

# Komplexbildung und Term-aufspaltung im Absorptionsspektrum Seltener Erden

Von LUDWIG HOLLECK und DIETRICH ECKARDT

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg und dem Chemischen Institut der Hochschule Bamberg

(Z. Naturforschg. 8a, 660—664 [1953]; eingegangen am 30. Juni 1953)

Herrn Prof. Dr. W. Noddack zum 60. Geburtstag

Es wird gezeigt, daß sich der Verlauf der Komplexbildung bei Seltenen Erden in wässriger Lösung durch absorptionsspektroskopische Messungen an Term-aufspaltungen verfolgen läßt. Am Beispiel des Neodym wird an der Liniengruppe 5750 Å aufgezeigt, daß sämtliche untersuchten Komplexbildner unterschiedliche charakteristische Aufspaltungsbilder ergeben.

Das Auftreten verschiedener Komplexe bei Veränderung der H-Ionenkonzentration der Lösung, sowie des Verhältnisses Seltene Erde zu Komplexbildner läßt sich verfolgen, deren Existenzbereiche lassen sich eingrenzen. Im Verlauf der fortschreitenden  $p_H$ -Änderung werden Zwischenkomplexe gleicher Symmetrie bei *o*-Cyclohexandiamin-*N*, *N'*-tetraessigsäure und Äthylendiamin-tetraessigsäure gefunden, bei durchaus verschiedenen Aufspaltungsbildern der Endkomplexe im Alkalischen. Dies wird durch die Gleichartigkeit der Strukturen der beiden Komplexbildner einerseits und die leichtere Umorientierungsmöglichkeit des einen erklärt.

Bei Praseodym, ebenso wie bei Samarium, werden Term-aufspaltungen in der gleichen Größenordnung wie beim Neodym gefunden. Am Citratkomplex des Praseodyms gelingt es, die Grundterm-aufspaltung zu erfassen und zu 220 bis 230  $\text{cm}^{-1}$  zu bestimmen.

Bei unseren polarographischen Untersuchungen des komplexchemischen Verhaltens von Seltenen Erden tauchte die Frage nach der Art der gebildeten Komplexe auf. Es war vor allem zu klären, ob ein Komplexbildner nur einen oder mehrere Komplexe mit den Seltenen Erden zu bilden vermag und ob sich auf einfache Weise Aussagen über die Zusammensetzung der gebildeten Komplexe machen lassen. Die Methode sollte so empfindlich sein, daß auch schwache Komplexe, d. h. Komplexe mit kleinen Komplexitätskonstanten, noch sicher erfaßt werden können. Wir stellten Untersuchungen an, inwieweit das Absorptionsspektrum geeignet ist, diese Fragen zu klären und konnten insbesondere am Beispiel des Neodym zeigen, daß verschiedene Komplexbildner jeweils ganz charakteristische Aufspaltungen an bestimmten Liniengruppen bewirken<sup>1</sup>.

Das sehr linienreiche und scharfe Absorptionsspektrum, welches Seltene Erden im Gegensatz zu

anderen gefärbten Ionen aufweisen, ist auf Term-übergänge innerhalb des 4*f*-Niveaus zurückzuführen<sup>2</sup>. Bei Absorptionsmessungen an Kristallen von Seltenen Erden war eine starke Linienaufspaltung der optisch erfaßbaren Term-übergänge beobachtet worden<sup>3</sup>, die einem „inneren Starkeffekt“, hervorgerufen durch die bestehenden Kristallfelder, zugeschrieben werden<sup>4</sup>. Auch in Lösungen, so in wässrigen Lösungen von Europiumchlorid und -nitrat<sup>5</sup> oder in benzolischer Lösung von Europiumacetylacetonat<sup>6</sup> wurden Aufspaltungseffekte festgestellt. Unterschiedliche Aufspaltung im Europiumspektrum von Nitratlösungen verschiedener Konzentration ließen sich mit unterschiedlicher Reduzierbarkeit des Nitrations als Folge veränderter Elektrolytstruktur in Zusammenhang bringen<sup>7</sup>. Aufspaltungseffekte bei Äthylendiamino-tetraacetat-Komplexen von Neodym untersuchten in der Folge Moeller und Brantley<sup>8</sup>, und Vickery<sup>9</sup> dehnte die Untersuchungen auf einige weitere Seltene Erden aus und

<sup>1</sup> L. Holleck u. D. Eckardt, Naturwiss. 40, 409 [1953].

<sup>2</sup> S. Freed, Physic. Rev. 38, 2122 [1931].

<sup>3</sup> R. Tomaschek, Ann. Physik. 75, 109 [1924]; 84, 329 [1928].

<sup>4</sup> H. Bethe, Ann. Physik (5) 3, 133 [1929].

