen Polymeren aus ihren Kernresonanzspektren

U. Johnsen, Darmstadt

Durch Ausmessung der Flächen der beiden Triplets der Methylen-Resonanz in den Kern-Spin-Resonanz-Spektren von 20-proz. Chlorbenzol-Lösungen von sechs PVC-Präparaten wurde das Verhältnis der isotaktischen zu den syndiotaktischen Verknüpfungen in den Ketten in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur bestimmt. Die Präparate waren in 1:1-Wasser-Methanol-Mischung im Temperaturbereich von + 50 °C bis -35 °C radikalisch polymerisiert. Polymerisiert man bei + 35 °C, sind beide Verknüpfungen gleich wahrscheinlich, man erhält ein ataktisches Polymeres. Oberhalb dieser Temperatur überwiegen die isotaktischen Verknüpfungen, unterhalb + 35 °C werden die isotaktischen Polymerisationsschritte unterdrückt, während der syndiotaktische Anteil ansteigt. Aus der Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der isotaktischen zu den syndiotaktischen Polymerisationsschritten wird für diese beiden Schritte die Differenz der Aktivierungsenthalpie zu

$$\Delta(\Delta H) = 1750 \pm 60 \text{ cal/Mol}$$

und die Differenz der Aktivierungsentropie zu

$$\Delta(\Delta S) = 5,6 \pm 0,2 \text{ cal/Mol Grad}$$

bestimmt.

Elektrische Eigenschaften dünner Benzol-Polymerisations- und Kohleaufdampf-Schichten

H. Pagnia, Darmstadt

Dünne Polymerisations-Schichten wurden in einer Glimmentladung in Benzolatmosphäre bei Spannungen zwischen 1 und 9 kV und Temperaturen des auf dem Anodensteller liegenden Quarzglasträgers von 300 bis 675 °K hergestellt. Innerhalb

dieser Herstellungsgrenzen lagen ihre spezifischen elektrischen Widerstände zwischen 10^{10} und 10^{-2} Ohm·cm. Sie fallen damit in einem Bereich von etwa 1 bis 10^{-2} Ohm·cm mit den Werten von Kohleaufdampfschichten zusammen, die aus einem Kohlelichtbogen im Vakuum bei Trägertemperaturen zwischen etwa 300 und 750 °K aufgedampft wurden. Glimmentladungs-Polymerisate (neben Benzol auch aus Hexan und Cyclohexan), die bei kleinen Spannungen (unter 2 bis 3 kV) hergestellt, im IR-Spektrum noch typische Banden der Bruchstücke des zu ihrem Aufbau benutzten organischen Moleküls zeigen, sind bei höheren Spannungen hergestellt untereinander praktisch gleich und vergleichbar mit den direkt aus Kohlenstoff hergestellten Proben, d. h. sie haben keinerlei charakteristische Banden mehr im Spektralbereich von 2,5 bis 15 μ. Solche Schichten, die praktisch nur noch aus Kohlenstoff aufgebaut sein können, unterscheiden sich im Elektronenbeugungs-Diagramm noch stark von graphitierten Proben. Bei beiden Schichttypen treten nur sehr breite (001)- und (hk0)-Ringe (bei ortho-hexagonaler Indizierung) auf. Die Gitterkonstanten liegen bei $a = 2,4$ Å und zwischen $c = 8,6$ und 7,2 Å mit wachsender Temperatur bei der Herstellung. Da keine Pyramidenreflexe beobachtet wurden, dürften die Gitterbausteine dieser Schichten noch keine Elementarzellen des Graphits sein, sondern nur die Kohlenstoff-Sechser-Ringe der Basisebene dieser Elementarzelle.

Absorptionsmessungen an Diphenyl-Verbindungen im Mikrowellenbereich

F. Hufnagel und P. Knobloch, Mainz

Aus dielektrischen Absorptionsmessungen an verdünnten Benzol-Lösungen polarer Moleküle im Mikrowellenbereich lassen sich Form und Lage der Absorptionskurve und damit die Grundzüge des Relaxationsspektrums bestimmen. Angezeigt durch verschiedenartige Modellvorschläge zur extrem kurzen Relaxationszeit des Diphenyläthers [2,3] wurde eine weitere Reihe von Diphenyläther-Derivaten untersucht. Danach orientieren sich Diphenyl-Phenyläther, Dinaphthaläther, Hydrochinon-diphenyläther und Resorcin-diphenyläther mit einem ähnlich schnellen Mechanismus wie Diphenyläther selbst, während Diphenylmethan, im Gegensatz zu Ergebnissen von Smyth in der reinen Flüssigkeit [3], sich hier als starr erweist. Auch bei Phenylbenzyläther, Dibenzyläther und Diphenylcarbonat ergibt sich eine kurzwellige Dispersionsstufe geringer Höhe; die daraus zu entnehmende innermolekulare Dipolbeweglichkeit wird auf die Flexibilität der Moleküle zurückgeführt. Diphenylenoxyd ist starr, Phenoxathiin aber hat die extrem kurze Relaxationszeit von 7 psec., die nur durch einen Klappprozeß gedeutet werden kann. Die Diskussion der Ergebnisse an o- und m-Nitrodiphenyläther als auch bei o- und p-Pyridin-phenyläther führt mit zu dem Schluß, daß sie bei einigen mehr für einen Klappprozeß, bei anderen dagegen für Umorientierung mesomerer Momentkomponenten sprechen, so daß auch bei Diphenyläther selbst keiner der beiden Mechanismen von vornherein auszuschließen ist. (VB 547)

Mischoxydsysteme mit Vanadin in niedrigen Oxydationsstufen

Bertold Reuter, Berlin-Charlottenburg

GDCh-Ortsverband Unterfranken, Würzburg, am 15. Dezember 1961

Vom V_2O_3 und VO_2 leiten sich mit Metall(II)-oxyden MeO von geeignetem Ionenradius im Spinellgitter kristallisierende Doppeloxide $Me(V^{3+}_3O_4)$ bzw. $Me(V^{4+} Me)O_4$ ab. Dabei sind

[2] E. Fischer, Z. Naturforsch. 9a, 706 (1949).

