

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
71. Jahrgang · Nr. 12 · Seite 393–416 · 21. Juni 1959
FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Chemische Wirkungen ionisierender Strahlen

2. Kernstrahlen-Chemie der Kohlenwasserstoffe*)

Von Privatdozent Dr. ARNIM HENGLEIN**)

Radiation Research Laboratories, Mellon Institute, Pittsburgh, Pa., USA

Ionisierende Strahlen erzeugen in Kohlenwasserstoffen zahlreiche Verbindungen niedrigen und höheren Molekulargewichtes. Freie Radikale, Ionen und freie Elektronen treten als kurzlebige, reaktionsfähige Zwischenprodukte der Radiolyse auf; ihre Reaktionen werden beschrieben. Strahlen-Reaktionen in Kohlenwasserstoffen haben technisches Interesse wegen der Verwendung dieser Stoffe als Schmiermittel, Kühlmittel und Moderator in kerntechnischen Anlagen. In der präparativen Chemie kann die ionisierende Strahlung das UV-Licht zur Auslösung von Kettenreaktionen ersetzen; ferner sind einstufige Reaktionen möglich, die sich durch Licht nicht auslösen lassen, z. B. Oxydation oder Sulfinierung von Kohlenwasserstoffen bei Zimmertemperatur.

Einleitung

Im ersten Teil dieses Aufsatzes wurden die Grundlagen der Kernstrahlen-Chemie und die chemischen Wirkungen energiereicher Strahlen in wässrigen Lösungen behandelt¹⁾. Während diese sich heute qualitativ und quantitativ deuten lassen, ist die Kernstrahlen-Chemie organischer Verbindungen weniger eingehend erforscht. Kohlenwasserstoffe sind als einfachste organische Verbindungen für die Grundlagenforschung auf diesem Gebiet besonders geeignet. Zusammenfassende Berichte gaben Collinson und Swallow²⁾ und Burton³⁾. Neben der Grundlagenforschung wurden in den letzten Jahren auch zahlreiche Untersuchungen über Strahlen-Reaktionen in Kohlenwasserstoffen durchgeführt, die für die präparative und technische Chemie von Interesse sind.

Für die Deutung der Primärprozesse strahlenchemischer Reaktionen sind die Vorgänge, die sich in Massenspektrometern bei der Bildung von Ionen durch Elektronenstoß abspielen, von Bedeutung^{4–7)}. Vor kurzem sind viele Reaktionen gefunden worden, welche Ionen mit neutralen Kohlenwasserstoff-Molekülen im Massenspektrometer eingehen. „Ion-Molekül“-Reaktionen geben einen eindrucksvollen Einblick in eine neue Chemie, in der selbst die „trägen“ aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit Geschwindigkeitskonstanten reagieren, die denen der schnellsten bisher bekannten chemischen Reaktionen nahekommen oder sie sogar übertreffen. Neue Entwicklungen auf diesem Gebiet sind zu erwarten, insbesondere wenn es gelingt, Massenspektrometer bei höheren Drucken (einige Torr) in der Ionenquelle zu betreiben.

*) Nach Vorlesungen an der Universität Köln und vor der Arbeitsgruppe für Radiochemie in Mainz, 1956–1958.
**) Visiting Fellow aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Köln.

¹⁾ A. Henglein, diese Ztschr. 71, 15 [1959].

²⁾ E. Collinson u. A. J. Swallow, Chem. Reviews 56, 471 [1956].

³⁾ M. Burton in Actions chimiques et biologiques des radiations, herausgegeben von M. Haissinsky, Ser. 3, Masson et Cie., Paris, 1958.

⁴⁾ H. M. Rosenstock, M. B. Wallenstein, A. L. Wahrhaftig u. H. Eyring, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 38, 667 [1952].

⁵⁾ M. Pahl, Z. Naturforsch. 9b, 188 [1954].

⁶⁾ R. Vialard u. M. Magat, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 228, 1118 [1949].

⁷⁾ A. Henglein, Z. Naturforsch. 7a, 297 [1952].

Massenspektrometrische Untersuchung der Primär-Prozesse

Abbildung 1 zeigt die Wirkungsweise der Ionenquelle eines Massenspektrometers in vereinfachter Darstellung: Die Ionisationskammer IK wird von der Ausgangs-Elektrode AE und der Stoß-Elektrode SE begrenzt. Der Heizfaden H emittiert Elektronen, die durch die Spannung V_1 zwischen H und AE beschleunigt werden. Sie passieren durch zwei gegenüber liegende Blenden in AE den Ionisationsraum, um schließlich auf den Auffänger A zu treffen. Ein kleiner Teil der Elektronen stößt mit Molekülen des zu

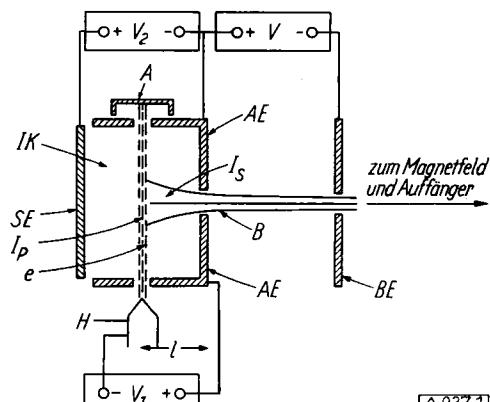


Abb. 1. Ionenquelle eines Massenspektrometers in schematischer Darstellung

ionisierenden Gases zusammen, das in der Ionenquelle mit einem Druck von 10^{-8} bis 10^{-6} mmHg vorhanden ist. Es entstehen primäre Ionen I_p . Eine Spannung V_2 von wenigen Volt zwischen den Elektroden AE und SE erzeugt ein schwaches elektrisches Feld in der Ionisationskammer, das die gebildeten Ionen aus der Kammer zieht. Nach Passieren der Blende B in AE werden sie durch die hohe Spannung V (2000 V) beschleunigt. Hinter der Elektrode BE gelangen sie in ein Magnetfeld H, in dem sie je nach ihrer Masse M Kreisbahnen verschiedener Radien

$$r = \frac{\sqrt{M \cdot V}}{H \cdot e} \quad (1)$$

beschreiben. Die Stärke der so getrennten Ionenströme wird schließlich hinter dem Magnetfeld gemessen.

Reaktionen der primären Ionen mit Gasmolekülen können längs ihres gesamten Weges im Massenspektrometer eintreten. Für die Kernstrahlen-Chemie sind die Reaktionen von Interesse, welche die langsamsten Ionen vor ihrer Beschleunigung durch V in der

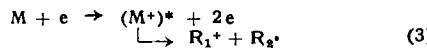
Ionisationskammer eingehen. Durch diese Reaktionen entstehen sekundäre Ionen I_s , die anschließend ebenfalls durch V beschleunigt werden und deshalb Kreisbahnen bestimmter Radien (Gl. 1) im Magnetfeld beschreiben. Ion-Molekül-Reaktionen im Raum zwischen AE und BE führen zu Produkten, die nicht an definierten Stellen im Massenspektrum registriert werden; denn sie durchlaufen einen verschiedenen großen Teil der Beschleunigungsspannung V, weshalb sie im Magnetfeld unterschiedliche Ablenkung erfahren und nur zum allgemeinen Untergrund im Massenspektrum beitragen. Schließlich werden im Massenspektrum noch Reaktionen registriert, welche die energiereichen Ionen im feldfreien Raum hinter der Beschleunigungs-Elektrode BE mit Gasmolekülen eingehen. Diese Prozesse führen jedoch nicht zum Aufbau neuer chemischer Verbindungen durch Austausch von Atomen zwischen den Reaktionspartnern, sondern zur Übertragung von Elektronen und zum Aufbrechen von Bindungen in den Reaktionspartnern⁸⁾.