<sup>5</sup> S. Freed u. Jacobson, J. chem. Physics 6, 665 [1938].

<sup>6</sup> S. Freed, S. I. Weißman u. F. E. Fortress, J. Amer. chem. Soc. 63, 1079 [1941].

<sup>7</sup> L. Holleck, Z. Elektrochem. 49, 496 [1943].

<sup>8</sup> T. Moeller u. J. C. Brantley, J. Amer. chem. Soc. 72, 5447 [1950].

<sup>9</sup> R. C. Vickery, J. chem. Soc. [London] 1952, 421.



stellte auch beim Nitrilotriacetatkomplex des Neodyms Linienaufspaltungen fest. Wie oben erwähnt, konnten wir für eine Reihe von Komplexbildnern spezifische Aufspaltungsbilder aufzeigen, die, wie im folgenden berichtet wird, auf ihre Eignung zur Verfolgung komplexchemischer Fragen von Seltenen Erden untersucht wurden.

Bei unseren Untersuchungen, wo es galt, eine größere Anzahl von Absorptionsspektren aufzunehmen, benutzten wir einen lichtstarken Spektrographen (Steinheil GH — 3 Prismen) und hatten neben besserem Auflösungsvermögen und größerer Dispersion einem Spektralphotometer gegenüber auch den Vorteil, die Spektren photographisch aufnehmen zu können, was den Zeitfaktor der Untersuchungen erheblich herabsetzte. Durch Vorschaltung einer logarithmischen rotierenden Blende vor den Spalt des Spektrographen erhielten wir auf der Platte sofort das Photogramm. Wie ein Vergleich mit Spektralphotometerkurven zeigte, sind unsere so erhaltenen Spektrogramme vielfach erheblich detailreicher als die mit dem Spektralphotometer (UNICAM) aufgenommenen Extinktionskurven (Abb. 1). Da wegen der großen Zahl und Schärfe der Linien beim Neodym-Ion geringe Aufspaltungseffekte am bequemsten zu beobachten waren, zogen wir dieses in erster Linie für unsere Versuche heran. Tatsächlich fanden wir hier bei *allen* bisher untersuchten Komplexbildnern, von denen wir wußten, daß sie mit Seltenen Erden Komplexe eingehen, z. Tl. außerordentlich starke und eindrucksvolle Linienaufspaltungen (Abb. 2). Diese waren bei der bei 5750 Å liegenden Liniengruppe am deutlichsten; offenbar ist diese Gruppe in bezug auf die Beeinflussbarkeit durch elektrische Felder, bzw. die Struktur des Komplexes, sehr empfindlich. Hierzu sei bemerkt, daß selbst die Essigsäure eine, wenn auch geringe, so doch deutlich beobachtbare Verbreiterung und Aufspaltung gibt. Es wurde schon früher polarographisch ein geringes Komplexbildungsvermögen der Essigsäure bei Untersuchungen am Europium gefunden<sup>10</sup>. Diese Beobachtung einer geringen Verschiebung des Reduktionspotentials in Acetat- gegenüber Chloridlösungen erfährt jetzt durch unseren spektroskopischen Befund ihre Erhärtung.

Nachdem die Eignung und Empfindlichkeit der Neodymgruppe 5750 Å feststand, war zu klären,

ob bei ein und demselben Komplexbildner auf diesem Wege etwa mehrere Komplexe nachweisbar sind. Durch die umfassenden Arbeiten von Schwarzenbach und Mitarbeitern<sup>11</sup> an Erdalkalikomplexen wurde eine Reihe Komplexbildner vom Typ A (COOH)<sub>4</sub> und B (COOH)<sub>3</sub> eingeführt, von denen wir einen großen Teil zusätzlich zu den schon bekannten und von uns früher<sup>10</sup> und neuerdings für polarographische Untersuchungen verwendeten, herangezogen\*.

Bei den vorliegenden Komplexen handelt es sich durchwegs um mehrbasische organische Säuren, deren Ionisationsgrad weitgehend vom  $p_H$ -Wert abhängig ist. Betrachten wir eine Säure vom Typ A (COOH)<sub>4</sub>, so kann man grundsätzlich mit bestimmten  $p_H$ -Gebieten rechnen, bei denen jedes der möglichen Ionen A (COOH)<sub>3</sub> COO<sup>-</sup>, A (COOH)<sub>2</sub> (COO)<sub>2</sub><sup>2-</sup>, A (COOH) (COO)<sub>3</sub><sup>3-</sup>, A (COO)<sub>4</sub><sup>4-</sup> in überwiegender Maße vorhanden ist. Die hiernach denkbaren Komplexe können damit bevorzugte Stabilitätsgebiete einnehmen. Jeder derselben sollte bei unterschiedlichem Feldsymmetriegrad auch ein für den betreffenden Komplex charakteristisches Aufspaltungsbild ergeben. Für zusätzlich gebildete Hydroxo- und Aquo-Komplexe gelten die gleichen Überlegungen.

