

Bestimmung der effektiven Atomladungen in Verbindungen mit Hilfe der Bildungsenergien

H. Guthier, Erlangen

Kürzlich bestimmte Nefedow an zahlreichen verschiedenartigen Verbindungen von Elementen der 3. Periode des Periodensystems mit Hilfe der Röntgenemissionsspektren die effektiven Atomladungen. Es wurde zunächst festgestellt, daß zwischen diesen Werten und den Differenzen ΔX der Elektronegativitäten dieser Atome in erster Näherung ein linearer Zusammenhang besteht, wenn man die effektive Atomladung ϵ auf die Zahl der vom Atom betätigten Valenzen z bezieht. Eine Bindung mit $\Delta X > 2,3$ ist hiernach als ionogen anzusehen. Kombiniert man weiterhin in geeigneter Weise dieses Ergebnis mit der von Pauling aufgestellten empirischen Beziehung

$$\Delta H_B = \text{konst} \cdot z \cdot (\Delta X)^2$$

zwischen der Bildungsenergie ΔH_B der Verbindung und ΔX , so gelangt man zu einer Beziehung zwischen der effektiven Atomladung ϵ und der Bildungsenergie ΔH_B .

$$\left(\frac{\epsilon}{z}\right)^2 \cdot \frac{1}{d} = \frac{\Delta H_B}{z'} \quad (1)$$

d ist der Atomabstand, z die Zahl der vom Atom betätigten Valenzen und z' die Zahl der Bindungen im Molekül. Diese Beziehung wird von den röntgenographisch ermittelten ϵ -Werten und den tabellierten ΔH_B -Werten recht gut erfüllt. Da die Bildungsenergien der meisten Verbindungen bekannt sind, kann man mit der Beziehung (1) in einfacher Weise die effektiven Atomladungen in Verbindungen bestimmen.

Ein Vergleich der so berechneten effektiven Atomladungen mit anders erhaltenen Werten zeigt befriedigende Übereinstimmung.

Röntgenographische Bestimmung der zur Kristallisation notwendigen Sequenzlänge in syndiotaktischem Polyvinylchlorid

K.-H. Hellwege, U. Johnsen und D. Kockott, Darmstadt

Von sieben PVC-Proben, deren Syndiotaxie p_s aus Kernresonanz- und IR-Messungen bekannt war, wurde der Kristallinitätsgrad röntgenographisch bestimmt. Dabei wurde vorausgesetzt, daß die spezifische integrale Streuintensität im vermessenen Winkelbereich von $2\theta = 10$ bis 45° konstant ist und daß die ataktische Probe (Syndiotaxie $p_s = 0,5$), die dem technischen PVC entspricht, keine kristallinen Bereiche besitzt. Die Syndiotaxie p_s der Präparate lag zwischen 0,5 und 0,8, der Kristallinitätsgrad zwischen 0 und 22 %.

Zur Deutung der Ergebnisse wurde das PVC als Copolymeres von syndiotaktischen und isotaktischen Sequenzen aufgefaßt, bei dem nur die syndiotaktischen Sequenzen kristallisieren können. Aus energetischen Gründen können nur Sequenzen oberhalb einer Mindestlänge (ξ_{\min} Monomereinheiten) stabile Kristalle bilden. Der Gewichtsanteil aller syndiotaktischen Sequenzen mit mehr als ξ_{\min} Monomereinheiten läßt sich aus der Syndiotaxie unter der Voraussetzung, daß während der Polymerisation die Monomeren immer mit gleicher Wahrscheinlichkeit syndiotaktisch verknüpft werden, berechnen. Wenn man annimmt, daß alle diese Sequenzen kristallisieren, erhält man damit den höchstmöglichen Kristallinitätsgrad w_{\max}^c zu

$$w_{\max}^c = p_s \xi_{\min} [\xi_{\min} (1-p_s) + p_s]$$

Aus den röntgenographisch gemessenen Kristallinitätsgraden und den vorher bekannten Werten der Syndiotaxie p_s wurde die zur Kristallisation in PVC erforderliche Mindestlänge ξ_{\min} der syndiotaktischen Sequenzen zu 12 Monomereinheiten bestimmt.

