

Das Poly- ϵ -caprolactam wurde mit Lösungsmitteln steigender Lösekraft, u. a. konz. Ameisensäure zwischen 20 und 90°C, extraktiv in Fraktionen zerlegt. Aus den Massenanteilen und den viskosimetrisch bestimmten Molekulargewichten wurde die Polymerisationsgrad-Verteilung ermittelt. Der Zahlendurchschnitt sowie der Gewichtsdurchschnitt des Gesamtpräparates betragen für das Molekulargewicht $\bar{M}_n = 14\,800$ bzw. $\bar{M}_w = 24\,600$. Die Uneinheitlichkeit $U = (\bar{M}_w/\bar{M}_n) - 1$ beträgt 0.66.

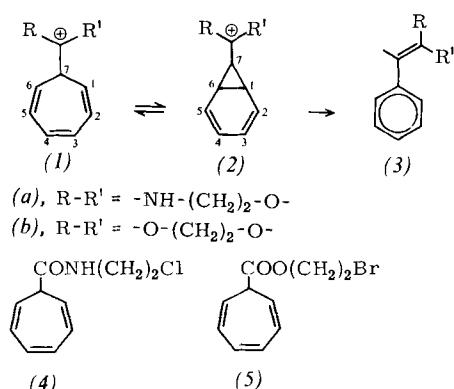
Aus der statistischen Analyse lässt sich eine Dreikomponenten-Mischverteilung ableiten. Sie erklärt sich aus der Herstellung des Polymeren (Polymerisation, Granulierung, Heißwasser-Extraktion, Trocknung). Über 98 Gew.-% entfallen hierbei auf das außerordentlich eng verteilte Linear-PA 6. Vorgelagert ist ein kleiner Oligomeranteil (<1%). Den Schwanz bildet ein wiederum kleiner hochmolekularer Anteil aus schwach vernetztem Material (<1%). Die aus der Verteilung errechneten mittleren Eigenschaften wie z. B. die Viskositätszahl ($[\eta] = 104 \text{ cm}^3/\text{g}$) stimmen quantitativ mit den Messungen am Ausgangsmaterial überein.

Durch schnelle Trübungstitration nach der dynamischen Volumimpulsmethode wird die durch Lösefraktionierung gefundene enge PA-6-Verteilung bestätigt.

Eigenschaften und Reaktionen stabiler 7-Cycloheptatrienyl-carbonium-Ionen

Von Jörg Daub (Vortr.) und Werner Betz^[*]

Kationen, die durch Heteroatome stabilisiert sind, ermöglichen eine genauere Untersuchung des Ablaufs der bekannten Umlagerung von intermediär gebildeten 7-Cycloheptatrienylcarbonium-Ionen (1) in Styrol-Derivate (3).



Für (1a), dargestellt aus (4) mit Silbertetrafluoroborat, lässt sich ¹H-NMR-spektroskopisch (Temperaturabhängigkeit, chemische Verschiebung) ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der Cycloheptatrien- und der Norcaradienstruktur nachweisen. Oberhalb 100°C isomerisiert (1a) unter Ringverengung zum Benzol-Derivat. Bei Raumtemperatur entsteht aus (5) und Silbertetrafluoroborat sofort das Benzol-Derivat.

Diese Ergebnisse stimmen überein mit theoretischen Be trachtungen, nach denen die positive Ladung in (1b) als stärkerer Elektronenacceptor die Norcaradienstruktur besser stabilisiert und gleichzeitig die Bindung zwischen C-7 und C-1 oder C-7 und C-6 schwächt.

[*] Dr. J. Daub und Dipl.-Chem. W. Betz
 Institut für Organische Chemie der Universität
 7 Stuttgart 1, Azenbergstraße 14/16

Die Ladungsverteilung in der Kette 132 bei der Spaltung von Uran-235 und Uran-233 mit thermischen Neutronen

Von H. O. Denschlag (Vortr.), R. Naumann und H. Folger^[*]

Die fraktionalen unabhängigen und kumulierten Spaltausbeuten der drei hauptsächlichen Kettenglieder der Masse 132 – Zinn, Antimon und Tellur – wurden bei der Spaltung von U-235 und U-233 durch thermische Neutronen gemessen. Dazu wurden die betreffenden Elemente als Hydride schnell voneinander getrennt. Folgende Ausbeutewerte (in Prozent) wurden bei der Spaltung von U-235 [U-233] gefunden:

Sn-132:	13.7 ± 0.8	$[2.5 \pm 0.5]$	(kumuliert)
Sb-132:	48.7 ± 1.0	$[27.1 \pm 3.0]$	(unabhängig)
Te-132:	37.6 ± 1.5	$[64.4 \pm 4.0]$	(unabhängig)

Daraus ergeben sich für die beiden Spaltungsreaktionen folgende Z_p -Werte:

$$51.28^{+0.10}_{-0.30} [51.75^{+0.10}_{-0.15}]$$

Die Abweichung der wahrscheinlichsten Kernladung in der Kette 132 von dem Wert, der unter Annahme einer gegenüber dem Verbundkern unveränderten Ladungsdichte errechnet wird, resultiert mit $\Delta Z = -0.37^{+0.10}_{-0.30}$ für

die Spaltung von U-235 bzw. $\Delta Z = -0.34^{+0.10}_{-0.15}$ für die Spaltung von U-233. Es wurden keine lokalen Effekte der abgeschlossenen Schalen mit 50 Protonen und 82 Neutronen im ¹³²Sn⁸² auf die Ladungsverteilung beobachtet.

[*] Dr. H. O. Denschlag, Dr. R. Naumann [**] und
 Dipl.-Chem. H. Folger
 Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität
 65 Mainz, Friedrich-von-Pfeiffer-Weg 14

[**] Beurlaubt vom Institut für Anorganische Chemie, Universität Trondheim-NTH (Norwegen), Stipendiat des Royal Norwegian Council for Scientific and Industrial Research.

Gel-Adsorptions-Chromatographie

Von Helmut Determann (Vortr.) und Klaus Lampert^[*]

Die Retardierung gelöster (meist niedermolekularer) Stoffe durch Wechselwirkung mit der Gelmatrix wurde ursprünglich als Störung einer regelrechten gelchromatographischen Trennung angesehen. Mittlerweile konnte von verschiedenen Seiten gezeigt werden, daß – außerhalb des Gelfiltrations-Schemas – sehr effektive Trennungen unter Ausnutzung dieser selektiven Retardierung möglich sind. Die Effekte könnten auf van der Waals-Kräften, Wasserstoffbrücken und hydrophoben Wechselwirkungen beruhen, deren Einflüsse sich naturgemäß überlappen. Durch Variation der Testsubstanzen, Gelmaterialien, Lösungsmittel sowie Temperaturen lassen sich jedoch vor allem die Beiträge von Wasserstoffbrücken und hydrophoben Wechselwirkungen einigermaßen getrennt betrachten. Für aktuelle Beispiele kann man – bei Kenntnis der Regeln der Gel-Adsorptions-Chromatographie – nun Bedingungen angeben, die einen optimalen Trenneffekt ermöglichen.

[*] Prof. Dr. H. Determann
 Institut für Organische Chemie der Universität
 6 Frankfurt (Main), Robert-Mayer-Straße 9-11
 Dr. K. Lampert
 Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG
 67 Ludwigshafen