Zur Ermittlung des Einflusses der H-Ionenkonzentration auf die Komplexbildung wurde der  $p_H$ -Wert der sauren Ausgangslösung — das Lösungsgemisch des Neodymsalzes und der Komplexbildnersäure — durch tropfenweise Zugabe von  $n/1$ -NaOH verändert und Änderungen des Aufspaltungsbildes photographisch registriert. Die genauere  $p_H$ -Messung erfolgte jeweils nach der Aufnahme des Spektrogramms. Solche Aufnahmeserien zeigen die Abb. 3 und 4. In den  $p_H$ -Bereichen, die zwischen den Werten liegen, haben wir es jeweils mit dem Aufspaltungsbild des niederen  $p_H$ -Werts zu tun.

Bei Betrachtung der Bilder fällt auf, daß die Beeinflussung schon bei recht niedrigen  $p_H$ -Werten einsetzt. Am niedrigsten liegen in dieser Hinsicht die Werte bei den Tetraessigsäuren. Die in den Abbildungen angegebenen Anfangswerte sind zugleich als obere Meßgrenze zu verstehen, denn setzt man die Acidität noch herauf, dann beginnen bereits die freien Säuren, die größtenteils schwerlöslich sind,

<sup>10</sup> L. Holleck, Z. Naturforsch. **2b**, 81 [1947].

<sup>11</sup> G. Schwarzenbach u. Mitarbeiter, zahlreiche Veröffentlichungen in Helv. chim. Acta seit 1945.

\* Für Überlassung von Komplexbildnern haben wir den Herren Prof. G. Schwarzenbach und Prof. B. Eistert, sowie den Firmen Geigy, Basel, und BASF, Ludwigshafen, zu danken.

auszufallen. Vollkommen aus der Reihe fällt die Sulfosalicylsäure. Der Eintritt der Komplexbildung erfolgt erst nahezu im neutralen Gebiet. Wenn auch bei sorgfältiger Betrachtung eine geringe Beeinflussung der Neodymgruppe bei etwa  $p_H$  3 zu bemerken ist, so tritt eine deutliche Aufspaltung erst ab  $p_H$  6 auf. Dann allerdings übertrifft sie in ihrer Größe alle anderen bisher gemessenen Komplexbildner (siehe Abb. 2).

Bei der schrittweisen Änderung des  $p_H$ -Wertes der Lösung sind Änderungen in den Aufspaltungsbildern sowohl in bezug auf die Intensitätsverhältnisse als auch auf die Lage und Zahl der Komponenten zu beobachten. Da solche Bildänderungen auf veränderte Feldsymmetrien in den Komplexen zurückgeführt werden müssen, liegt es nahe, die Ursache in einem Umbau der Komplexe zu suchen und jedem Aufspaltungsbild einen für diese charakteristischen Komplex zuzuordnen. Da wir mit einem  $p_H$ -abhängigen Komplexgleichgewicht zu rechnen haben, können wir durch geeignete Wahl der Mischungsverhältnisse Seltene Erden:Komplexbildner manche Komplexe begünstigen oder unterdrücken. Es wurden daher mit jedem der untersuchten Komplexbildner Aufnahmereihen bei verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen, gewöhnlich SE (= Seltene Erde):Y (= Komplexbildner) gleich 1:0,5, 1:1 und 1:2, gemacht. Durch das Mischungsverhältnis 1:1 lassen sich beispielsweise die Komplexe, in denen mehrere Komplexbildner an eine Seltene Erde gebunden sind, weitgehend unterdrücken. Dieses und der umgekehrte Fall, daß höhere Mischungsverhältnisse Komplexe mit geringer Zahl von Komplexbildnermolekülen pro Seltene Erden-Ion unterdrücken, ist an dem Auftreten verschiedener Komplexe und der Größe deren Stabilitätsbereiche am Sulfosalicylat-Komplex besonders deutlich zu verfolgen.

Was nun die Zahl der Komplexe im verfolgbaren  $p_H$ -Gebiet anbelangt, so sollen aus den bisherigen Untersuchungen noch keine endgültigen Angaben gemacht, sondern später an anderer Stelle darüber berichtet werden. Es läßt sich aber sagen, daß bei den meisten untersuchten Komplexbildnern — es sind dies die in Abb. 2 aufgeführten — verschiedene Aufspaltungsbilder und damit Komplextypen auftreten, so z. B. bei der *o*-Cyclohexandiamin-*N,N'*-tetraessigsäure bei Komplexbildnerüberschuß (1:2) 3 Komplexe mit ausgedehnten Existenzbereichen, bei Nitrilotriessigsäure, die offenbar keine erdenreicheren Komplexe zu bilden vermag, 3 Komplexe

im sauren Gebiet usw. Lediglich bei  $\beta, \beta'$ -Diaminodiäthyläther-*N,N'*-tetraessigsäure und Äthylenglykol-bis- $\beta$ -amino-äthyläther-*N,N'*-tetraessigsäure haben wir es nur mit einem Aufspaltungsbild zu tun. Es muß noch untersucht werden, ob in diesen beiden Fällen tatsächlich nur ein Komplex vorhanden ist, oder ob bei diesen Strukturen eine Feldänderung optisch nicht mehr erfaßt wird.

