

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

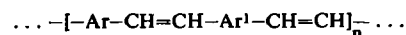
[1] K. L. Kompa, J. H. Parker u. G. C. Pimentel, J. chem. Physics 49, 4257 (1968); K. L. Kompa, P. Gensel u. J. Wanner, Chem. Physics Letters 3, 210 (1969).

[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.