Massenspektren der primären Ionen

Die Spannung V_1 bestimmt wesentlich den Ablauf der Stoßprozesse in der Ionisationskammer. Solange V_1 kleiner als die Ionisierungsspannung J des Gases ist, werden keine Ionen gebildet. Bei $V_1 = J$ beginnt die Bildung des Molekül-Ions M^+

$$M + e \rightarrow 2e + M^+ \quad (2)$$

Oberhalb dieser Spannung gibt es Werte von V_1 , bei denen Ionen kleinerer Masse auftreten (Auftritts-Potentiale). Denn nun werden angeregte Molekül-Ionen gebildet, die kurzlebig sind und dissoziieren:



Hat das stoßende Elektron eine Energie von etwa 20 eV, so werden in Kohlenwasserstoffen praktisch alle Bruchstück-Ionen gebildet, die durch Aufbrechen einer oder mehrerer Bindungen denkbar sind. Diese Ionen treten im Massenspektrum mit verschiedenen relativen Häufigkeiten auf, die nach dem Franck-Condon-Prinzip von den Übergangs-Wahrscheinlichkeiten zwischen dem Grundzustand der Moleköl und den Anregungs-Zuständen des Moleköl-Ions abhängen⁹⁾. Die Massenspektren werden meist bei einer Beschleunigungsspannung der Elektronen von 70 bis 100 V aufgenommen. Da der größte Teil der Ionisationsakte in den Bahnen energiereicher Teilchen durch Sekundär-Elektronen, deren Energie kleiner als 100 eV ist, zu stehen kommt¹⁾, geben die üblichen Massenspektren einen ungefähren Einblick in die Bildung geladener Teilchen bei kernstrahlen-chemischen Primärprozessen. Dies gilt insbesondere für Reaktionen in der Gasphase. In kondensierten Systemen beeinflußt die starke Wechselwirkung zwischen den Molekülen ihr Massenspektrum mehr oder weniger; im allgemeinen ist hier mit größerer relativer Häufigkeit des Moleköl-Ions zu rechnen als in der Gasphase¹⁰⁾. Ein großer Teil der absorbierten Strahlenergie wird nicht zur Ionisation, sondern zur Anregung und Dissoziation von Molekülen in neutrale Bruchstücke verbraucht¹⁾, worüber die Massenspektren keine Auskunft geben können.

Ion-Molekül-Reaktionen

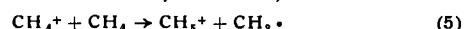
Die einfachste Reaktion ist die Übertragung eines H-Atoms zwischen den Reaktionspartnern nach dem Schema:

$$XH^+ + YH \rightarrow XH_2^+ + Y \quad (4)$$

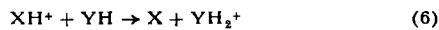
(XH^+ : primäres Ion; YH : neutrales Moleköl; XH_2^+ : sekundäres Ion). Im allgemeinen sind Ionen der aliphatischen Kohlenwasserstoffe, die eine gerade Anzahl von H-Atomen besitzen, weniger stabil als Ionen ungerader H-Atomzahl¹¹⁾. Erstere besitzen eine ungerade Anzahl von Elektronen und ihre Reaktionen sind deshalb vergleichbar mit den Reaktionen der Halogenatome, die ja H-Atome

⁸⁾ J. Mattauch u. H. Lichtblau, Physik. Z. 40, 16 [1939]; A. Henglein, Z. Naturforsch. 7a, 165 [1952]; C. E. Melton u. H. M. Rosenstock, J. chem. Physics 26, 568 [1957].
⁹⁾ Vgl. L. Jenckel u. E. Dörenberg in Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie, Teil 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

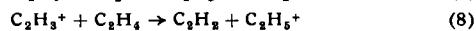
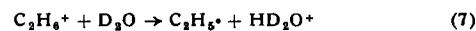
begierig aufnehmen. Das einfach positiv geladene Moleköl-Ion der Kohlenwasserstoffe hat immer eine ungerade Elektronenzahl; tatsächlich sind für solche Ionen oft Prozesse nach Gl. 4 beobachtet worden, z. B.¹¹⁻¹⁶⁾:



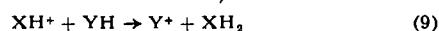
In manchen Fällen ist die Protonen-Affinität von YH sehr groß oder X besonders stabil. Dann wird ein Proton vom primären Ion zum Moleköl übertragen:



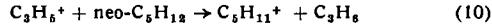
Beispiele hierfür sind^{13, 17)}:



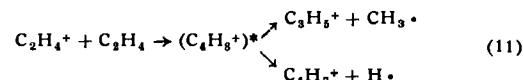
Schließlich sind Hydridion-Übertragungen beobachtet worden nach dem Schema¹⁸⁾:



zum Beispiel:



Ion-Moleköl-Reaktionen, die sich im Massenspektrometer beobachten lassen, sind exotherm. Das Ion bildet mit dem Moleköl einen angeregten Zwischenzustand. Bevor dieser dissoziert, fluktuiert die Anregungs-Energie zwischen den verschiedenen Bindungen im Komplex, so daß die Dissoziations-Produkte nicht mit den ursprünglichen Reaktions-Partnern identisch sein müssen. Deshalb kann es bei solchen Ion-Moleköl-Reaktionen zum Aufbau von C-C-Bindungen kommen¹⁵⁾:



Durch Messung der Stärke i_s und i_p der Ströme der sekundären und primären Ionen läßt sich der Wirkungs-Querschnitt der Ion-Moleköl-Reaktionen ermitteln:

$$Q = \frac{i_s}{i_p} \cdot \frac{1}{c \cdot l} \quad (12)$$

(c: Konzentration des Gases in der Ionenquelle in Molekülen/cm³). l, die Länge des Wegs der Ionen in der Ionisationskammer (Abb. 1), beträgt einige mm. Da die freie Weglänge bei Gasdrucken von 10^{-3} mmHg ca. 10 cm beträgt, stößt nur ein kleiner Teil der primären Ionen mit Gasmolekülen in der Ionisationskammer zusammen ($i_s \ll i_p$). Der Wirkungs-Querschnitt ist unabhängig von der Temperatur in der Ionisationskammer, was darauf hinweist, daß Ion-Moleköl-Reaktionen ohne Aktivierungs-Energie ablaufen. Primäre Ionen, die längs des Weges I reagieren, werden durch die Spannung V_2 (Abb. 1) auf kinetische Energien von einigen Zehntel bis zu mehreren eV beschleunigt. Mit steigender Geschwindigkeit der primären Ionen nimmt Q ab. Der Wirkungsquerschnitt für Ionen thermischer Energie, der für die Kernstrahlen-Chemie von Interesse ist, läßt sich aus der Abhängigkeit zwischen Q und der Ziehspannung V_2 ermitteln^{15, 19, 20)}. Die Q-Werte liegen zwischen 10^{-15} und mehreren 10^{-14} cm²/Moleköl entsprechend Geschwindigkeitskonstanten von 10^{-9} cm³/Moleköl·sec. Diese sehr großen Geschwindigkeitskonstanten zeigen, daß praktisch jeder Stoß zur Reaktion führt.

Das bedeutet, daß Ion-Moleköl-Reaktionen auch bei der Einwirkung energiereicher Strahlung auf Kohlenwasser-

¹⁰⁾ S. Gordon u. M. Burton, Discuss. Faraday Soc. 12, 88 [1952].
¹¹⁾ V. L. Tal'roze u. A. K. Lyubimova, Doklady Akad. Nauk. U.S.S.R. 86, 909 [1952].

¹²⁾ D. P. Stevenson u. D. O. Schissler, J. chem. Physics 23, 1353 [1955].
¹³⁾ D. O. Schissler u. D. P. Stevenson, ebenda 24, 926 [1956].

¹⁴⁾ C. D. Wagner, P. A. Wadsworth u. D. P. Stevenson, ebenda 28, 517 [1958].

¹⁵⁾ F. H. Field, J. L. Franklin u. F. W. Lampe, J. Amer. chem. Soc. 79, 2419 [1957].

¹⁶⁾ F. H. Field, J. L. Franklin u. F. W. Lampe, ebenda 79, 2665 [1957].
¹⁷⁾ F. W. Lampe, F. H. Field u. J. L. Franklin, ebenda 79, 6132 [1957].

¹⁸⁾ F. H. Field u. F. W. Lampe, ebenda 80, 5587 [1958].

¹⁹⁾ D. P. Stevenson u. D. O. Schissler, J. chem. Physics 29, 282 [1958].

