

Die nachgewiesenen Elemente erlauben Rückschlüsse auf das Herstellungsverfahren und auf die Zusatzstoffe. Die gefundenen Mengen bilden ein Kriterium für die Eignung eines Kunststoffes für spezielle Zwecke.

[\*] Dr. H. Sorantin  
Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie,  
Reaktorzentrum Seibersdorf  
A-1080 Wien VIII, Lenaugasse 10 (Österreich)

[1] E. Wogroly u. H. Sorantin, Allg. prakt. Chem. (Wien) 20, 49, 79 (1969).

### Das Verhalten von Neptunium und Plutonium in verschiedenen Oxidationsstufen am Kationenaustauscher

Von S. Specht (Vortr.), G. Höhle und H.-J. Born<sup>[\*]</sup>

Plutonium kann in mineralsauren Lösungen gleichzeitig in vier Oxidationsstufen vorliegen:  $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{PuO}_2^{2+}$  und in ganz geringer Gleichgewichtskonzentration als  $\text{PuO}_2^+$ . Das Verhältnis der Wertigkeitsstufen zueinander kann sich durch Disproportionierung und Radiolyse ändern; in Lösungen mit  $\text{pH} \geq 1.5$  tritt zum Teil kolloidales  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  auf. Ähnlich, wenn auch weniger stark ausgeprägt, verhält sich Neptunium; auch hier sind die Oxidationsstufen  $\text{Np}^{4+}$ ,  $\text{NpO}_2^+$  und  $\text{NpO}_2^{2+}$  leicht erhältlich.

Auf der Suche nach einer möglichst einfachen Methode, Mikrokonzentrationen  $\text{Pu}^{\text{III}}$ ,  $\text{Pu}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Pu}^{\text{VI}}$  und den kolloidalen Anteil sowie  $\text{Np}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Np}^{\text{V}}$  und  $\text{Np}^{\text{VI}}$  zu trennen und zu identifizieren, wurde das Verhalten dieser Spezies am Kationenaustauscher AG 50 WX 8 und HCl als Elutionsmittel untersucht. Grundlage dazu waren Arbeiten von Diamond, Street und Seaborg.

Die verwendete Anordnung bestand aus eigens entwickelten Chromatographiesäulen<sup>[1]</sup>, die mit Schlauchpumpen betrieben wurden, und schlauchförmigen Plastikszintillatoren<sup>[2]</sup>, mit denen die  $\alpha$ -Aktivität kontinuierlich in den Lösungen gemessen wurde. Auf diese Weise konnten die Elutionskurven automatisch aufgezeichnet werden.

Es wurden die Verteilungskoeffizienten und die Trennfaktoren der einzelnen Ionen und die HETP-Werte der Säulen in Abhängigkeit von der Säurekonzentration bestimmt. Wir fanden, daß sich die Ionen mit verschiedenwertigem Plutonium am besten im Bereich 1–3 N HCl trennen und an Hand der Bandenlage eindeutig identifizieren lassen. Im Bereich um 6 N HCl dagegen lassen sich  $\text{Pu}^{\text{III}}$  und  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  überhaupt nicht und im Bereich bis 12 N HCl nur schlecht trennen. Kolloidales Plutonium erscheint stets nach dem ersten Freien Säulenvolumen als relativ scharfe Bande.

Im Falle des Neptunioms liegen die Trennbedingungen noch günstiger. So ließen sich die Oxidationsstufen aus einer synthetischen Mischung mit 1 N HCl in der Reihenfolge  $\text{Np}^{\text{V}}$ ,  $\text{Np}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Np}^{\text{IV}}$  mit Trennfaktoren von ca. 3 bzw. 5 eluieren. Die Trennfaktoren werden mit abnehmender Säurestärke größer. Lediglich im Bereich 4–5 N HCl lassen sich  $\text{Np}^{\text{IV}}$  und  $\text{Np}^{\text{VI}}$  nicht trennen, da sie dort gleiches Elutionsverhalten zeigen.

Die HETP-Werte der verwendeten Ionenaustauschsäulen werden mit steigender Säurekonzentration erheblich größer, was wiederum Trennungen im Bereich verdünnter Säuren empfehlenswert macht.

