

1. Die Fragmentierungsprodukte von Polyvinylchlorid sind überwiegend aromatische Kohlenwasserstoffe: Benzol, Toluol, Äthylbenzol, die Xylole, Styrol, C₃-Alkyl- und Alkylbenzole, Azulen, Indan und Inden mit ihren Methylderivaten, Naphthalin und seine Methyl-derivate, Biphenyl, Fluoren und höhere Kohlenwasserstoffe.

2. Bei Polyvinylidenchlorid herrschen Chlorkohlenwasserstoffe vor, daneben Chlorolefine: Mono-, Di- und Trichlorverbindungen von C₄- und C₅-Mono- und Diolefinen, Mono-, Di- und Trichlorbenzol, Di- und Trichlorverbindungen von Toluol, Styrol, Inden sowie Polychlorphenylacetylene.

3. Das Copolymerisat aus Vinylchlorid und Vinylidenchlorid liefert neben den Hauptkomponenten der Homopolymerisate Chlorverbindungen, die im Chlorierungsgrad zwischen den Fragmenten beider Homopolymerisate stehen: Chlortoluol, Mono- und Dichlornaphthalin, Chlorbiphenyl.

4. Aus Polystyrol entstehen neben den Homologen des Benzols Diphenyläthan und -propan, sowie rund 20 Verbindungen mit der Zusammensetzung C₁₆H₁₆ = dimeres Styrol. Jedoch sind nicht die „echten“ Dimeren, die 1,3-Diphenylbutene, die Hauptkomponenten, sondern das 1-Benzyl-2-methyl-3,4-benzocyclobuten, das wahrscheinlich durch Cyclisierung aus den „echten“ Dimeren entsteht.

5. Polypropylen nimmt in dieser Untersuchung eine Sonderstellung ein, da hier sterische Effekte eine Rolle spielen. So kann man durch Pyrolyse sehr gut zwischen Polypropylenen verschiedener Taktizität unterscheiden. Dies ist möglich aufgrund der Trennung der bei der Pyrolyse entstehenden diastereoisomeren Olefine.

[*] Dr. D. Noffz
Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG
Untersuchungslaboratorium
67 Ludwigshafen

[1] Weitere Beispiele s. D. Noffz u. W. Pfab, Z. analyt. Chem. 228, 188 (1967).

Polymerisationsreaktionen an Adsorptionsschichten von Feststoffen

Von K. Nollen (Vortr.) und K. Hamann[*]

Die Haftfestigkeit von Polymeren an pulverförmigen Feststoffen, z.B. Pigmenten oder Füllstoffen, ist für einige technologische Eigenschaften gefüllter oder pigmentierter Kunststoffe und Anstrichmittel von größerer Bedeutung. Die Haftfestigkeit der Makromoleküle ließe sich grundsätzlich erhöhen, wenn der Feststoff über reaktionsfähige Gruppen seiner Oberfläche als Comonomeres oder als Initiator in das Makromolekül eingebaut werden könnte, denn dann wäre die Bindung zwischen Feststoffoberfläche und Makromolekül chemischer Natur und demgemäß sehr fest. Im allgemeinen besitzen Füllstoffe und anorganische Pigmente keine solchen Eigenschaften. Rüstet man diese Stoffe aber mit festhaftenden reaktionsfähigen Adsorptionsschichten aus, so werden sie manchen Polyreaktionen zugänglich.

Derartige Adsorptionsschichten bilden sich z.B. auf anorganischen oxidischen Pigmenten durch die Adsorption von niedermolekularen polaren Verbindungen wie organischen Säuren oder Aminen. Zwar sind die unmittelbar an der Oberfläche adsorbierten Moleküle im allgemeinen nicht chemisch an die Feststoffoberfläche gebunden, sie haften aber verhältnismäßig fest. Bei entsprechendem Aufbau lassen sich diese Adsorptionsschichten zur Initiierung oder als „Comonomeres“ verwenden, wobei das entstehende Polymere fest mit der Pigmentoberfläche verbunden wird. So kann beispielsweise Na-Hydrogenoxalat auf manchen Titandioxidpigmenten die Polyaddition von Epoxiden initiieren, und Silicate wirken auf den verschiedensten Pulvern als Initiator für die anionische Copolymerisation von Phthalsäureanhydrid und Glykolkarbonat zu Polyester. Besteht die Adsorptionsschicht aus polymerisationsfähigen Säuren wie Acryl- oder Methacrylsäure, so lassen sich Vinylverbindungen mit diesen Adsorptionsschichten radikalisch polymerisieren.

