

Die Analysenproben werden mit Mikroliter-Pipetten am Säulenkopf aufgegeben. (Fließmittel: Methanol : Wasser : konz. Salzsäure = 53 : 27 : 20 Vol.-%.) Zur quantitativen Bestimmung wird dem Säuleneluat mit einer Dosierpumpe eine ammoniakalische Lösung von Phthaleinpurpur zugeführt, dessen Komplexe mit den Elementen Magnesium, Calcium, Strontium und Barium photometrisch (Durchflußküvette, 578 nm) erfaßt werden. Beryllium, das die Säule zuerst verläßt, wird indirekt über die Bildung eines Carbonato-Komplexes und die Reaktion der dabei freiwerdenden Protonen mit dem Metallindikator bestimmt. Die Extinktionen des kontinuierlich durch das Photometer laufenden Eluats werden von einem Schreiber aufgezeichnet und die erhaltenen Maxima nach Eichung zur quantitativen Bestimmung der Elemente herangezogen.

[*] Dr. H. Klamburg und Dipl.-Chem. W. Lohr
Lehrstuhl für Analytische Chemie der Universität
355 Marburg, Bahnhofstraße 7

Molekulargewichtsverteilung bei Kunstharzen

Von W. König^[*]

Form, Größe und Größenverteilung der Moleküle bestimmen weitgehend das technologische und anwendungstechnische Verhalten makromolekularer Stoffe. Die typischen Lackkunstharze unterscheiden sich von hochpolymeren Kunststoffen durch ihre Struktur und Moleküldimensionen. Am Aufbau der Kunstharze sind zumeist verschiedene chemische Reaktionen neben- oder nacheinander beteiligt. Dabei entstehen nicht nur Moleküle mit verschiedener Größe, sondern auch mit differenzierter chemischer Struktur. Die Frage der molekularen Verteilung wurde hier mit Hilfe der Gel-Permeationschromatographie studiert.

Unter bestimmten Voraussetzungen liefert die Gel-Chromatographie Elutionskurven, die unmittelbar eine Vorstellung über die charakteristischen Verteilungsmerkmale der Harze geben. Bei Eichung der Chromatographie-Systeme mit geeigneten molekular-einheitlichen Substanzen ermöglichen die aus den Elutionskurven gewonnenen Daten die Aufstellung von molekularen Verteilungskurven.

Untersucht wurden Kolophoniumharze wie Kolophonium selbst, Harzester, modifizierte Phenolharze, Maleinatharze, ferner trocknende und nichttrocknende Alkydharze verschiedenen Aufbaus und schließlich Cyclokautschuke. Die Harze hatten mittlere Molekulargewichte von etwa 1000 bis 3000 und Molekulargewichtsverteilungen zwischen einigen Hundert und einigen Tausend oder einigen Zehntausend.

Bei den veresterten Kolophoniumharzen entspricht — unabhängig von der Art der Modifizierung durch Maleinsäure oder Phenol — ein starkes Maximum der Verteilungskurve immer dem Molekulargewicht des jeweiligen reinen Harzsäure-glycerin- oder -pentaerythrit-esters. An dieses Maximum schließen sich in Richtung höheren Molekulargewichts, je nach Modifizierung, mehr oder weniger hohe und breite Plateaus oder Schultern an. Freie Harzsäuren sind z.T. als gesonderte Maxima im niedermolekularen Bereich zu erkennen.

[*] W. König
Reichhold-Albert-Chemie AG
6202 Wiesbaden-Biebrich, Postfach 9101

Chemische Laser: Physikalisch-chemische und technologische Möglichkeiten

Von K. L. Kompa^[*]

Chemische Laser beruhen auf dem Auftreten von IR-Chemolumineszenz in chemischen Reaktionsprozessen. Bisher bekannte Reaktionen reichen vom Typ der Photodissoziation über bimolekulare Substitutionen bis zu Eliminierungsreak-

tionen. Laser dieser Art haben seit ihrer Entdeckung (1965) Interesse als präzise Sonden zur Untersuchung der Energieverteilung in chemischen Elementarreaktionen und — wenigstens im Prinzip — von äußeren Energiehilfsquellen unabhängige Gaslaser mit teilweise sehr hoher optischer Verstärkung gefunden. Letzterer Aspekt, für den bevorzugt schnelle verzweigte Kettenreaktionen herangezogen werden, wie sie etwa in F₂/H₂-Explosionen auftreten, steht insbesondere in neueren russischen Arbeiten stark im Vordergrund. Wir verfolgten den erstgenannten Aspekt und benutzten den „Pumpschritt“^[1]



