

Bestimmung der effektiven Atomladungen in Verbindungen mit Hilfe der Bildungsenergien

H. Gutbier, 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 .

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

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

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

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 neu gebildeten 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 einachsiger verstreckten amorphen Hochpolymeren wurde unterhalb der Glastemperatur 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 Glastemperatur 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 Kettenmolekülen 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 Diocetyl-sebacinat in der gleichen Konzentration abgeschwächt wird.

Infrarotspektrum und Molekulargewicht von linearen Polymermolekülen

G. Langbein, Darmstadt

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

der Intensität der Absorption von Schwingungen der Kettenbausteine verglichen, so daß Konzentrationsmessungen überflüssig werden. Ein solcher Intensitätsvergleich ist nur dann möglich, wenn die Intensität der Absorption eines Bausteins ungefähr in dem Maß gegenüber der einer Endgruppe geschwächt ist, wie mehr Bausteine als Endgruppen vorhanden sind. Zum Vergleich geeignete, genügend schwache Schwingungen sind die Ober- und Kombinationsschwingungen der Bausteine.

Als Beispiele für die Meßmethodik wurden die Molekulargewichte von Polyester und Polyglykolen bestimmt. Die COOH- bzw. OH-Endgruppen dieser Substanzen sind zum Teil über Wasserstoffbrücken an die Kettenbausteine assoziiert. Das erschwert die Bestimmung ihrer Konzentration aus den OH-Valenzschwingungen. Durch starke Verdünnung der Substanzen mit CCl_4 und Temperaturerhöhung gelingt es, die Assoziation weitgehend zu zerstören. Der Energieunterschied zwischen dem freien und dem assoziierten Zustand einer Endgruppe von Polyglykol 1000 beträgt 3,2 kcal/Mol. Ein weiterer störender Faktor ist der Wassergehalt der Substanzen, da auch die Wassermoleküle an die Polymermoleküle assoziiert sind und in diesem Zustand bei den gleichen Wellenzahlen absorbieren wie die Endgruppen. Durch Temperaturerhöhung und Verdünnung läßt sich jedoch auch diese Assoziation zerstören, so daß der Wassergehalt getrennt meßbar ist; denn im freien Zustand absorbieren die Wassermoleküle bei anderen Wellenzahlen als die Polymerendgruppen. Unter Berücksichtigung dieser Voraussetzungen findet man für das Molekulargewicht von Polyglykolen Übereinstimmung mit ebulliometrisch bestimmten Werten. Außerdem können genaue Aussagen über den Assoziationszustand der Endgruppen gemacht werden. Bei Polyester gelingt weiterhin die Bestimmung des Verhältnisses von Carboxyl- und Hydroxylgruppen. Die obere Grenze für die spektroskopische Molekulargewichtsbestimmung liegt bei etwa 100000 g/Mol. Durch Ersatz der Endgruppen durch stärker absorbierende Gruppen kann die Grenze nach höherem Molekulargewicht geschoben werden. Die Vorteile der Methode sind geringer Subanzverbrauch und geringer Zeitaufwand.

Bevorzugte Solvatation von Polystyrol in binären Lösungsmitteln

H. Lange, Darmstadt

Aus Streulichtmessungen an Polystyrol in den binären Lösungsmitteln Benzol/Cyclohexan, Benzol/n-Hexan, Benzol/Cyclohexanol und Benzol/n-Hexanol wurde das scheinbare Molekulargewicht und daraus die Solvationskonstante sowie der Trägheitsradius der Makromoleküle und der zweite Virialkoeffizient des osmotischen Druckes in Abhängigkeit von der Temperatur und der Lösungsmittelzusammensetzung bestimmt. Bei den vier Systemen ist die Solvationskonstante innerhalb der Meßgenauigkeit zwischen 20 und 70 °C von der Temperatur unabhängig. Wie aus dem Vorzeichen der Solvationskonstante hervorgeht, werden die Polystyrolmoleküle in den vier Systemen von der Komponente Benzol bevorzugt solvatisiert.

Zur Deutung dieser bevorzugten Solvation der Makromoleküle durch eine Lösungsmittelkomponente wurde die Solvationskonstante auf die Zahlen der jeweiligen Lösungsmittelmoleküle in der Solvathülle einer Monomereinheit zurückgeführt. Aus den vorne angegebenen Meßergebnissen lassen sich diese Zahlen jedoch noch nicht trennen bestimmen. Es wurde deshalb lediglich für den Fall, daß das Lösungsmittel aus gleich viel Molekülen beider Komponenten besteht, die Differenz der beiden Molekelpzahlen in der Solvathülle einer Monomereinheit ermittelt. Für diese Differenz ergibt sich beim System Benzol/Cyclohexan 0,3, bei Benzol/n-Hexan 0,7, bei Benzol/n-Hexanol 1,25 und bei Benzol/Cyclohexanol 1,55. Der zweite Virialkoeffizient des osmotischen Druckes nimmt bei den vier Systemen als Funktion der Lösungsmittelzusammensetzung bei konstanter Temperatur vom reinen Benzol ausgehend zunächst mit wachsender Konzentration der jeweiligen zweiten Lösungsmittelkomponente

zu und fällt dann erst ab bis zu negativen Werten, bei denen das Polymere aus der Lösung ausfällt. Den gleichen Verlauf erhält man für das Quadrat des Trägheitsradius der Makromoleküle. Eine Deutung für den anfänglichen Anstieg über die entsprechenden Werte für reines Benzol hinaus kann noch nicht gegeben werden.