[3] D. M. Roberti, O. F. Kalman u. C. P. Smyth, J. Amer. chem. Soc. 82, 3523 (1960).

die in Klammern gesetzten Ionen oktaedrisch, die übrigen Metallionen tetraedrisch von Sauerstoff umgeben. Die V^{3+} - und V^{4+} -Spinelle mit gleichem Me^{2+} bilden lückenlose Mischkristallreihen der Zusammensetzung $Me(V^{3+}_{2-x} Me_x V^{4+})O_4$, die sich durch relativ hohe elektrische Leitfähigkeiten auf Grund von Valenzwechsel zwischen V^{3+} und V^{4+} auszeichnen. Untersucht wurden die Systeme mit $Me = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$ und Cd . Bei den Zn-Spinellen neigt der V^{4+} -Spinell stark zur Disproportionierung, während Cd nur einen V^{3+} -Spinell bildet. Ni läßt sich nur auf Oktaederplätzen einbauen. Besonders interessant ist der Spinell $Li(V^{3+} V^{4+})O_4$, da hier im Gegensatz zu den anderen Systemen die Oktaederplätze ausschließlich mit V -Ionen besetzt sind. Mit MgV_2O_4 bildet LiV_2O_4 eine lückenlose Mischkristallreihe der allgemeinen Formel $Li_xMg_{1-x}(V^{3+}_2 V^{4+}_x)O_4$, in der das Verhältnis $V^{3+} : V^{4+}$ mit steigendem x von 1:0 auf 1:1 zunimmt. Dementsprechend ändern sich Leitfähigkeit und Thermokraft dieses Systems. LiV_2O_4 leitet fast so gut wie Fe_3O_4 .

Untersuchungen des Systems $VO-LiVO_2$ zeigen, daß VO Mischkristalle der allgemeinen Formel $Li_xV_{1-x}O$ bis etwa $x = 0,27$ bildet. Dann folgt ein Zweiphasengebiet. Von $x = 0,45$ an ist die $LiVO_2$ -Phase stabil. Im Bereich der VO -Phase ändert sich die Leitfähigkeit durch Dotierung mit Li^+ praktisch nicht, offenbar bedingt durch die metallartige Leitung des VO . Daher verhält sich dieses System ganz anders als die entsprechenden Systeme von NiO und anderen Übergangsmetallocxyden. [VB 555]

Mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe

A. Sieglitz, München

GDCh-Ortsverband Marl, am 24. November 1961

1-Oxotetralin-3-carbonsäure und eine Reihe ihrer Derivate wurden in alkalischer Lösung mit Luft zu 1-Hydroxynaphthalin-3-carbonsäuren aromatisiert [1]. Die aus Acenaphthen und Maleinsäureanhydrid [2] über zwei diastereomere Acenaphthyl-1-bernsteinsäuren durch Ringschluß erhältlichen diastereomeren 1-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-4,5-methylenphenanthren-3-carbonsäuren (I) liefern so 1-Hydroxy-4,5-methylenphenanthren-3-carbonsäure (II). Aus I und II wurde eine Anzahl noch unbekannter Derivate des 4,5-Methylen-phenanthrens in 1- und 3-Stellung dargestellt, darunter Amino-, Hydroxy- und Carbonsäure-Abkömmlinge. Analog entsteht aus 3-Oxo-10b,1,2,3-tetrahydrofluoranthen (III) 3-Hydroxyfluoranthen (IV). Das Verfahren wurde auf die Darstellung zahlreicher bisher unbekannter Derivate von IV übertragen [3].

Bei Belichtung alkalischer Lösungen von IV entsteht 1-Carboxyfluoren-9-essigsäure. Aus 3-Hydroxyfluoranthen-1-carbonsäure entsteht so 1-Carboxyfluoren-9-malonsäure.

III ergibt über sein 2-Oxalester-Derivat den 3-Oxo-10b,1,2,3-tetrahydrofluoranthen-2-carbonsäureester. Durch Ringöffnung wird daraus 1-Carboxyfluoren-9-propionsäure erhalten, die zu 3-Oxo-10b,1,2,3-tetrahydrofluoranthen-10-carbonsäure ringgeschlossen wird. Aus ihr entsteht mit Luft in alkalischer Lösung 3-Hydroxyfluoranthen-10-carbonsäure, durch Oxydation mit Bichromat Fluoren-1,8-dicarbonsäure.

An Hand der IR-Spektren wurden die Farbunterschiede dieser und anderer, bei Oxydation von Fluoranthen-Derivaten erstmals erhaltener Fluorenoncarbonsäuren diskutiert. In der orangefarbenen 7-Chlorfluoren-1-carbonsäure (aus 9-Chlor-3-hydroxyfluoranthen) bleibt die Chelatbindung der Fluoren-1-carbonsäure (V) erhalten; in der gelben 2-Chlorfluoren-1-carbonsäure (aus 3-Chlorfluoranthen) ist die Chelatbindung durch das zur Carboxyl-Gruppe o-ständige Cl aufgehoben. V bildet rote 1:1-Komplexverbindungen mit IV und einer Reihe seiner Derivate. [VB 552]

[1] DBP. 1083276 (1960).

[2] DRP. 607380 (1933).

[3] Über 4-Hydroxyfluoranthen, Dissertation H. Tröster, T. H. München, 1961.