Organische pulverförmige Feststoffe wie organische Pigmente können im allgemeinen nicht mit festhaftenden Adsorptionsschichten versehen werden. Hier lassen sich aber in das Pigment initiierte oder polymerisationsfähige Gruppen einbauen, so daß die Polyreaktionen direkt an der Oberfläche dieser Stoffe möglich werden. So gelingt es beispielsweise, mit den Carboxylat- und Sulfonatgruppen von salzartigen Azopigmenten die Copolymerisation von Phthalsäureanhydrid und Glykolkarbonat zu initiieren. Da der Initiator bei diesen Reaktionen in das entstehende Makromolekül eingebaut wird, haftet das Polymere sehr fest auf der Pigmentoberfläche.

[*] Dr. K. Nollen und Prof. Dr. K. Hamann
Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e.V.
7 Stuttgart N, Wiederholdstraße 10/1

Die Extraktion von Makromengen Plutonium mit Tributylphosphat in Anwesenheit von Uran [1]

Von W. Ochsenfeld[*]

Bei der Aufarbeitung bestrahlter Brennelemente mit hohem Plutoniumgehalt, wie die der schnellen Brutreaktoren, interessiert bei der Extraktion und Trennung das Verhalten von Makrokonzentrationen Plutonium neben Uran. Die ermittelten Verteilungsdaten des Plutoniums und des Urans zwischen 20 % Tributylphosphat in n-Dodecan und salpetersauren wäßrigen Lösungen zeigen eine gegenseitige Beeinflussung der Extraktion der beiden Elemente.

An einem möglichen Fließschema zur Aufarbeitung eines 10 % PuO₂ + 90 % UO₂ enthaltenden Brennstoffes wird die Trennung des Plutoniums von Uran erörtert.

Die Reduktion von Pu(IV) zu Pu(III) mit U(IV) und die Instabilität des Pu(III) und U(IV) bei den hohen Plutoniumkonzentrationen erschweren die Trennung. Das entstehende Pu(III) wird bekanntlich durch Salpetersäure und deren Reaktionsprodukte sowie auch durch Luft zu Pu(IV) oxidiert. Im Gegenstrom konnten die Plutonium-Verluste im Uranprodukt durch 8- bis 10-fachen stöchiometrischen Überschuß an U(IV) in mit 0,2 M Hydraziniumnitrat stabilisierter wäßriger Lösung bei Säurekonzentrationen unter 2,5 N und geeigneten Flußverhältnissen auf < 0,2 % herabgesetzt werden. Die Uranfreiheit des Plutonium-Produktes ist nicht unbedingt anzustreben, da es ohnehin zu einem PuO₂/UO₂-Mischoxid verarbeitet wird.

[*] Dr. W. Ochsenfeld
Gesellschaft für Kernforschung mbH
75 Karlsruhe

[1] Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation zwischen der Europäischen Atomgemeinschaft und der Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe, auf dem Gebiet der schnellen Reaktoren durchgeführt.

Über Metall-Carbonyl- π -Komplexe von Dihydropyridinderivaten

Von K. Öfele[*]

N-Methyl-dihydropyridine reagieren mit Cr(CO)₆ oder (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ unter Bildung roter, sublimierbarer N-Methyl-dihydropyridin-chrom(0)-tricarbonyle. In diesen im Gegensatz zu den freien Dihydropyridinen bemerkenswert stabilen Komplexen ist der heterocyclische Ring offensichtlich über zwei C=C-Doppelbindungen und das freie Elektronenpaar des Stickstoffs an das Metall gebunden. Es handelt sich damit um die ersten Komplexe mit einer Vinylamin-Gruppe als Chelatliganden.

Bisher konnten nur von 1,2-Dihydropyridinderivaten Chromtricarbonyl-Komplexe erhalten werden; aus N-Methyl-1,4-dihydropyridinen und Cr(CO)₆ oder (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ entstehen unter Umlagerung ebenfalls N-Methyl-1,2-dihydropyridin-Komplexe. Von 1,4,4-Trimethyl-1,4-dihydropyridin,