zur Untersuchung der Schwingungs- und Rotationsenergieverteilung in den gebildeten Fluorwasserstoff- oder Deuteriumfluorid-Molekülen sowie zum Studium von Energieübertragungsprozessen. Die Fluoratome lassen sich durch Blitzlichtphotolyse anorganischer Fluoride wie der Hexafluoride von Uran, Molybdän oder Wolfram, Xenontetrafluorid, Antimonpentafluorid oder Sauerstoffdifluorid erzeugen. An die benutzten Blitzlichtphotolyse-Anordnungen werden dabei beträchtliche Anforderungen hinsichtlich der Zeitauflösung ($< 1 \mu\text{sec}$) und der Möglichkeit der Vakuum-UV-Photolyse gestellt.

Die Laseremission in diesen Reaktionssystemen erfolgt in $v = 3 \rightarrow 2$, $v = 2 \rightarrow 1$ und $v = 1 \rightarrow 0$ -P-Zweigübergängen von HF oder DF. Die experimentell bestimmbare optische Verstärkung dieser Emissionslinien gestattet es, mit der Patel-Gleichung^[2] die Besetzungen der an der Emission beteiligten Schwingungs-Rotationszustände zu ermitteln. Erschwerend tritt hier jedoch die Konkurrenz sehr schneller strahlungsloser Schwingungsdesaktivierung in Erscheinung. Das Ausmaß dieser Desaktivierung ließ sich mit Experimenten zur zeitlichen Energiespeicherung in den Fluorwasserstoffmolekülen durch kontrolliertes Einschalten des Laser-Resonators (q-switching) zu vorbestimmten Zeitpunkten während oder nach dem Pumpvorgang annähernd festlegen. Daneben dienten Versuche mit einem frequenz-selektiven, monochromatischen Resonator der Untersuchung von Kopplungsphänomenen zwischen den beteiligten molekularen Energiezuständen. In Kenntnis der so ermittelten Parameter sollte es dann möglich sein, korrekte Verstärkungsmessungen durchzuführen und Besetzungen zu bestimmen, die mit detaillierten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten korrelierbar sind.

[*] Dr. K. L. Kompa
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

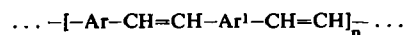
[1] K. L. Kompa, J. H. Parker u. G. C. Pimentel, J. chem. Physics 49, 4257 (1968); K. L. Kompa, P. Gensel u. J. Wanner, Chem. Physics Letters 3, 210 (1969).

[2] C. K. N. Patel, Physic. Rev. 136, A 1187 (1964).

Darstellung und elektrische Eigenschaften von Aromaten, substituierten Aromaten oder Thiophen enthaltenden Polymeren mit konjugierten Polyen-Strukturen

Von G. Koßmehl (Votr.), M. Härtel und G. Manecke^[*]

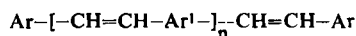
Ausgehend von Bis-Wittig-Salzen und Dialdehyden der Benzol- oder Thiophenreihe wurden in zumeist guten Ausbeuten Polymere der allgemeinen Struktur



mit Ar = *p*-, *m*- oder *o*-Phenylen-, 2-Nitro-, 2,5-Dimethoxy- oder 2,5-Dichlor-*p*-phenylen- und Ar¹ = *p*-Phenylen- oder 2,5-Thienylen-Einheiten dargestellt. Außerdem stellten wir Polymere mit 9,10-Anthrylen-Einheiten her.

Alle Polymeren wurden röntgenographisch auf ihre kristallinen Anteile und außerdem auf ihre elektrische Leitfähigkeit untersucht. Hierbei ergaben sich klare Zusammenhänge zwischen der chemischen Struktur, der Kristallinität und der elektrischen Leitfähigkeit; z. B. leiten Polymere mit *p*-Phenyl-Einheiten den elektrischen Strom weniger gut als die Polymeren, deren *p*-Phenyl- durch 2,5-Thienyl-Einheiten ersetzt sind.