Aus der Tatsache, daß gewisse Mischungen mit Seltenen Erden im Überschuß (bis SE:Y = 1:0,5) in konzentrierten Alkalien löslich sind und auch scharfe Aufspaltungsbilder ergeben, schließen wir auf das Vorliegen von erdenreicheren kationischen bzw. neutralen Hydroxokomplexen. Solche treten danach bei der Äthylendiamin-tetraessigsäure auf. Nach Schwarzenbach<sup>12</sup> handelt es sich bei den Äthylendiamin-tetraessigsäure-Komplexen der Seltenen Erden bis zu einem  $p_H$  11 um den Komplex MeHY und ab  $p_H$  11 um MeOHY<sup>2-</sup>. — Dem nach unseren Beobachtungen in alkalischen Lösungen auftretenden neu hinzukommenden Komplex dürfte sich die Zusammensetzung (MeOH)<sub>2</sub>Y zuschreiben lassen. Bei Komplexbildnerüberschuß (SE:Y = 1:2) tritt bei niedrigen  $p_H$ -Werten ein verändertes Aufspaltungsbild auf, das auf die Existenz auch eines erdenärmeren Komplexes im Sauren schließen läßt. Es mag damit ein Weg der Zuordnung der Aufspaltungsbilder zu bestimmten Komplexzusammensetzungen, insbesondere für die Einordnung intermediär gebildeter und nur in engen  $p_H$ -Gebieten stabiler Komplexe aufgezeigt sein.

Wie wir schon ausführten, unterscheiden sich die Aufspaltungsbilder der einzelnen Komplexe stark voneinander. Nur in einem einzigen Falle fanden wir bisher für zwei verschiedene Komplexbildner ein fast vollständig identisches Aufspaltungsbild. Diese Gleichheit der Bilder tritt nicht beim Endkomplex, d. h. in alkalischer Lösung, sondern im Zuge des Neutralisierens der Neodym-Komplexsalzlösung im Sauren intermediär auf (Abb. 5). Offenbar ergeben diese beiden Komplexbildner — jeweils in einem bestimmten  $p_H$ -Bereich — den gleichen Komplextyp, bilden jedoch in alkalischer Lösung Komplexe verschiedener Feldsymmetrie. Bei den beiden Komplexbildnern handelt es sich um die Äthylendiamin-tetraessigsäure (I) einerseits und die *o*-Cyclohexandiamin-*N,N'*-tetraessigsäure (II) andererseits. Beide Verbindungen kann man als Ortho-

<sup>12</sup> G. Schwarzenbach, Privatmitteilung und Vortrag Hauptvers. d. D. Bunsenges. Lindau 1952.

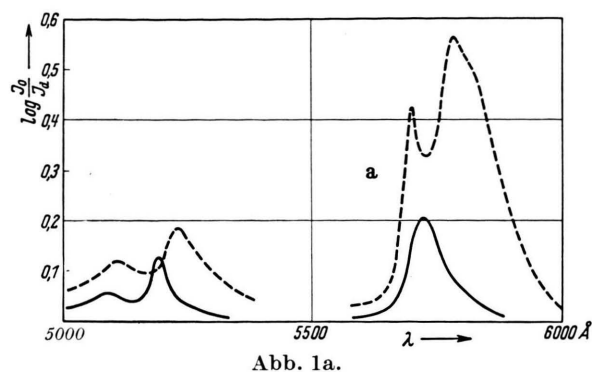


Abb. 1a.

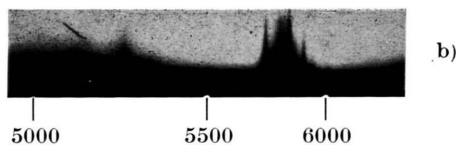


Abb. 1. Absorptionsspektrum des Neodym-Sulfosalizylsäure-Komplexes zwischen 5000 und 6000 Å.

a) UNICAM-Spektralphotometer, 0,03 m, Schichtdicke 1 cm, Intervalle 20 Å (--- Komplex, — Nd³⁺).

b) Steinheil-Spektrograph GH, 0,03 m, Schichtdicke 3 cm, rotierende Blende.