²⁰⁾ G. Gioumousis u. D. P. Stevenson, ebenda 29, 294 [1958].

stoffe möglich sind. Bei Ionisations-Prozessen in kondensierten Stoffen ist – im Gegensatz zu den massenspektroskopischen Versuchen – mit einer raschen Neutralisation der primären Ionen zu rechnen, da sich das herausgeschlagene Elektron nicht weit von dem Ion entfernen kann. Die Zeit von 10^{-13} sec, die für die Neutralisation eines Ionenaufes angenommen wird¹⁾, erlaubt den Partnern des Ionenaufes keine chemische Reaktion, für die eine Aktivierungs-Energie erforderlich ist. In Bezug auf seine Reaktion mit einem neutralen Molekül hat ein Ion in einem flüssigen Kohlenwasserstoff eine Lebensdauer von

$$\tau = \frac{1}{k \cdot c} \quad (13)$$

(k : Geschwindigkeitskonstante der Ionenreaktion; c : Konz. des Kohlenwasserstoffs). Mit $k = 10^{-9}$ und $c = 10^{22}$ Moleküle/cm³ wird $\tau = 10^{-13}$ sec, d. h. Ion-Molekül-Reaktionen treten mit der Neutralisation von Ionenaufen in Konkurrenz.

Schließlich sei erwähnt, daß Eyring, Hirschfelder und Taylor²¹⁾ bereits 1936 Ion-Molekül-Reaktionen theoretisch behandelt haben. Die massenspektrometrischen Untersuchungen gestatten eine Überprüfung dieser Theorie. Danach rotieren das primäre Ion und das neutrale Molekül in einem aktivierte Zwischenzustand. Die Anziehung zwischen beiden kommt zustande, indem das als Punktladung gedachte Ion die Moleköl polarisiert. Den Wirkungsquerschnitt bestimmt der Abstand, bei dem die Zentrifugalkraft jener Anziehungskraft gleich ist:

$$Q = 2 \pi \frac{e}{v} \left(\frac{\alpha}{\mu} \right)^{1/2} \quad (14)$$

(e : Ladung des Ions; v : relative Geschwindigkeit; α : Polarisierung des Moleköl; μ : reduzierte Masse des Systems). Die theoretischen Wirkungsquerschnitte stimmen mit den experimentellen annähernd überein; kleine Abweichungen sind darauf zurückzuführen, daß Ionen nicht als strukturlose Punktladungen behandelt werden können²⁰⁾.

Reaktions-Produkte der Radiolyse reiner Kohlenwasserstoffe

Gesättigte aliphatische Verbindungen

Reaktive Zwischenprodukte, die in den Bahnen ionisierender Teilchen im Verlauf von Ionisations- und Anregungsakten gebildet werden, stabilisieren sich in reinen Kohlenwasserstoffen durch Reaktionen untereinander oder mit dem Kohlenwasserstoff selbst. Die Produkte sind Gase, wie H_2 und CH_4 , ungesättigte Verbindungen, und Stoffe höheren Molekulargewichts, die durch Kombination freier Radikale bzw. durch Ion-Molekül-Reaktionen entstehen. Zur Analyse bestrahlter Kohlenwasserstoffe ist die Gaschromatographie besonders geeignet; Reaktionsprodukte, die mit einer Häufigkeit von nur 10^{-6} im Reaktionsgemisch vorliegen, lassen sich so noch nachweisen. Abbildung 2 zeigt ein Gaschromatogramm von bestrahltem n-Hexan.

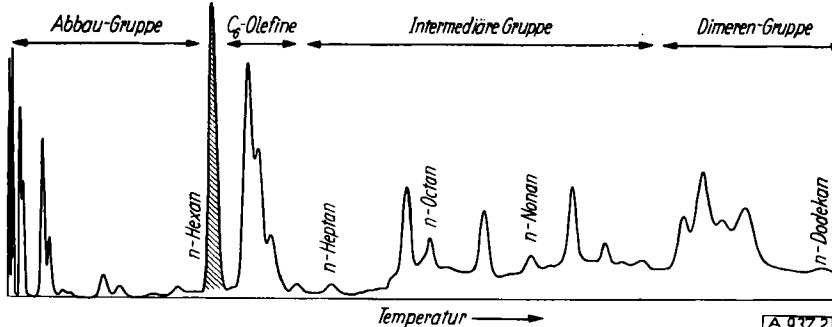


Abb. 2. Gaschromatogramm bestrahlten n-Hexans nach R. H. Schuler. Strahlung: 2 MeV-Elektronen; Dosis: 2·10¹⁰ rad. Bei dieser Bestrahlung wurde ca. 1 % des n-Hexans umgesetzt. Das nicht umgesetzte n-Hexan ist durch einmalige Gaschromatographie bereits weitgehend abgetrennt worden

²¹⁾ H. Eyring, J. O. Hirschfelder u. H. S. Taylor, ebenda 4, 479 [1936].

Nach Dewhurst²²⁾ führt die Radiolyse dieser Verbindung durch 800 keV-Elektronen zu folgenden Produkten:

Produkt	G-Wert [Moleküle/100 eV]
H_2	5,0
CH_4	0,15
C ₂ -Serie	0,6 $C_2H_4: 0,3$
"Abbau-Gruppe"	$C_2H_6: 0,3$
	$C_3H_8: 0,13$
C ₃ -Serie	0,55 $C_3H_6: 0,42$
C ₄ -Serie	0,53
C ₅ -Serie	0,20
C ₆ -Olefine	1,2
"Intermediäre Gruppe"	C_7-C_{11}
"Dimeren-Gruppe"	$C_{12}-Serie$
	1,5
	2,0

Reaktionsprodukte mit größeren Molekulargewichten als denen der Dimeren sind bei der Bestrahlung flüssigen Butans beobachtet worden²³⁾. Aus den oben angegebenen G-Werten ist zu erkennen, daß C—H-Bindungen in gesättigten Kohlenwasserstoffen offenbar leichter durch ionisierende Strahlen gespalten werden als C—C-Bindungen, obgleich letztere im allgemeinen kleinere Bindungsenergien haben.

Die H_2 -Ausbeute ist unabhängig von der Kettenlänge der n-Alkane²⁴⁾, die Methan-Ausbeute sinkt dagegen mit steigender Kettenlänge (geringere Zahl von Methyl-Gruppen)^{24), 25)}. Mit steigender Verzweigung der Alkane nimmt

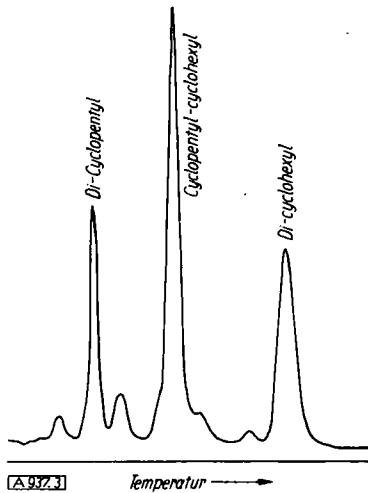


Abb. 3
Dimeren-Gruppe im Gaschromatogramm einer bestrahlten Mischung aus Cyclopentan und Cyclohexan (50:50) nach G. A. Muccini u. R. H. Schuler

die H_2 -Ausbeute ab, und es wird mehr Methan entwickelt^{3), 26)}. Hauptanteil der gebildeten Olefine sind im Falle der Alkane²⁴⁾ trans-Vinylen-Verbindungen, während Vinyl- und Vinyliden-Gruppen häufiger bei verzweigten Kohlenwasserstoffen erzeugt werden²⁶⁾.

Besonderes Interesse verdient die Bildung dimerer Produkte, die in verzweigten Kohlenwasserstoffen mit geringerer Ausbeute entstehen als in den linearen²⁶⁾. Abbildung 3 zeigt das Gaschromatogramm einer bestrahlten Mischung aus Cyclohexan und Cyclopentan. Neben den Homo-Dimeren wird hier auch Cyclohexyl-cyclopentyl gebildet. Die strahlenchemische Bildung gemischter Dimerer erscheint für die Herstellung schwer zugänglicher aliphatischer

²²⁾ H. A. Dewhurst, J. physic. Chem. 62, 15 [1958].

²³⁾ V. J. Keenan, R. M. Lincoln, R. L. Rogers u. H. Burwasser, J. Amer. chem. Soc. 79, 5125 [1957].

²⁴⁾ H. A. Dewhurst, J. physic. Chem. 61, 1466 [1957].