[\*] Dipl.-Chem. S. Specht, Dr. G. Höhle und  
Prof. Dr. H.-J. Born  
Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule  
München  
8046 Garching bei München

[1] S. Specht, Kerntechn., Isotopentechn. u. -chem., im Druck.

[2] S. Specht, G. Höhle und W. Weinländer, Z. analyt. Chem. 244, 161 (1969).

### Anlagerung gemischter Epoxide im Hochdruckbereich

Von E. Staude<sup>[\*]</sup>

Wir untersuchten die Addition von Äthylenoxid-Propylenoxid-Gemischen an  $\beta$ -Phenoxyäthanol (Monophenylmonoäthylenglykol) unter Verwendung von Natriumphenolat als Katalysator bei Drücken bis 1000 atm. Die vier möglichen konkurrierenden Reaktionsschritte wurden als Einzelreaktionen kinetisch untersucht. In Substanz verläuft die basische Epoxidaddition nach einer Mehrzentrenreaktion. Wenn das Reaktionsprodukt eine gleichartige Endgruppe trägt wie der Startalkohol, ist die Reaktionsgeschwindigkeit ab einem Epoxid-Alkohol-Verhältnis  $> 1$  nur von der Konzentration des Katalysators abhängig. Hingegen geht die OH-Komponente in das Zeitgesetz mit ein, wenn aus einem primären Alkohol mit entsprechendem Epoxid ein sekundärer Alkohol und umgekehrt gebildet wird.

Das bedeutet, daß es nicht möglich ist, die zur Beschreibung einer Copolyreaktion gebräuchlichen dimensionslosen Reaktivitätsparameter zu berechnen. Der Einbau der Monomeren in das Produkt läßt sich jedoch über die relativen Geschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Monomer-Ausgangszusammensetzung ermitteln. Für die Bruttoumsätze beider Monomere werden geschlossene Ausdrücke angegeben. Da aus apparativen Gegebenheiten die Konstanten der Einzelreaktionen des Äthylenoxids bei hohen Drücken nicht ermittelt werden können, läßt sich der Druckeinfluß auf diese Reaktionen über das Zeitgesetz bestimmen, das für die Bruttoumsätze bei gemischten Reaktionen aufgestellt wurde. Eine Drucksteigerung führt zu einem verstärkten Äthylenoxidumsatz. Das hohe negative Aktivierungsvolumen schließt einen ionischen Reaktionsablauf aus.

[\*] Dr. E. Staude  
Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule  
8 München 2, Arcisstraße 21

### Untersuchung des Phasenverhaltens von Äthylen-Polyäthylen-Gemischen (unter den Bedingungen der technischen Hochdruckpolyäthylensynthese)

Von R. Steiner (Vortr.) und K. Horlé<sup>[\*]</sup>

Das Auftreten einer Phasentrennung ist für die Reaktionsführung der technischen Äthylen-Hochdruckpolymerisation von erheblicher Bedeutung, weil durch die Entmischung in eine Monomer- und eine Polymerphase sowohl die Kinetik der Reaktion beeinflusst werden kann als auch Ablagerungen von Polymerfilmen an den Innenwänden der Reaktoren auftreten können.

Daher wurde das Phasenverhalten von Äthylen-Polyäthylen-Gemischen im Bereich von 1200–2000 atm und 180–240 °C mit einer optischen Methode<sup>[1]</sup> untersucht, und zwar während der Polymerisation, um Meßfehler infolge verzögerter Auflösung des Polymerisats zu vermeiden<sup>[2]</sup>. Das Prinzip dieser Methode besteht darin, daß beim Durchstrahlen des Reaktionsgemisches im Zweiphasengebiet die Intensität des Lichtes durch Streuung sehr stark abgeschwächt wird und demzufolge bei einer Entmischung ein Umschlag von Hell zu Dunkel erfolgt. Zu dieser Untersuchung wurde ein spezieller Mikrorührkessel konstruiert, der mit zwei gegenüberliegenden drucktragenden Saphirfenstern von 3 mm Durchmesser ausgerüstet ist. Dieser Rührkesselreaktor kann kontinuierlich betrieben werden und ist einerseits mit einem Kompressionssystem und andererseits mit Produktabscheidern und Analysengeräten verbunden.