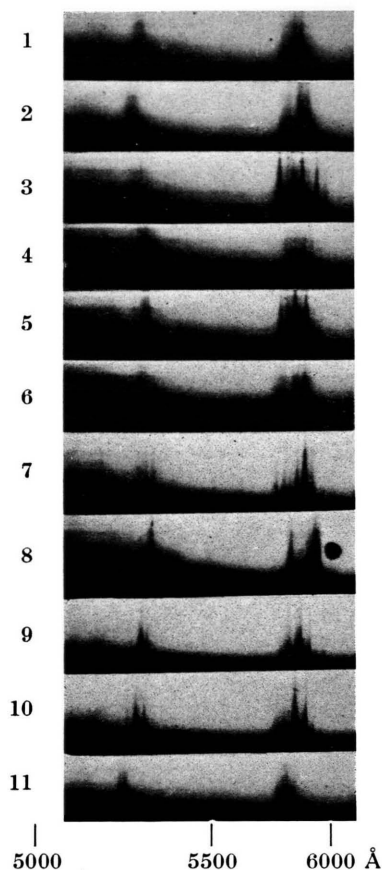


Abb. 2. Ternaufspaltung des Nd in wässriger Lösung („Endkomplexe“).

- 1 Citronensäure
- 2 Weinsäure
- 3 Sulfosalizylsäure
- 4 Nitrilotriessigsäure
- 5 Äthylendiamintetraessigsäure

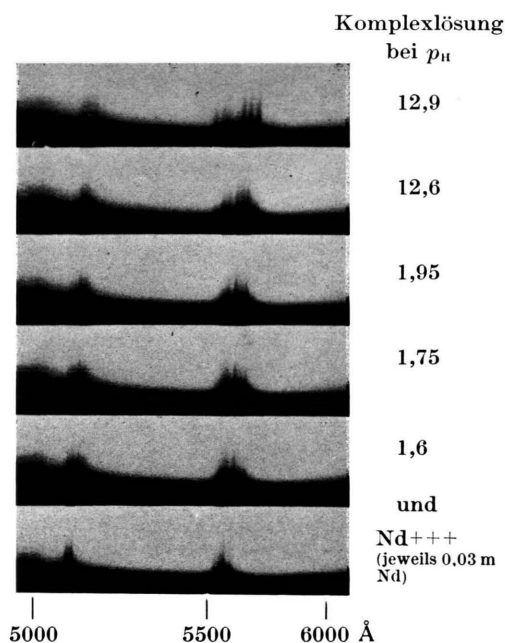


Abb. 3. Verlauf der Ternaufspaltung bei  $p_H$ -Änderung.  $NdCl_3$ :Äthylendiamintetraessigsäure = 1:1.

- 6 o-Cyclohexandiamin-N, N'-tetraessigsäure
- 7 m- „
- 8 p- „
- 9  $\beta$ ,  $\beta'$ -Diaminodiäthyläther-tetraessigsäure
- 10 Äthylenglykol-bis- $\beta$ -amino-äthyläther-N, N'-tetraessigsäure
- 11 Nd ohne Komplexbildnerzugabe.



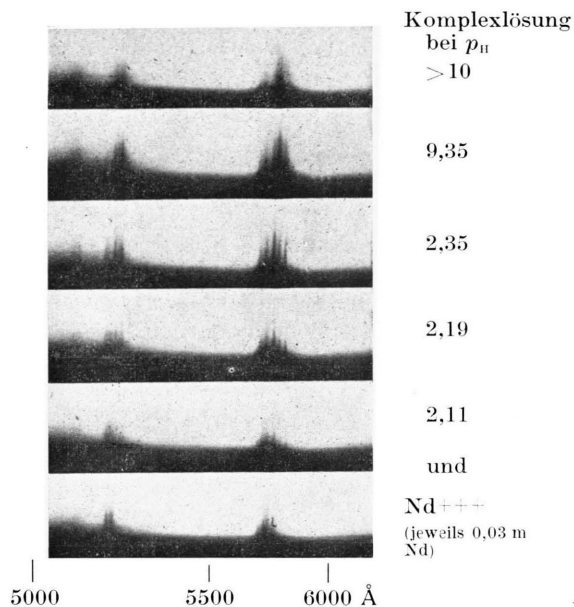


Abb. 4. Verlauf der Term-aufspaltung bei  $p_H$ -Änderung.  $\text{NdCl}_3$ :*o*-Cyclohexandiamin-*N,N'*-tetraessigsäure = 1:1.