²⁵⁾ Vgl. C. S. Schoepfle u. C. H. Fellows, Ind. Engng. Chem. 23,

1396 [1931].

²⁶⁾ H. A. Dewhurst, J. Amer. chem. Soc. 80, 5607 [1958].

scher Ringsysteme aussichtsreich. Die Polymeren-Bildung durch Bestrahlung ist mit der Synthese der Dimeren jedoch nicht beendet: in Methan entstehen durch Strahlung zunächst Äthan und Wasserstoff; bei hohen Dosen erscheint schließlich ein flüssiges Produkt²⁷⁾. Alkane mit 10 bis 23 C-Atomen werden durch Strahlung vernetzt^{28, 29)} und schließlich unschmelzbar. Diese Strahlenreaktionen sind für Schmieröle gefährlich, die ionisierender Strahlung ausgesetzt sind (s. unten).

Die C-C-Bindungen des Cyclohexan-Ringes sind gegen ionisierende Strahlung stabiler als die der n-Alkane^{30, 31)}. Haupt-Zersetzungprodukte sind hier Wasserstoff, Di-cyclohexyl, ungesättigte Verbindungen und Methyl-cyclopentan.

Bei hohen Temperaturen werden Kohlenwasserstoffe durch eine Kettenreaktion zersetzt³²⁾. Ionisierende Strahlung erhöht die Geschwindigkeit des Kettenstarts. Die Reaktionsprodukte sind praktisch identisch mit den Produkten der thermischen Cracking. Kettenlängen von mehreren 1000 wurden bei der strahlenchemischen Cracking in der Gasphase beobachtet³³⁾.

Ungesättigte aliphatische Verbindungen

Die Ausbeute an Gasen ist hier kleiner als bei den Alkanen, und man beobachtet eine verstärkte Polymerenbildung. So wird Wasserstoff aus Cyclohexen mit G = 1,2, polymere Stoffe mit G = 12,4 gebildet. Die Polymeren entstehen offenbar durch eine Kettenreaktion, welche die Doppelbindung ermöglicht. Doppelbindungen in ungesättigten Verbindungen werden – in Übereinstimmung mit deren Massenspektren – kaum gespalten.

Beim Acetylen, Äthylen und Isobutylen ist jene Kettenreaktion besonders ausgeprägt. Acetylen wird mit G = 71,9 zersetzt, wobei Cupren und Benzol (G = 5,1) entstehen³⁴⁾. Äthylen läßt sich bei Drucken oberhalb 20 atm und Temperaturen über 100 °C in ein Hochpolymeres umwandeln³⁵⁾, in Kohlenwasserstoff-Lösungen führt die strahlen-induzierte Polymerisation zu flüssigen oder wachsartigen Polymeren niedriger Molekulargewichte. Isobutylen polymerisiert bei -80 °C unter Einwirkung von γ -Strahlen wahrscheinlich nach einem ionischen Mechanismus³⁶⁾. Die Vernetzung langkettiger Kohlenwasserstoffe verläuft bei Gegenwart von Doppelbindungen rascher. Dabei sind endständige Doppelbindungen besonders wirksam; trans-Verbindungen scheinen ein wenig schneller vernetzt zu werden als cis-Verbindungen³⁸). Cis-trans-Isomerisation unter der Einwirkung ionisierender Strahlen ist ebenfalls beobachtet worden^{38, 37)}.

Cyclo-octatetraen zählt zu den gegen ionisierende Strahlung stabilsten Kohlenwasserstoffen^{38, 39)}, wogegen seine thermische Beständigkeit nicht groß ist. Allgemein gilt die Regel, daß organische Stoffe mit einem großen Gehalt an Mehrfach-Bindungen gegen ionisierende Strahlen besonders stabil sind.

- ²⁷⁾ R. E. Honig u. C. W. Sheppard, J. physic. Chem. 50, 119 [1946]; S. C. Lind u. D. C. Bardwell, J. Amer. chem. Soc. 48, 2335 [1926].
- ²⁸⁾ A. Charlesby, Radiation Research 2, 96 [1955].
- ²⁹⁾ A. I. Snow u. H. C. Moyer, J. chem. Physics 27, 1222 [1957].
- ³⁰⁾ H. A. Dewhurst, J. Chem. physics 24, 1254 [1956].
- ³¹⁾ A. C. Nixon u. R. E. Thorpe, ebenda 28, 1004 [1958].
- ³²⁾ F. O. Rice u. K. F. Herzfeld, J. Amer. chem. Soc. 56, 284 [1943].
- ³³⁾ P. J. Lucchesi, B. L. Tarmy, R. B. Long, D. L. Baeder u. J. P. Longwell, Ind. Engng. Chem. 50, 879 [1958].
- ³⁴⁾ L. M. Dorfmuller u. F. J. Shipko, J. Amer. chem. Soc. 77, 4723 [1955].
- ³⁵⁾ J. G. Lewis, J. J. Martin u. L. C. Anderson, Chem. Engng. Progr. 50, 249 [1954].
- ³⁶⁾ W. H. T. Davison, S. H. Pinney u. R. Worrall, Chem. and Ind. 38, 1274 [1957].
- ³⁷⁾ M. A. Golub, J. Amer. chem. Soc. 80, 1794 [1958]; 81, 54 [1959].
- ³⁸⁾ A. Henglein, K. Heine, W. Hoffmeister, W. Schnabel, Ch. Schneider u. H. Url, Internationale Konferenz zur friedlichen Anwendung der Atomenergie, 1958, P 962.
- ³⁹⁾ S. Shida, H. Yamazaki u. S. Arai, J. chem. Physics 29, 245 [1958].

Aromatische Verbindungen

Die Beständigkeit aromatischer Verbindungen gegen ionisierende Strahlung ist auf die Stabilisierung der primären Produkte (Ionenpaare, angeregte Moleküle) zurückzuführen. In aromatischen Systemen ist die Elektronen-anregungs-Energie nicht auf bestimmte Bindungen konzentriert, sondern weitgehend über das System der konjugierten Doppelbindungen verteilt. Durch rasche Übertragung dieser Energie auf benachbarte aromatische Moleküle und innere Umwandlung in Oszillations- und Rotations-Energie wird die absorbierte Strahlung schließlich weitgehend auf alle Moleküle des absorbierenden Stoffes verteilt und letzten Endes in Wärme umgewandelt. Wie bei den ungesättigten Aliphaten bilden sich mehr Polymere als Gase. In flüssigem Benzol werden H₂ und C₂H₂ mit G = 0,055 gebildet⁴⁰⁾, G (Polymer) beträgt 0,75⁴¹⁾. Da Wasserstoff bei der Radiolyse des Benzols mit kleinerer Ausbeute entsteht als das Polymere (Molgewicht maximal 530), muß letzteres teilweise nicht-aromatischen Charakter haben. Tatsächlich ist sein H:C-Verhältnis etwas größer als 1⁴¹). Wird Benzol unter gleichzeitiger Abtrennung der Reaktions-Produkte bestrahlt, so lassen sich Vorstufen des Polymeren abfangen: Phenyl-cyclohexadien, Phenyl-cyclohexen, Diphenyl und C₁₂-Verbindungen, in denen beide Ringe nicht aromatisch sind; ferner hydrierte Terphenyle und höher-molekulare Produkte⁴²⁾.

In der Reaktor-Technik sind organische Stoffe häufig der Einwirkung ionisierender Strahlung ausgesetzt, besonders in Leistungsreaktoren. Die Verwendung von Ölen und Fetten zur Schmierung beweglicher Teile, die intensiver γ - und Neutronenstrahlung ausgesetzt sind, läßt sich kaum vermeiden. Normale Schmieröle halten 5-10⁸ bis 10⁹ rad aus, normale Schmierfette versagen bereits bei viel geringeren Dosen. Öle verharzen durch Vernetzung (vgl. oben). In Fetten ist das Gelierungsmittel am empfindlichsten gegen Strahlung. Durch seine Zersetzung wird die kolloidale Struktur des Fettes zerstört. Die Folge ist ein Weichwerden, dem meist Verharzung durch Vernetzung des im Fett enthaltenen Öles folgt. Zahlreiche Untersuchungen beschäftigen sich mit der Verbesserung von Schmiermitteln durch Einführung der strahlen-resistenteren Aromaten. Alkyaromatische Verbindungen, wie Alkyl-di-phenyl-äther und Alkyl-diphenyle sind aussichtsreiche Schmieröle bis wenigstens 10¹⁰ rad. In Schmierfetten führt der Ersatz der Stearate durch Terephthalsäure-Derivate und Ersatz der Öle durch Alkyl-Naphthaline zu erhöhter Strahlenresistenz (bis 5-10⁹ rad)^{43, 44)}. Die durch Strahlung induzierte Oxydation von Schmiermitteln läßt sich durch schwefel- oder selen-haltige Zusätze herabsetzen^{44, 45)}.