Da die Polymerkonzentration des Reaktionsgemisches nicht vorgegeben werden kann, sondern sich als Funktion von Druck, Temperatur und Initiatorkonzentration einstellt, wurde der Umsatz durch Auswägen des aufgefangenen Polymerisats ermittelt oder — falls die Reaktionszeit zu einer solchen Bestimmung nicht ausreicht — mit reaktionskinetischen Gleichungen berechnet<sup>[3]</sup>.

Die Meßergebnisse zeigen, daß eine Mischungslücke auftritt, die bis in den technisch interessanten Bereich oberhalb 1500 atm hineinragt. Die Entmischungskurven haben bei konstanter Temperatur einen oberen kritischen Entmischungspunkt, oberhalb dessen Polyäthylen und Äthylen in allen Verhältnissen mischbar sind. Dieser kritische Entmischungspunkt verschiebt sich mit zunehmender Temperatur zu niedrigeren Drucken und höheren Polymerkonzentrationen. Jedoch sind dieser Verschiebung Grenzen gesetzt, weil sich Polyäthylen und Äthylen bei zu hoher Temperatur zersetzen, während das Polymere bei zu niedriger Temperatur kristallisiert. Eine Abhängigkeit der Entmischungskurven vom mittleren Molekulargewicht konnte im untersuchten Bereich nicht nachgewiesen werden.

[\*] Doz. Dr. R. Steiner und Dipl.-Ing. K. Horlé  
Institut für Chemische Technologie  
der Technischen Hochschule  
61 Darmstadt, Hochschulstraße

[1] G. Schneider, Z. physik. Chem. N.F. 37, 333 (1963); R. Steiner u. E. Schadow, *ibid.* 63, 297 (1969).

[2] P. Ehrlich, J. Polymer Sci. 73, 131 (1963).

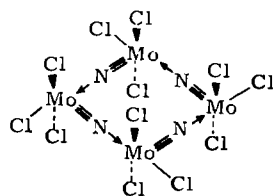
[3] R. Steiner u. J. W. Thies, Chemiker-Ztg.-Chem. Apparatur 92, 665 (1968).

### Die Kristallstruktur von Molybdäntrichlorid, $\text{MoNCl}_3$

Von J. Strähle<sup>[\*]</sup>

Molybdäntrichlorid kristallisiert triklin (Raumgruppe P1) mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle und den Gitterkonstanten:  $a = 9.14$ ,  $b = 7.67$ ,  $c = 8.15$  Å,  $\alpha = 108.8^\circ$ ,  $\beta = 99.3^\circ$  und  $\gamma = 108.6^\circ$ . Die Kristallstruktur wurde mit Hilfe dreidimensionaler Patterson- und Fouriersynthesen abgeleitet und nach der Methode der kleinsten Quadrate bis zu einem R-Wert von 5.8 % verfeinert (1600 Reflexe,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung).

In der Kristallstruktur liegen  $\text{MoNCl}_3$ -Moleküle vor, die allerdings über Stickstoffbrücken zu Tetrameren stark assoziiert sind. Die Tetrameren ihrerseits sind über Chlorbrücken lose verknüpft und bilden gewellte Schichten parallel zu (010). Jedes Mo-Atom ist derart von vier Cl- und zwei N-Atomen umgeben, daß ein stark deformiertes Oktaeder entsteht. Durch die streng genommen symmetriellosen Einzelmoleküle verläuft eine Pseudospiegelebene, auf der ein Cl-, sowie das Mo- und das N-Atom liegen. Die vier Moleküle der Elementarzelle sind so zur tetrameren Einheit assoziiert, daß näherungsweise die Punktsymmetrie  $4/m$  erreicht wird (Pseudospiegelebene  $m$  parallel zu  $(03\bar{1})$ ). Die Mo-Atome bilden nahezu ein Quadrat, auf dessen Kanten die N-Atome angeordnet sind.



Atomkoordinaten von  $\text{MoNCl}_3$ .

Atom	x	y	z
Mo (1)	0.2257	0.5164	0.5555
Mo (2)	0.3640	0.3624	0.1337
Cl (1)	0.1179	0.1755	0.4546
Cl (2)	0.0619	0.5840	0.7349
Cl (3)	0.2996	0.8110	0.5188
Cl (4)	0.3393	0.0484	0.1021
Cl (5)	0.1345	0.2741	-0.0788
Cl (6)	0.4909	0.6928	0.1490
N (1)	0.3900	0.5649	0.7082
N (2)	0.3070	0.4320	0.3210

Winkel:  $\text{Mo(1)-N(1)-Mo(2')} = 167.3^\circ$ ,  $\text{Mo(2)-N(2)-Mo(1)} = 178.1^\circ$ .