Der Einfluß des Wassers auf Vernetzung und Abbau von Polyäthylenterephthalat bei Bestrahlung mit Elektronen

K.-H. Hellwege, U. Johnsen und W. Seufert, Darmstadt

Polyäthylenterephthalat-Folien wurden mit Elektronen von 1 MeV im Vakuum und in Luft bei 20°C bestrahlt. Der Wassergehalt der Folien wurde dabei zwischen 0 und 0,7 % variiert. Von den bestrahlten Proben wurden sofort nach der Bestrahlung und nach längerer Lagerzeit Grenzviscosität, Löslichkeit sowie IR-Spektrum untersucht.

Die Löslichkeitsmessungen zeigen, daß bei der Bestrahlung von trockenem Polyäthylenterephthalat sowohl zwischenmolekulare Vernetzungsbrücken als auch Kettenbrüche entstehen. Die Vernetzung überwiegt aber; es bildet sich ein Gel. Das Verhältnis von Kettenbruchdichte zu Vernetzungsdichte ist 1,05.

Bei der Bestrahlung wasserhaltiger Proben dagegen überwiegt der Kettenbruch. Die Grenzviscosität nimmt mit steigender Dosis ab. Das in der Probe enthaltene Wasser wird bei der Abbaureaktion verbraucht. Kettenbruch durch Einwirkung von Wasser kann auch noch nach der Bestrahlung eintreten, solange nicht alle durch die Bestrahlung eingeleiteten Reaktionen bis zu einem stabilen Endprodukt abgelaufen sind.

Die Veränderungen im IR-Spektrum zeigen, daß durch die Bestrahlung neue OH- und COOH-Gruppen entstehen. Es ist vernünftig anzunehmen, daß die Ketten an den Nahtstellen von Glykol und Terephthalsäure brechen. Bei der Bestrahlung deuterierter Proben entstehen OD-, COOD-, OH- und COOH-Gruppen, während das in den Proben enthaltene D_2O abnimmt. Dies zeigt eindeutig, daß ein Teil der neugebildeten Endgruppen – und damit der Kettenbrüche – aus dem in den Proben enthaltenen Wasser gebildet werden.

Anisotropie der Wärmeleitung in gedehnten Elastomeren

J. Hennig und W. Knappe, Darmstadt

Verstreckte oder gedehnte Hochpolymere weisen infolge der Orientierung von Kettensegmenten Anisotropie auf, vorausgesetzt, daß schon das einzelne Kettensegment anisotrop ist. Bei einachsig verstreckten amorphen Hochpolymeren wurde unterhalb der Glas temperatur im Zustand eingefrorener Orientierung gefunden, daß die Wärmeleitfähigkeit in Streckrichtung größer, senkrecht dazu kleiner ist als bei der unverstreckten (isotropen) Substanz [6]. Da bei aufrechterhaltener Orientierung die Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit auch oberhalb der Glas temperatur bestehen bleibt [7], war zu erwarten, daß sich in gedehnten Elastomeren die Wärme ebenfalls anisotrop ausbreitet, was experimentell bestätigt wurde. Bei gleichem Verstreckungsgrad bzw. bei gleicher Dehnung zeigen Polymere, deren Kettenmolekeln polare Seitengruppen enthalten, starke Anisotropie, während sich bei Substanzen mit unpolaren Seitengruppen keine oder nur schwache Anisotropie nachweisen läßt. An Weich-PVC konnte festgestellt werden, daß ein stark polarer Weichmacher wie Trikresylphosphat in einer Konzentration von 7 Mol-% die Anisotropie der Wärmeleitung gegenüber reinem PVC nicht merklich herabsetzt, während sie durch das nur schwach polare Dioctylsebacinat in der gleichen Konzentration abgeschwächt wird.

Infrarotspektrum und Molekulargewicht von linearen Polymermolekeln

G. Langbein, Darmstadt

Es wird eine neue IR-spektroskopische Methode beschrieben, das Molekulargewicht linearer Polymermolekeln zu bestimmen. Dabei wird die Intensität der Absorption von Schwingungen in den beiden Endgruppen der Molekeln mit

[6] K.-H. Hellwege, J. Hennig u. W. Knappe, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 188, 121 (1963).

[7] J. Hennig, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 188, 159 (1963).