Die Strahlen-Stabilität aromatischer Kohlenwasserstoffe ist ferner für die Entwicklung organischer Moderatoren und Wärme-Überträger von Interesse. Viele organische Verbindungen haben einen geringeren Dampfdruck als Wasser, so daß eine höhere Betriebstemperatur des Reaktors möglich wird, sie rufen weniger Korrosionen hervor und werden durch den Neutronenbeschluß auch nicht radioaktiv, während im Wasser die kurzelebige Aktivität des ¹⁶N auftritt. Gemische aus Di- und Terphenylen scheinen am besten geeignet^{46, 47)}. Durch Bestrahlung verlieren sie ein wenig

- ⁴⁰⁾ W. N. Patrick u. M. Burton, J. physic. Chem. 58, 424 [1954].
- ⁴¹⁾ W. N. Patrick u. M. Burton, J. Amer. chem. Soc. 76, 2626 [1954].
- ⁴²⁾ S. Gordon, A. R. Van Dyken u. T. F. Doumani, J. physic. Chem. 62, 20 [1958].
- ⁴³⁾ B. W. Hotten u. J. G. Carroll, Ind. Engng. Chem. 50, 217 [1958].
- ⁴⁴⁾ R. O. Bolt, J. G. Carroll, R. Harrington u. R. C. Giberson, Internationale Konferenz zur friedlichen Anwendung der Atomenergie, Genf, 1958, P 2384.
- ⁴⁵⁾ R. O. Bolt u. J. G. Carroll, Ind. Engng. Chem. 50, 221 [1958].
- ⁴⁶⁾ R. O. Bolt u. J. G. Carroll, Proc. Int. Conf. Genf 1955, United Nations 7, 546 [1956].
- ⁴⁷⁾ E. L. Colichman u. R. H. J. Gercke, Nucleonics 14, No. 7, 50 [1956]; E. L. Colichman u. R. Fisch, Nucleonics 15, No. 2, 72 [1957].

Wasserstoff und bilden höhere Polyphenyle; einige Stoffe, z. B. Schwefel, verzögern die Polymeren-Bildung. Die höheren Polyphenyle haben eine größere Strahlen-Resistenz als die niedrigen, so daß ihre Bildung nicht allzu störend ist. Als Nebenreaktion werden in kleinem Umfang Ringe aufgebrochen und wenig resistente Produkte gebildet. Polyphenyle dürfen bis 450 °C und bis zu einem integralen Neutronenfluß von $10^{19}/\text{cm}^2$ (langsame Neutronen plus zugehörige schnelle Neutronen und γ -Quanten) verwendbar sein. Unter praktischen Bedingungen wäre zur Erzielung einer hohen Lebensdauer des Moderators eine ständige Reinigung nötig, doch muß dafür ja auch in wassermoderierten Reaktoren gesorgt werden.

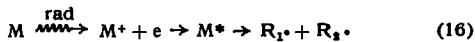
Reaktions-Mechanismen

Radikal-Ausbeute

$G(R)$ ist die Zahl der Radikale, die in einem Stoff pro 100 eV absorbiert Strahlenenergie in Freiheit gesetzt werden. (G_R bezeichnet die Zahl der pro 100 eV nach einem radikalischen Mechanismus zersetzen Moleküle¹⁾). Dabei ist es gleichgültig, durch welche Primär-Prozesse diese Radikale entstehen, sei es durch Dissoziation angeregter Moleküle



durch Neutralisation von Ionenpaaren¹⁾)



oder durch Ion-Molekül-Reaktionen (s. oben). In einem reinen Kohlenwasserstoff verschwinden die Radikale durch gegenseitige Desaktivierung, d. h. durch Disproportionierung oder Rekombination. Die Geschwindigkeit dieser Reaktionen, die kaum eine Aktivierungsenergie besitzen, ist von zweiter Ordnung in Bezug auf die stationäre Konzentration an freien Radikalen während der Bestrahlung. Sie hängt deshalb sehr von der Dosisleistung ab. Bei kleiner Strahlungs-Intensität können Reaktionen zwischen Radikalen und Kohlenwasserstoff, z. B. der Wasserstoff-Entzug nach



mit Radikal-Radikal-Reaktionen konkurrieren. Hierdurch wird das aus einem Primär-Prozeß stammende „primäre“ Radikal $R_1 \cdot$ in ein „sekundäres“ $R \cdot$ umgewandelt. Strahlen-Reaktionen in reinen Kohlenwasserstoffen lassen deshalb eine größere Intensitäts-Abhängigkeit erwarten als Reaktionen in wäßrigen Lösungen. Tatsächlich sind einige Intensitäts-Effekte bereits berichtet worden^{31, 48)}. Die Lebensdauer der freien Radikale hängt von der Dosisleistung ab. In aliphatischen Kohlenwasserstoffen beträgt die Lebensdauer ca. 10⁻³ sec bei einer Dosisleistung von 10⁸r/h⁴⁹⁾.

$G(R)$ läßt sich bestimmen, wenn man dem Kohlenwasserstoff Verbindungen in kleiner Konzentration zufügt, die alle gebildeten Radikale abfangen. Die Konzentration des Radikalfängers muß groß genug sein, um alle Radikale zu desaktivieren; andererseits darf sie nicht so groß sein, daß die primären Prozesse der Radikal-Bildung beeinflußt werden. Jod ist ein ausgezeichneter Radikalfänger bei Konzentrationen unter 10⁻³ mol/l, selbst bei Konzentrationen unter 10⁻⁵ mol/l desaktiviert es noch alle freien Radikale, die in einer Flüssigkeit durch ionisierende Strahlung^{50, 51)} oder andere Methoden⁵²⁾ erzeugt werden. Die $G(R)$ -Werte aliphatischer Kohlenwasserstoffe hängen relativ wenig von deren Struktur ab und betragen 5 bis 7. Aromatische Verbindungen haben geringere $G(R)$ -Werte entsprechend ihrer

⁴⁸⁾ H. A. Dewhurst u. E. H. Winslow, J. chem. Physics 26, 969 [1957].
⁴⁹⁾ R. H. Schuler, priv. Mitteilung.

⁵⁰⁾ P. F. Forsyth, E. N. Weber u. R. H. Schuler, J. chem. Physics 22, 66 [1954].

⁵¹⁾ R. H. Schuler, J. physic. Chem. 62, 37 [1958].

⁵²⁾ A. Henglein, Z. Naturforsch. 10b, 616 [1955].

geringeren Empfindlichkeit gegen ionisierende Strahlung; $G(R)$ des Benzols beträgt 0,75⁵³⁾. Zur Bestimmung von $G(R)$ läßt sich auch Goldschmidts Radikal Diphenylpicryl-hydrazyl⁵⁴⁾ als Radikalfänger benutzen. Sauerstoff ist dabei auszuschließen. Die Jod- und Diphenyl-picryl-hydrazyl-Methode liefert $G(R)$ -Werte, die für Kohlenwasserstoffe befriedigend übereinstimmen.

Jod ermöglicht auch eine qualitative Bestimmung der Radikale. Bei der Reaktion



werden organische Iodide gebildet, die sich durch Destillation trennen und identifizieren lassen. Radioaktives Jod ist hier besonders vorteilhaft⁵⁵⁾. Die Bildung der Dimeren wird durch Jod fast völlig unterdrückt; dies weist darauf hin, daß sie im wesentlichen aus freien Radikalaten entstehen. In mehreren Fällen wurde gefunden, daß das häufigste Radikal bei der Radiolyse eines Kohlenwasserstoffs dem häufigsten Ion seines Massenspektrums komplementär ist^{56, 57)}. Wenn eine C-C-Bindung homolytisch gespalten wird, sollten die beiden Radikale mit gleicher Häufigkeit auftreten, doch ist dies nicht immer der Fall^{58, 57)}. Freie Radikale werden also nicht nur durch Homolyse von C-C-Bindungen gebildet, sondern auch z. B. durch Dissoziation von angeregten Molekül-Ionen (Gl. 3) oder durch Ion-Molekül-Reaktionen (Gl. 5).