Mo-N-Abstände:  $\text{Mo(1)-N(1)} = 1.64$  Å,  $\text{N(1)-Mo(2')} = 2.20$  Å,  $\text{Mo(2)-N(2)} = 1.67$  Å,  $\text{N(2)-Mo(1)} = 2.14$  Å.

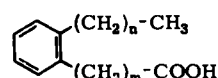
Diese Daten sprechen für das abgebildete Bindungsschema in der tetrameren Einheit.

[\*] Dr. J. Strähle  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
75 Karlsruhe, Englerstraße 11

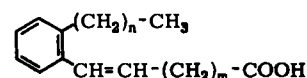
### Metallkatalysierte Aromatisierung ungesättigter $\text{C}_{18}$ -Carbonsäuren

Von H. J. Strauß (Vortr.), W. R. Eckert und J. D. von Mikusch<sup>[\*]</sup>

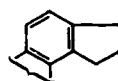
Beim Erhitzen ungesättigter Fettsäuren mit Edelmetallkatalysatoren werden aromatische Fettsäuren gebildet, wie am Beispiel der Methylester von Leinölfettsäuren, Holzölfettsäuren, Linolsäure, Öl- und Elaidinsäure gezeigt wird. Die aufgrund der Nichtbildung eines Harnstoffaddukts isolierten aromatischen Fettsäuren bestehen im wesentlichen aus den 11 Isomeren (1) mit  $n = 0-10$ ; daneben werden die Isomeren (2) und (3) beobachtet.



(1),  $n + m = 10$



(2),  $n + m = 8$



(3),  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$

$\text{R}^1 = \text{CH}_3$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5$   
 $\text{R}^2 = (\text{CH}_2)_7\text{COOH}$  oder  $(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$

Der zeitliche Verlauf der Reaktion wurde an den Methylestern der Leinölfettsäuren sowie der Ölsäure mit Pd/C als Katalysator bei  $270^\circ\text{C}$  untersucht. Zunächst treten sehr rasch *cis-trans*-Isomerisierungen sowie Verschiebungen von Doppelbindungen ein, wie durch IR- und UV-Spektroskopie sowie Oxidation der ungesättigten geradkettigen Carbonsäuren nachgewiesen wird. Bei der Aromatisierung selbst wird der freiwerdende Wasserstoff durch die ungesättigten  $\text{C}_{18}$ -Carbonsäuren aufgenommen. Aus den mehrfach ungesättigten Säuren entstehen zunächst aromatische Fettsäuren und Octadecensäuren; außerdem treten aromatische Carbonsäuren der Struktur (2) auf. Die Monoencarbonsäuren disproportionieren bei  $270^\circ\text{C}$  anschließend ebenfalls zu aromatischen Fettsäuren und Stearinsäure. Wird die Aromatisierung bei  $180^\circ\text{C}$  durchgeführt, so werden die Monoensäuren als stabile Endprodukte erhalten.

[\*] Dr. H. J. Strauß, Dr. W. R. Eckert und Dr. J. D. von Mikusch  
Unilever Forschungslaboratorium Hamburg  
2 Hamburg 50, Behringstraße 154

### Amide durch Claisen-Umlagerung von Keten-O,N-acetalen; Stereochemie

Von W. Sucrow (Vortr.) und B. Girgensohn<sup>[\*]</sup>

Kürzlich haben wir die von Eschenmoser<sup>[1]</sup> untersuchte Umlagerung der Allyl-keten-O,N-acetale bei der Synthese des Santolinatriens<sup>[2]</sup> auf Methylketen-O,N-acetal übertragen. Dabei entsteht überwiegend eines der beiden Epimeren von (1),  $\text{R} = (\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{CH}$ .

Mit 2-Buten-1-ol als Modell ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) läßt sich zeigen, daß die Umlagerung stereoselektiv abläuft; *trans*-Butenol gibt überwiegend (ca. 85 %) *erythro*-(1), *cis*-Butenol überwiegend