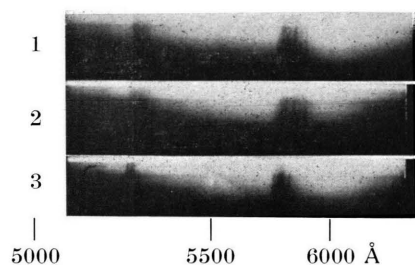


Abb. 5. Aufspaltungsbilder von Zwischenkomplexen mit:

- 1 Äthylendiamin-tetraessigsäure
- 2 *o*-Cyclohexandiamintetraessigsäure
- 3 Nd ohne Komplexbildner.

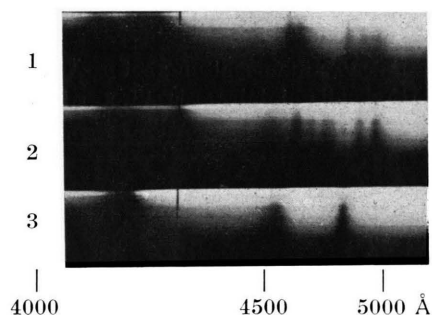


Abb. 6. Term-aufspaltung des Pr durch Komplexbildung in wässriger Lösung.

- 1 Citronensäure
- 2 Weinsäure
- 3 Pr ohne Komplexbildner.

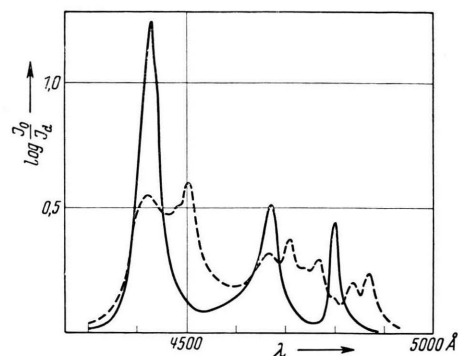


Abb. 7. Absorptionsspektrum des Pr-Weinsäure-Komplexes zwischen 4300 bis 5000 Å. UNICAM-Spektrophotometer, 0,1 m, Schichtdicke 1 cm, Intervalle 10 Å. —  $\text{Pr}^{+++}$ , - - - Komplex.

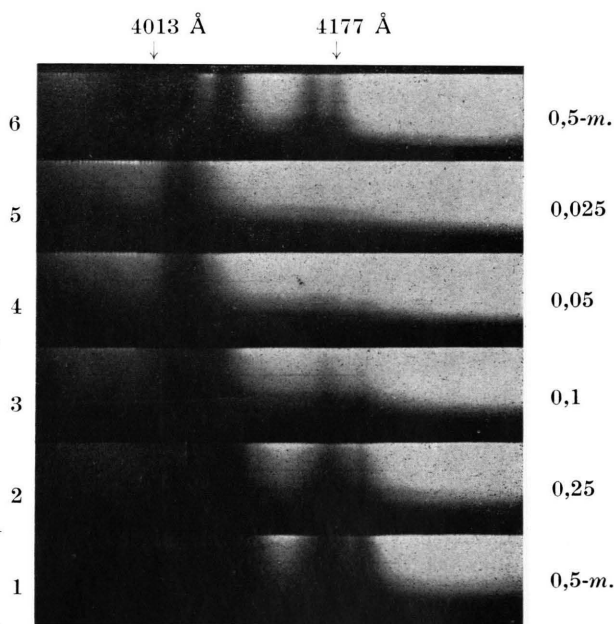
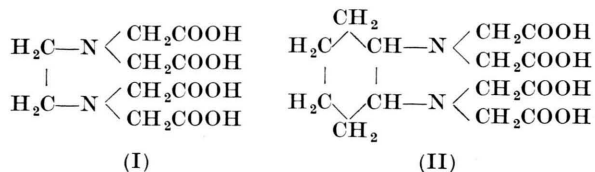


Abb. 8. Term-aufspaltung des Sm bei Tartratkomplexbildung in ammoniakalischer Lösung. 1—5 Komplex bei verschiedener Sm-Konzentration, 6 reines  $\text{SmCl}_3$ .

Verbindungen, besser als 1.2-Disubstitutionsverbindungen auffassen:



Es ist durchaus einzusehen, daß beide Säuren in der obenstehenden Konfiguration zu ähnlichen Feldsymmetrien führen können. Der Einfluß des Cyclohexanringes kann nicht erheblich sein, da hier die Elektronen in gleicher Weise beansprucht werden. Daß in alkalischer Lösung im Aufspaltungsbild deutliche Unterschiede auftauchen, läßt sich zwanglos dadurch erklären, daß sich (I), auch bezüglich seiner Feldsymmetrie, wesentlich umorientieren kann, während die Struktur von (II) durch den Cyclohexanring weitgehend versteift wird.