Molekulare Produkte

„Molekulare“ Produkte entstehen bei Prozessen, die sich durch Zusatz von Radikalfängern in kleiner Konzentration nicht beeinflussen lassen. Z. B. sind Wasserstoff und Wasserstoffperoxyd molekulare Zersetzung-Produkte¹⁾ der Radiolyse von Wasser. Bei der Radiolyse der Kohlenwasserstoffe ist ein großer Teil des entwickelten Wasserstoffs „molekularen“ Ursprungs. Fügt man nämlich einem flüssigen Kohlenwasserstoff Jod in Konzentrationen bis zu einigen 10⁻⁴ mol/l zu, so werden alle Radikale abgefangen, aber die Ausbeute an Wasserstoff nicht beeinflußt. Abbildung 4 zeigt als Beispiel Cyclohexan, in dem organische Jodide

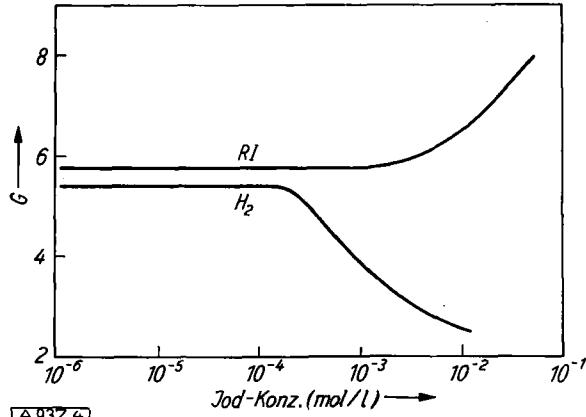
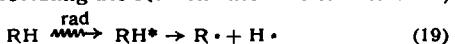


Abb. 4. G-Werte für die Bildung von Wasserstoff und organischen Jodiden aus jod-haltigem Cyclohexan nach R. H. Schuler u. Mitarbeitern

mit $G = 5,8$ und Wasserstoff mit $G = 5,3$ gebildet werden^{58, 59)}. Jodwasserstoff entsteht in verdünnten Jod-Lösungen nicht. Dies bedeutet, daß H-Atome, die zunächst durch Zersetzung des Kohlenwasserstoffs entstehen,



⁵³⁾ E. N. Weber, P. F. Forsyth u. R. H. Schuler, Radiation Research 3, 68 [1955].

⁵⁴⁾ S. Goldschmidt u. K. Renn, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 628 [1922].

⁵⁵⁾ A. Chapiro, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 233, 792 [1951].

⁵⁶⁾ L. H. Gevantman u. R. R. Williams, J. physic. Chem. 56, 569 [1952].

⁵⁷⁾ C. E. McCauley u. R. H. Schuler, J. Amer. chem. Soc. 79, 4008 [1957].

⁵⁸⁾ R. W. Fessenden u. R. H. Schuler, ebenda 79, 273 [1957].

⁵⁹⁾ R. H. Schuler, J. physic. Chem. 61, 1472 [1957].

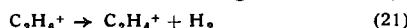
durch Jod-Konzentrationen unter 10^{-4} mol/l nicht abgefangen werden, sondern nach



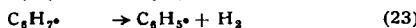
molekularen Wasserstoff bilden.

Die Reaktion (20) muß sehr schnell ablaufen können, um das rasche Verschwinden der H-Atome zu erklären, was möglich ist, wenn die H-Atome bei der Radiolyse mit hoher kinetischer Energie entstehen⁶⁰) („heiße“ Atome).

Molekularer Wasserstoff kann auch direkt aus einem Kohlenwasserstoff abgespalten werden, ohne daß intermediär freie Radikale entstehen. Bei der Radiolyse gasförmigen Äthans sind 66% des gebildeten Wasserstoffs molekularen Ursprungs, was auf die H_2 -Abspaltung aus zunächst gebildeten Äthan-Ionen zurückgeführt wird⁶¹):



Tatsächlich ist das $C_2H_4^+$ -Ion im Massenspektrum des Äthans am häufigsten. Beim Benzol sind ebenfalls keine freien H-Atome mit der Jod-Methode nachweisbar⁶²). Hier könnten die Prozesse



für das rapide Verschwinden von H-Atomen und für die H_2 -Bildung verantwortlich sein. Kohlenwasserstoffe verhalten sich bei ihrer Radiolyse demnach manchmal so, als ob nur organische C-Radikale, Olefine und „molekulare“ Produkte primär entstünden, während atomarer Wasserstoff sich praktisch nicht bemerkbar macht. Dieser Befund wird bestätigt durch Messungen der paramagnetischen Resonanz-Absorption, die in festen Kohlenwasserstoffen bei tiefen Temperaturen durch Strahlung induziert wird⁶³). Das Dublett des freien H-Atoms konnte nur in bestrahltem festem Methan nachgewiesen werden, während in allen anderen Kohlenwasserstoffen zwar freie C-Radikale, jedoch keine H-Atome nachweisbar sind.

Molekularen Ursprungs ist auch ein Teil des aus Äthan⁶¹) und 2.2.4-Trimethylpentan⁵¹) gebildeten Methans. Die Bildung einiger Verbindungen der C_2 -Serie bei Bestrahlung von Methan-Edelgas-Mischungen läßt sich durch Radikalfänger nicht beeinflussen; hier wurden Ion-Molekül-Reaktionen für den „molekularen“ Ursprung der Reaktionsprodukte verantwortlich gemacht⁶⁴).

Kompliziert und noch nicht geklärt sind die Verhältnisse, wenn die Konzentration des Jods in einem Kohlenwasserstoff einige 10^{-4} mol/l übersteigt (Abb. 4). In Cyclohexan und Butan nimmt der G-Wert der organischen Jodide bei Jod-Konzentrationen oberhalb $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l zu^{57,65}). Es werden Dijodide und Jodwasserstoff gebildet. Wahrscheinlich wirkt Jod bei höheren Konzentrationen nicht mehr lediglich als Fänger für freie Radikale, die bei den Primär-Prozessen der Radiolyse gebildet werden, sondern es ist anzunehmen, daß das Jod in die primären Prozesse selbst eingreift, z. B. durch Reaktion mit angeregten Molekülen. Diese lassen sich als Bi-Radikale auffassen⁶⁶), und vermutlich können sie mit Radikalfängern ähnlich rasch reagieren wie freie Radikale. Die Lebensdauer angeregter Moleküle ist jedoch – abgesehen von Triplet-Zuständen – sehr gering ($< 10^{-8}$ sec). Solange die Konzentration eines Radikalfängers sehr klein ist, ist deshalb seine Reaktion mit angeregten Molekülen gegenüber der Reaktion mit den aus ihnen gebildeten, langlebigeren freien Radikalen zu vernachlässigen. Eine weitere Möglichkeit, nach der Radikalfänger in Primär-Prozesse eingreifen können, ist der Einfang von Elektronen aus Ionisationsakten (s. unten). Nach Abbildung 4 wird bei hohen Konzentrationen des Jods auch die H_2 -Ausbeute beeinflußt. Diese Abnahme von G(H_2) ist noch nicht eindeutig geklärt. Es mag sein, daß freie H-Atome erst bei hohen Jod-Konzentrationen in einem Kohlenwasserstoff abgefangen werden, bevor sie nach (20) verschwinden. Andererseits mag die Abnahme von G(H_2) auch mit der Beeinflussung der Primär-Prozesse durch das Jod zusammenhängen.

⁶⁰) F. H. Krenz, Nature [London] 176, 1113 [1955].

⁶¹) L. M. Dorfman, J. physic. Chem. 62, 29 [1958].

⁶²) R. H. Schuler, ebenda 60, 381 [1956].

⁶³) B. Smaller u. M. S. Matheson, J. chem. Physics 28, 1169 [1958].