Als Modellsubstanzen wurden Oligomere der allgemeinen Formel



Ar = Phenyl oder 2-Thienyl; Ar¹ = *p*-Phenyl oder 2,5-Thienyl

mit $n = 1, 2, 3$ und 5 synthetisiert und bezüglich ihrer spektralen, röntgenographischen und elektrischen Eigenschaften mit den entsprechenden Polymeren verglichen.

[*] Dr. G. Koßmehl, Dipl.-Chem. M. Härtel und Prof. Dr. G. Manecke
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
1 Berlin 33, Thielallee 63/67

Schnelle Hydridverflüchtigung von Arsen, Antimon, Selen und Tellur aus Spaltproduktgemischen

Von J.-V. Kratz (Vortr.), H. Folger und G. Herrmann^[*]

Mit der Radioindikatormethode wurden systematisch die Bedingungen zur Verflüchtigung von Arsen, Antimon, Selen und Tellur als Hydride aus Spaltproduktlösungen untersucht. Die Hydridabtrennungen verlaufen am schnellsten bei Einwurf von 1.6 g Zinkpulver in 2 ml konzentrierte Salzsäure mit Trägermengen um 10^{-4} mmol. Dabei werden Ausbeuten von 75–90% für alle vier Hydridbildner in einer Sekunde erreicht. Die Dekontaminationsfaktoren für nichtflüchtige Spaltprodukte sind größer als 10^3 . Zur Untersuchung kurzlebiger Spaltprodukte wurde der Versuchsablauf voll automatisiert und mit dem schnellen Rohrpostsystem am Triga-Reaktor verbunden^[1]. Das Hydridgemisch wird an flüssigen oder festen Adsorptionsmitteln getrennt; Arsen- und Antimonfraktion können bereits zwei Sekunden nach Bestrahlungsende gezählt werden, Selen- und Tellurfraktion nach fünf Sekunden.

Durch Neutronenmessungen wurden neue verzögerte Neutronenstrahler in der Selen- und Tellurfraktion nachgewiesen^[2]: Aus Selenabtrennungen nach schrittweise vergrößerter Wartezeit nach Bestrahlungsende konnten aus den Anfangsaktivitäten der Bromtöchter die Halbwertszeiten von ^{87}Se und ^{88}Se zu 5.9 ± 0.2 s bzw. 1.7 ± 0.5 s ermittelt werden. Beide Isotope sind selbst schwache Neutronenstrahler mit Neutronenausbeuten von 0.35 ± 0.12 bzw. 0.32 ± 0.16 Neutronen/ 10^4 Spaltungen. Direkte und indirekte Neutronenmessungen an der Tellurfraktion ergeben für ^{136}Te und ^{137}Te Halbwertszeiten von 20 ± 1 s bzw. 3.5 ± 0.5 s und Neutronenausbeuten von ≈ 1.2 bzw. ≈ 0.7 n/ 10^4 Spaltungen.

Die schnellen Trennungen gestatteten es erstmals, γ -Spektren von kurzlebigen Isotopen der Hydridbildner aufzunehmen. Mit Ge(Li)-Halbleiterdetektoren konnten bisher neben bekannten Linien von $^{132-133}\text{Sb}$, $^{81-84}\text{Se}$, $^{131-134}\text{Te}$ und deren Folgeprodukten γ -Linien von $^{11-13}\text{s-}^{134}\text{Sb}$, $^{33.7-85}\text{s-}^{85}\text{Se}$, $^{16.7-86}\text{s-}^{86}\text{Se}$, $^{16.6-135}\text{s-}^{135}\text{Te}$, $^{20.9-136}\text{s-}^{136}\text{Te}$ und $^{3.5-137}\text{s-}^{137}\text{Te}$ zugeordnet werden. Halbwertszeiten und Massenzuordnung werden in einigen Fällen durch die Nachbildung bekannter Linien der Folgeprodukte gestützt, z. B. 1565 keV (^{86}Br) mit ≈ 16.1 s, 1313 und 1321 keV (^{136}J) mit ≈ 21.6 s.

[*] Dipl.-Chem. J.-V. Kratz, Dipl.-Chem. H. Folger und Prof. Dr. G. Herrmann
Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität
65 Mainz, Friedrich-v.-Pfeiffer-Weg 14

[1] H. Folger, J.-V. Kratz u. G. Herrmann, Radiochem. radioanalyt. Letters 1, Nr. 3, 185 (1969).