Diese Erklärung wird durch die Tatsache erhärtet, daß sich das Aufspaltungsbild von (I) wesentlich (Abb. 3), das von (II) im großen und ganzen nur in bezug auf die zahlenmäßige Größe der Gesamtaufspaltung (Abb. 4) vom Endkomplex unterscheidet. Es liegt nahe anzunehmen, daß hier eine Parallelität zwischen der Struktur des Komplexbildners und dem Aufspaltungsbild vorliegt. Weitere Untersuchungen sollen zeigen, ob sich ähnliche Parallelitäten auch mit anderen Komplexbildnern von untereinander ähnlicher Struktur ergeben.

Auch beim *Praseodym* haben wir Versuche unternommen, Term aufspaltungen festzustellen. Die Linienauswahl im sichtbaren Gebiet ist bei dieser Seltenen Erde wesentlich geringer als zum Beispiel bei Neodym, Samarium oder Erbium. Eine weitere Einschränkung ist dadurch vorhanden, daß die oberen Terme der stärkeren Banden im sichtbaren Gebiet Gesamtdrehimpulsquantenzahlen von  $J = 0, 1$  und  $2$  besitzen. Nach der Betheschen Theorie<sup>4</sup> ist die Beeinflussbarkeit durch elektrische Felder abhängig von der Größe des  $J$ . So spaltet ein  $J = 0$ -Term überhaupt nicht auf. Da die Absorption der Seltenen Erden aber auf Übergängen aus den Grundtermen beruht und dieser beim *Praseodym* ein  $^3\text{H}_4$ -Term ist, sich somit an der Aufspaltung beteiligen kann, ist auch hier die Möglichkeit gegeben, eine Aufspaltung zu beobachten.

Mit Weinsäure und mit Citronensäure im Überschuß konnten wir in stark alkalischer Lösung eine bedeutende Linienaufspaltung feststellen. In Abb. 6

ist diese für die beiden Komplexbildner aufgezeigt. Aus dem Vergleich des Spektrogramms mit der spektralphotometrisch aufgenommenen Kurve des Weinsäurekomplexes (Abb. 7) geht hervor, daß hier auch mit dem Spektralphotometer eine Auflösung mit allen Details erreicht wurde.

Eine Zuordnung der Aufspaltungskomponenten zu Termübergängen ist beim *Praseodym*-Citronensäure-Komplex möglich. Die bei  $4819 \text{ \AA}$  auftretende Linie ist in 3 Komponenten aufgespalten. Der Übergang entspricht  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$ . Aus dem oben Gesagten geht hervor, daß die gefundene Aufspaltung dem Grundterm zuzuschreiben ist. Nach unseren Messungen folgt eine Gesamtaufspaltung von  $220$  bis  $230 \text{ cm}^{-1}$ .

Dieses Ergebnis entspricht Aufspaltungsbefunden von Spedding und Mitarbeitern<sup>13</sup> an *Pr*-Kristallen. Dem von uns angegebenen Wert entspricht die dritte Komponente der von den Autoren beobachteten Aufspaltungsniveaus, die mit  $235 \text{ cm}^{-1}$  angegeben wird. Die bei  $500 \text{ cm}^{-1}$  liegende äußerste Komponente haben wir in wäßriger Lösung und bei Zimmertemperatur nicht mehr erfassen können.

Nicht in Übereinstimmung befinden sich unsere Ergebnisse am *Praseodym* mit den Feststellungen Vickerys<sup>9</sup>, wonach *Praseodym* — und auch *Samarium* — nicht, oder zumindest nur sehr gering aufspalten. Nach unseren Messungen ist die Aufspaltung des *Praseodyms* bei Wahl geeigneter Bedingungen mindestens ebenso groß wie die des *Neodyms*.

Zur weiteren Prüfung unserer Befunde zogen wir noch das *Samarium* in den Kreis unserer Betrachtungen. Dieses ist im sichtbaren Spektralbereich sehr linienreich, aber die Linien sind hier wesentlich schwächer und verwaschener als die von *Praseodym* oder *Neodym*, so daß es sich zum Verfolgen von Aufspaltungseffekten weniger gut eignet. Trotzdem erhielten wir bei allen Versuchen, die wir mit diesem Element anstellten — es wurden 6 Komplexbildner untersucht — deutliche Aufspaltungen (Abb. 8). Die Gesamtaufspaltung der starken  $4013 \text{ \AA}$ -Linie ist beim *Samariumtartrat*komplex von der gleichen Größenordnung wie die der  $4819 \text{ \AA}$ -Linie beim *Praseodymcitrat*- und *-tartrat*-Komplex.

Neben der Aufspaltung findet beim *Samarium*, wie beim *Praseodym* und *Neodym* eine Verlagerung der Liniengruppe nach größeren Wellenlängen statt

<sup>13</sup> F. H. Spedding, H. F. Hamlin u. G. C. Nutting, J. chem. Physics **5**, 191 [1937].