⁶⁴) G. G. Meisels, W. H. Hamill u. R. R. Williams, ebenda 25, 790 [1956].

⁶⁵) Vgl. G. O. Schenck, diese Ztschr. 69, 579 [1957].

Einfluß der spezifischen Ionisation der Strahlung

Im allgemeinen ist zu erwarten, daß molekulare Reaktionsprodukte in flüssigen Systemen mit umso größerer Ausbeute entstehen, je größer die spezifische Ionisation der Strahlung ist. Denn je dichter die Ionisations- und Anregungsakte in der Bahn eines ionisierenden Teilchens aufeinander folgen, desto größer ist der Anteil der freien Radikale, die sofort zu molekularen Produkten kombinieren bevor sie aus der Bahn diffundieren und für verschiedene chemische Reaktionen in der Flüssigkeit verfügbar sind. Beim Wasser wurde eine erhebliche Abhängigkeit der Radikal-Ausbeute und der Ausbeute an molekularen Reaktions-Produkten von der spezifischen Ionisation der Strahlung gefunden¹).

Die wenigen Untersuchungen, die bisher durchgeführt worden sind, weisen darauf hin, daß die Radiolyse der Kohlenwasserstoffe in geringerem Maße von der spezifischen Ionisation abhängt. Zunächst wurden vereinzelte Beobachtungen über die Ausbeuten gasförmiger Reaktions-Produkte gemacht: Die Wasserstoff-Entwicklung aus Cyclohexan ist gleich rasch für Elektronen- und α -Bestrahlung⁶⁶). Ein positiver Effekt wurde bei der Radiolyse von Alkyl-Aromaten gefunden⁶⁷): hier wird durch Protonen von 0,5 bis 1,0 MeV (Rückstoß-Protonen durch Neutronen-Bestrahlung im Reaktor) mehr Wasserstoff im Vergleich zu Methan gebildet als durch energiereiche Elektronen. Nachdem vor kurzem derselbe Effekt bei der Radiolyse des Äthans in der Gasphase durch Röntgen- und α -Strahlen beobachtet wurde⁶⁸), erscheint es allerdings fraglich, ob es sich hierbei um einen Effekt der spezifischen Ionisation handelt. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß Strahlenreaktionen in Kohlenwasserstoffen oft von der Dosisleistung abhängen (s. oben). Wenn Vergleiche über die Wirkungen verschiedener Strahlen angestellt werden, ist darauf zu achten, daß die Experimente bei vergleichbaren Dosisleistungen durchgeführt werden. Andernfalls läßt sich zwischen Intensitäts-Effekten und Effekten durch verschiedene Ionisationsdichte nicht unterscheiden.

Umfangreichere Untersuchungen sind kürzlich über die Radiolyse des n-Hexans und des Cyclohexans durch Strahlen verschiedener spezifischer Ionisation angestellt worden. Unterschiede in der Ausbeute der Dimeren, der intermediären und ungesättigten Produkte konnten nicht entdeckt werden, obgleich Strahlen recht unterschiedlicher linearer Ionisationsdichte verwendet wurden: Elektronen, γ -Strahlen, Deuteronen und Helium-Ionen⁶⁹). Nach der Jod-Methode⁷⁰) ist die Radikal-Ausbeute mit 33 MeV-Helium-Ionen um 30%, mit 18 MeV-Deuteronen um 10% niedriger als mit Strahlen geringer spezifischer Ionisation (Elektronen und γ -Strahlen). Offenbar diffundieren die freien Radikale in einem Kohlenwasserstoff viel leichter aus der Bahn eines Teilchens hoher spezifischer Ionisation heraus als in Wasser.

Energie-Übertragung

In Kohlenwasserstoff-Gemischen absorbieren die Komponenten Strahlung gemäß ihrem Elektronen-Anteil im Gemisch. Der Elektronen-Anteil ist annähernd gleich dem Gewichtsanteil, da die verschiedenen Kohlenwasserstoffe ungefähr die gleiche Zahl von Elektronen pro g enthalten¹. Verhält sich eine Komponente in der Mischung wie im reinen Zustand, so ist auch die Menge ihrer Zersetzungspunkte proportional ihrem Elektronen-Anteil. In vielen Fällen wird jedoch ein nichtlinearer Zusammenhang beobachtet, der durch die Übertragung von primär absorbierten Strahlen-Energie von einer Komponente auf eine andere zurückzuführen ist.

⁶⁶) R. H. Schuler u. A. O. Allen, J. Amer. chem. Soc. 77, 507 [1955].

⁶⁷) T. J. Sworski u. M. Burton, ebenda 73, 3790 [1951].

⁶⁸) R. A. Back u. N. Miller, Internationale Konferenz zur friedlichen Verwendung der Atomenergie, Genf, 1958, P 1516.

⁶⁹) H. A. Dewhurst u. R. H. Schuler, J. Amer. chem. Soc., im Druck.

⁷⁰) R. H. Schuler, J. physic. Chem., im Druck.

1. Umladung gemäß



findet nur statt, wenn das Ionisations-Potential von A größer oder gleich demjenigen von B ist. Für den Prozeß ist eine erhebliche Annäherung zwischen A⁺ und B erforderlich, da sich die Elektronen-Bahnen der beiden Reaktionspartner überlappen müssen. Indessen kann die Umladung auch über eine größere Entfernung erfolgen, wenn A⁺ seine Ladung mit gleichen, benachbarten Molekülen A austauscht (Resonanz-Übertragung), bis sie schließlich von B abgefangen wird⁷¹). B verhindert in (25) die Zersetzung von A; ein Beispiel hierfür ist die Verlangsamung des H₂-D₂-Austauschs (A) durch schwere Edelgase (B), der im ersten Teil bereits beschrieben wurde¹). Andererseits wird häufig die Zersetzung der Komponente B beschleunigt. Als Beispiel sei die Beobachtung von Lind und Bardwell über die durch Edelgase (A) sensibilisierte Zersetzung des Acetylen (B) angeführt⁷².

2. Elektronen-Anregungsenergie-Übertragung



Übertragung der Anregungsenergie vom „Donator“ A zum „Acceptor“ B ist möglich, wenn die Energie von A* größer oder gleich der Energie des angeregten Zustands B* ist. Für den Prozeß ist eine direkte Berührung der Partner nicht erforderlich, er findet häufig über einen Abstand von vielen Molekel-Durchmessern statt⁷³) (Abstrahlung eines virtuellen Photons von A nach B).

Ein bekanntes Beispiel ist die Schutzwirkung, die Benzol (B) auf die Radiolyse des Cyclohexans (A) ausübt⁷⁴). Die Wasserstoff-Entwicklung aus Benzol (G = 0,036) ist gegenüber der aus Cyclohexan (G = 5,3) vernachlässigbar. In Mischungen der beiden Stoffe ist die Wasserstoff-Ausbeute bei allen Mischungs-Verhältnissen viel kleiner als auf Grund des Elektronen-Anteils des Cyclohexans zu erwarten wäre.

Besonders deutlich sind diese Übertragungs-Effekte bei der Radiolyse makromolekularer Kohlenwasserstoffe, bei der sowohl erhöhte Zersetzung des Acceptors⁷⁵) als auch verminderde Zersetzung des Donators⁷⁶) (Spaltung von C-C-Bindungen) beobachtet wurde. Vinylgruppen verschwinden bei der Bestrahlung des Polyäthylens mit dem hohen G-Wert von 10, was auf eine Energie-Übertragung von den aliphatischen Gruppen zur Doppelbindung hinweist⁷⁵). Die Hauptkette von Polyisobutylen erleidet in ungesättigten Kohlenwasserstoffen (z. B. Diisobutylen) einen langsameren Abbau als im festen Zustand oder in der Lösung eines gesättigten Kohlenwasserstoffs. Dies wird auf die Übertragung der vom Polymeren absorbierten Strahlen-Energie auf den ungesättigten Kohlenwasserstoff zurückgeführt⁷⁶). Bereits 2 Vol% eines Olefins in der Heptan-Lösung des Polyisobutylen genügen, um eine erhebliche Schutzwirkung hervorzurufen⁷⁶).