[2] H.-D. Schüssler, H. Ahrens, H. Folger, H. Franz, W. Grimm, G. Herrmann, J.-V. Kratz u. K.-L. Kratz, 2nd Symp. Physics and Chemistry of Fission, I. A. E. A. Wien, Beitrag SM-122/22, Juli 1969.

Schnelle Abtrennung von Spalthalogenen durch Rückstoß-Reaktion mit Methan

Von K.-L. Kratz (Vortr.) und G. Herrmann^[*]

Die rückstoßinduzierte Bildung flüchtiger Methylhalogenide bei Abbremsung der Spaltprodukte in Methan wurde zur Abtrennung der Halogene in der Gasphase benutzt. Die als nichtflüchtige Aerosole vorliegenden übrigen Spaltprodukte können elektrostatisch oder durch Membranfilter quantitativ zurückgehalten werden.

Zur Bestimmung kurzlebiger Jod- und Brom-Isotope wurde der Versuchsablauf voll automatisiert. Polyäthylen-Kapseln, die ein Uran-Target und CH_4 als Bremsgas enthalten, werden mit einem schnellen Rohrpostsystem am Mainzer Triga-Reaktor nach Pulsbestrahlung mit Druckluft zur Trennvorrichtung geschossen. Durch zwei Hohlnadeln wird das Spaltprodukt-Gas-Gemisch mit N_2 oder CH_4 als Trägergas aus der Bestrahlungskapsel herausgespült (Strömungsgeschwindigkeit ca. 27 l/min) und zur chemischen Abtrennung durch mehrere hintereinandergeschaltete Adsorptionsgefäße gepreßt, die anschließend zu den Meßpositionen transportiert werden. Im günstigsten Fall vergehen 0.5 s bis zum Meßbeginn; d. h. es lassen sich Isotope mit Halbwertszeiten bis zu 0.2 s bestimmen.

Um die Selektivität der Abtrennung zu testen, wurden durch Vergleich von Halbleiterspektren ungetrennter und getrennter Proben die Anteile an Se, Sb und Te, die ähnlich den Halogenen mit CH_4 oder H_2 flüchtige Verbindungen bilden und den Aerosolfilter passieren können, zu maximal 1–3% bestimmt.

Um die Halogene möglichst frei von Edelgasen und deren Folgeprodukten zu erhalten, die zum Teil selbst Neutronenstrahler sind, werden neutrale Adsorbentien wie Sterchamol und Silicagel mit einigen Gewichtsprozent AgNO_3 , AgCl , KJ , KBrO_3 oder stark basischen Aminen verwendet.

Zur weiteren Trennung der Halogene werden Jod- und Brom-Fälle mit verschiedenen Adsorbentien gefüllt und die unterschiedlichen Siedepunkte von Methyljodid (42.3°C) und -bromid (4.5°C) ausgenutzt. Im ersten, mit Sterchamol/ AgNO_3 gefüllten und auf 80°C aufgeheizten Adsorptionsgefäß wird die Jodverbindung zurückgehalten, das leichter flüchtige Methylbromid befindet sich bevorzugt in der mit Silicagel/ AgCl beschickten zweiten Falle.

Durch gleichzeitige Messung der Neutronen-Abfallkurven wurden die Halbwertszeiten und die Beiträge zu den einzelnen Perioden der Isotope $^{87-91}\text{Br}$ und $^{137-141}\text{J}$ bestimmt.

[*] Dipl.-Chem. K.-L. Kratz und Prof. Dr. G. Herrmann
Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität
65 Mainz, Friedrich-v.-Pfeiffer-Weg 14

Alkylierungen mit tertiären Oxonium-Salzen

Von R. Kreher (Vortr.), H. Hennige, G. Vogt und A. Bauer^[*]

Die von H. Meerwein^[1,2] in die präparative organische Chemie eingeführten Trialkyloxonium-tetrafluoroborate zeigen trotz ihrer großen chemischen Reaktivität eine erstaunlich hohe Selektivität.

3-Aryl-isoindolin-1-one werden von Trialkyloxonium-tetrafluoroboraten am Sauerstoff der cyclischen Säureamidgruppierung zu den 1-Alkoxy-3-aryl-isoindoleninium-tetrafluoroboraten alkyliert. Durch Deprotonierung entstehen daraus 1-Alkoxy-3-aryl-isoindolenine, die als Tautomere der bislang unbekannten 1-Alkoxy-3-aryl-isoindole Aufmerksamkeit verdienen.