(siehe Abb. 8). Diese Verlagerung ist auch an der Doppellinie im Falle des Neodyms bei 5220 Å deutlich zu sehen.

Ein Maximum der Verlagerung finden wir bei der *o*-Cyclohexandiamin-*N*, *N'*-tetraessigsäure. Dieser Komplexbildner liefert die stärksten bisher bekannten Seltenen Erdenkomplexe. Wir glauben darin auch einen Zusammenhang zwischen Komplexitätskonstante und Linienverschiebung erkennen zu können.

Solche Aussagen sind allerdings immer nur auf eine bestimmte Seltene Erde zu beziehen — und

auch hier nur auf eine festgelegte Linie. Es ist theoretisch auch gar nicht zu erwarten, daß solche Verlagerungen mit denen anderer Linien der gleichen oder einer anderen Seltenen Erde verglichen werden dürfen, da hier grundsätzlich andere Termbeziehungen vorliegen. Aus diesem Grund ist es auch nicht angängig, Aufspaltungseffekte unmittelbar zu vergleichen und darauf eine Theorie für die Stabilität der Elektronenkonfiguration der Seltenen Erden zu gründen<sup>9</sup>.

## Spezifische Wärme, spezifisches Volumen, Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit von Hochpolymeren

### Teil II. Kettenlängenabhängigkeit bei fraktionierten Polystyrolen

VON KURT UEBERREITER UND EVELYN OTTO-LAUPENMÜHLEN

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. **8a**, 664—673 [1953]; eingegangen am 18. Juli 1953)

Es wird die spezifische Wärme  $c_p$  von drei Polystyrolfraktionen über den Einfrierbereich hinweg gemessen. Unterhalb der Einfriertemperatur  $T_g$  konvergieren die Kurven, oberhalb derselben ergibt sich eine Molekulargewichtsabhängigkeit.

Unterhalb  $T_g$  ist  $c_p$  als Summe von Debye- und Planck-Einstein-Funktionen darstellbar, oberhalb nicht; dort gelingt aber die quantitative Beschreibung durch Betrachtung als scheinbares Zweistoffsystem aus End- und Mittelgliedern.

Bei niedrigmolekularen Polystyrolen durchläuft  $c_p$  oberhalb  $T_g$  ein Minimum.

Es wird die Temperaturleitfähigkeit  $a$  gemessen. Bei  $T_g$  haben alle Polystyrole denselben Wert  $a_g$ . Das wird auf den gleichen Torsionsschwingungszustand beim Einfrieren zurückgeführt.

Ein zweiter Abfall von  $a$  tritt im fixiert-flüssigen Zustand auf. Er wird durch den Ausgleich der thermischen Spannung und der Knotenfixierung verursacht.

Die molekulare Fließgrenze der Polystyrole liegt bei 187°C.

Die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  wird aus  $c_p$ ,  $a$  und  $v$  berechnet. Sie hat bei  $T_g$  ein Minimum.

Im Teil I dieser Arbeit<sup>1</sup> wurden Distyrol und ein Polystyrol der Kettenlänge 33 gemessen. Es konnte damals keine quantitative Auswertung vorgenommen werden, da die Meßergebnisse noch nicht ausreichend genau waren. Die Apparaturen wurden deshalb hinsichtlich Temperaturkonstanz und Empfindlichkeit des Galvanometers bedeutend verbessert. Mit dieser verbesserten Apparatur wurden die spezifische Wärme  $c_p$ , das spezifische Volumen  $v$  und die Temperaturleitfähigkeit  $a$  von vier Polystyrolen gemessen und die Auswertung nach einer früher beschriebenen Methode<sup>2</sup> vorgenommen. Zwar sollte die Zahl der untersuchten Polystyrole noch größer sein, die Exaktheit der Messungen erfordert jedoch einen solchen Zeitaufwand,

daß es angemessen erscheint, die bereits vorliegenden Ergebnisse auszuwerten und den Versuch einer Deutung zu unternehmen. Die Ergebnisse rechtfertigen den Versuch, indem sie Anregung zu weiteren Schritten auf diesem Gebiet geben.

### I. Spezifische Wärme

#### A. Meßergebnisse

Mit Hilfe der in <sup>1</sup> und <sup>2</sup> beschriebenen Apparatur wurden drei Polystyrole in einem 200° umfassenden Temperaturintervall gemessen, innerhalb dessen das Einfriergebiet der Polymeren lag. Die Werte der spezifischen Wärme  $c_p$  sind in Tab. I verzeichnet und in Abb. 1 gegen die Temperatur aufgetragen.

<sup>1</sup> K. Ueberreiter u. S. Nens, Kolloid-Z. **123**, 92 [1951].

<sup>2</sup> K. Ueberreiter u. H. J. Orthmann, Z. Naturforschg. **5a**, 101 [1950].