Wärmeleitfähigkeit von Polyäthylen-Schmelzen

P. Lohe, Darmstadt

Mit einer neu entwickelten Zylinderapparatur wurde die Wärmeleitfähigkeit von je zwei Phillips-, Ziegler- und Hochdruck-Polyäthylenen mit verschiedenen Schmelzindizes in Abhängigkeit von der Temperatur (120–240 °C) und dem Druck (1–300 kp/cm²) im stationären Meßverfahren bestimmt. Die Meßergebnisse zeigen, daß die Wärmeleitfähigkeit der Schmelze innerhalb der Fehlergrenze nicht von der Temperatur und dem Schmelzindex abhängt. Mit steigendem Druck nimmt die Wärmeleitfähigkeit erwartungsgemäß zu. Ein Vergleich der Meßergebnisse an verschiedenen Polyäthylenen läßt erkennen, daß der Verzweigungsgrad einen Einfluß auf die Wärmeleitfähigkeit der Schmelze hat. Hochdruck-Polyäthylen hat nämlich eine niedrigere Wärmeleitfähigkeit

$$(\lambda = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ cal}/\text{°C cm sec bei } p = 1 \text{ kp/cm}^2; \\ \lambda = 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ cal}/\text{°C cm sec bei } p = 300 \text{ kp/cm}^2)$$

als Phillips- und Ziegler-Polyäthylen

$$(\lambda = 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ cal}/\text{°C cm sec bei } p = 1 \text{ kp/cm}^2; \\ \lambda = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ cal}/\text{°C cm sec bei } p = 300 \text{ kp/cm}^2).$$

Die unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit von Hochdruck- und Niederdruck-Polyäthylenen läßt sich folgendermaßen deuten: Hochdruck-Polyäthylen enthält auf Grund seines höheren Verzweigungsgrades mehr Streuzentren für die elastischen Wellen als das lineare Niederdruck-Polyäthylen. Nach Debye führt aber eine Zunahme der Zahl der Streuzentren pro Volumeneinheit zu einer Abnahme der Wärmeleitfähigkeit. Ziegler- und Phillips-Polyäthylen haben näherungsweise den gleichen Verzweigungsgrad. Es ist deshalb verständlich, daß die Wärmeleitfähigkeit beider Materialien gleich groß ist.

Zur epitaktischen Abscheidung von Silicium

W. Mönch, Frankfurt/M.

Die epitaktische Abscheidung von Silicium auf (111)-orientierten Si-Unterlagen geschieht durch Zersetzung von SiCl_4 mit hochreinem H_2 . Zur Beladung mit SiCl_4 perlt der Wasserstoff durch das SiCl_4 , dessen Temperatur mit Hilfe eines Peltier-Elementes zwischen –35 und 0 °C auf $\pm 0,1$ °C genau geregelt wird. Die Gaszusammensetzung variiert entsprechend zwischen 0,02 und 0,11 Mol SiCl_4 pro Mol H_2 . Die Si-Abscheidungsrate steigt zunächst mit steigendem SiCl_4 -Gehalt im H_2 an und durchläuft bei 0,1 Mol SiCl_4 /Mol H_2 ein Maximum, das für Abscheidungstemperaturen von 1220, 1160 und 1100 °C etwa 4,2 μ/min , 3,1 μ/min bzw. 1,9 μ/min beträgt. Unabhängig von der Gaszusammensetzung ergibt sich die Aktivierungsenergie für die Si-Abscheidung zu 30 ± 3 kcal/Mol. Dieser Wert stimmt mit den von Tung (1962) angegebenen 26 kcal/Mol im Rahmen der Meßgenauigkeit überein, weicht aber von den 37 kcal/Mol von Theuerer (1961) ab. Die Dicke der aufgewachsenen Schicht wird durch Ausmessung von Stapelfehlern bestimmt, die sich beim Beginn der Abscheidung an der Grenzfläche von Unterlage und aufwachsender Schicht bilden und an der Oberfläche der aufgewachsenen Schicht als Dreiecke angeätzten werden. Die Dichte der Stapelfehler hängt u. a. von der Anlaßzeit vor dem Abscheiden ab. An Scheiben, von denen nach dem Läppen (lapping compound 1800) 35 μ abgeätzt werden, wurden nach dem Anlassen bei 1250 °C und folgender Si-Abscheidung bei 1160 °C die Stapelfehlerdichten N gemessen (vgl. Tabelle 1).