3. Lösung⁷⁷). Bei solchen Vorgängen beschleunigt die Löschsubstanz die Verteilung der Anregungs-Energie

einer Molekel auf verschiedene Freiheitsgrade der Oszillation und Rotation benachbarter Moleküle. Manchmal tritt eine chemische Reaktion zwischen der Löschsubstanz und der angeregten Molekel ein. Als Beispiel sei die Lösung der Lumineszenz angeregter Moleküle, die in Kohlenwasserstoff-Mischungen durch ionisierende Strahlen gebildet werden, angeführt⁷⁸).

4. Elektronen-Einfang



Hier fängt die Komponente B das durch einen Ionisationsakt in A frei gewordene Elektron ab. Negative Molekel-Ionen sind meist nicht stabil. Besitzt B eine hohe Elektronen-Affinität, so ist mit einem Elektronen-Einfang bereits bei kleinen Konzentrationen von B zu rechnen. Die Primär-Vorgänge der Radiolyse von A werden durch Elektronen-Einfang gestört: Denn durch die Verhinderung der Neutralisation A⁺ + e wird die Lebensdauer von A⁺ und somit die Wahrscheinlichkeit einer Ion-Molekül-Reaktion von A⁺ erhöht. Elektronen-Einfang ist zur Deutung der Radiolyse von methyljodid-haltigen Lösungen der Kohlenwasserstoffe gefordert worden⁷⁹). Jedoch existiert gegenwärtig keine eindeutige Methode zur Unterscheidung zwischen Energie-Übertragung durch Abstrahlung eines virtuellen Photons zum Acceptor und Energie-Übertragung durch Elektronen-Einfang durch den Acceptor. Denn im allgemeinen haben die Substanzen, die mit angeregten Molekülen leicht in Wechselwirkung treten, große Elektronen-Affinität, so daß sie auch zum Einfang freier Elektronen befähigt sind. Bei energetischen Betrachtungen solcher Prozesse in kondensierter Phase sind neben den Ionisations-Energien und Elektronen-Affinitäten positiver bzw. negativer Ionen die entsprechenden Solvations-Energien zu berücksichtigen. Die Solvation von Ionen in unpolaren Stoffen ist von Born behandelt worden⁸⁰).

Präparative Kernstrahlen-Chemie der Kohlenwasserstoffe

Derivate mit funktionellen Gruppen werden oft durch Bestrahlung von Kohlenwasserstoffen im Gemisch mit anderen Verbindungen erhalten. Im folgenden werden einige Ketten-Reaktionen beschrieben, bei denen die energiereichen Strahlen lediglich die Startreaktion einleiten, ferner einstufige Reaktionen, die in „Abfang-“ und „Kombinations-“Reaktionen eingeteilt werden.

Radikal-Ketten-Reaktionen

Beispiele hierfür sind Chlorierung⁸¹), Sulfochlorierung⁸²), Sulfoxidation⁸³ und Carbochlorierung⁸⁴). Diese Prozesse lassen sich auch durch Licht oder chemische Reaktionen, die Radikale erzeugen, auslösen. Da die Wachstumsreaktion von der Art der Ketten-Auslösung unabhängig ist, ergeben ionisierende Strahlen dieselben Reaktionsprodukte wie Licht. Die Verwendung ionisierender Strahlung als Auslöser ist also nur dann sinnvoll, wenn damit die technische Durchführung eines Prozesses erleichtert wird. So ist z. B. die hohe Durchdringungsfähigkeit der γ -Strahlen vorteilhaft: die Strahlenquelle befindet sich hier nicht in unmittelbarem Kontakt mit dem Reaktionsgut, der Prozeß läßt sich von außen einleiten, selbst wenn die Wände des

⁷⁷) E. F. Gurnee u. J. L. Magee, J. chem. Physics 26, 1237 [1957].
⁷⁸) S. C. Lind u. D. C. Bardwell, J. Amer. chem. Soc. 48, 1575 [1926].

⁷⁹) J. Franck u. R. Livingston, Rev. mod. Physics 21, 505 [1949]; T. Förster, Ann. Physik [Leipzig] 2, 55 [1948].

⁸⁰) J. P. Manion u. M. Burton, J. physic. Chem. 56, 560 [1952]; M. Burton u. W. N. Patrick, ebenda 58, 421 [1954]; M. Burton, J. Chang, S. Lipsky u. M. P. Reddy, Radiation Research 8, 203 [1958].

⁸¹) M. Dole, D. C. Milner u. T. F. Williams, J. Amer. chem. Soc. 80, 1580 [1958].

⁸²) A. Henglein u. Ch. Schneider, Z. physik. Chem., F. N. 19, 367 [1959].

⁸³) M. Burton u. S. Lipsky, J. physic. Chem. 61, 1461 [1957].

⁸⁴) M. Born, Z. Physik 1, 45 [1920].

⁸⁵) D. E. Harmer, J. J. Martin u. L. C. Anderson, J. Chim. physique 52, 667 [1955]; Chem. Engng. Progr. Symp. 52, 53 [1956].

⁸⁶) A. Henglein u. H. Url, Z. physik. Chem., N. F. 9, 285 [1956].

⁸⁷) H. Url, Diplomarbeit, Universität Köln, 1957.

⁸⁸) G. O. Schenck, priv. Mitteilung.

Reaktionsgefäßes dick sind. Energiereiche Strahlen können auch von Vorteil sein, wenn Licht absorbierende Verunreinigungen im Reaktions-Gemisch vorhanden sind oder im Verlauf des Prozesses entstehen.

Berichte über verschiedene Ausbeuten an Additions- und Substitutions-Produkten bei der Chlorierung aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Licht bzw. ionisierende Strahlen haben sich als irrig erwiesen^{85, 86}). Die beobachteten Effekte lassen sich vielmehr auf verschiedene Chlor-Konzentrationen zurückführen: hohe Chlor-Konzentration begünstigt die Chlor-Addition sowohl bei der Photo- als auch bei der Kernstrahlen-Reaktion⁸⁶.

Bei der durch ionisierende Strahlung ausgelösten Sulfochlorierung⁸²) und Carbochlorierung⁸⁴) wurden dieselben Reaktions-Produkte nachgewiesen wie bei den entsprechenden Photo-Prozessen. Vergleiche zwischen der Sulfoxidation durch ionisierende Strahlung⁸⁷) und durch Licht⁸⁸) ergaben, daß beide Male organische Peroxy-Sulfonsäuren als labile Zwischenprodukte entstehen⁸⁹), deren Zersetzung eine Verzweigung der Reaktions-Ketten ermöglicht. Diese Verzweigung erlaubt eine strahlungslose Fortführung der Reaktion, sobald sich eine ausreichende Menge der Reaktions-Produkte unter Strahlen-Einwirkung gebildet hat. Dieser Effekt wurde bei den Photo-Experimenten nur für Kohlenwasserstoffe geringer C-Atomzahl, bei Versuchen mit γ -Strahlen auch für langkettige Alkane beobachtet⁸⁷). Verzweigte Kohlenwasserstoffe inhibieren die Reaktion⁸⁷).

Bei diesen Reaktionen ist der Kohlenwasserstoff immer in größerer Konzentration vorhanden als die Gase, die ständig nachgeliefert werden. Die Strahlen-Absorption und Radikal-Bildung im Kohlenwasserstoff ist demnach viel größer als die im gelösten Gas. Die Reaktion wird somit im wesentlichen durch die Zersetzung-Produkte des Kohlenwasserstoffs ausgelöst. Die Kettenlänge n der Reaktion ist:

$$n = \frac{G(\text{Produkt})}{G(R)} \quad (31)$$

Die Photo-Reaktion wird dagegen durch freie Atome aus der Dissoziation des Gases, das das eingestrahlte Licht absorbiert, ausgelöst.

Ionisierende Strahlen beschleunigen oft auch die Autoxidation der Kohlenwasserstoffe. In Verbindungen mit locker gebundenen H-Atomen (Cumol⁸⁹), Tetralin und Dekalin⁹⁰) entstehen lange Radikal-Ketten. Die Reaktions-Produkte sind Hydroperoxyde wie bei der Auslösung durch Licht oder durch chemische Katalysatoren. Andere Kohlenwasserstoffe reagieren bei Zimmertemperatur in einem einstufigen Prozeß (vgl. unten) mit Sauerstoff. Bei hohen Temperaturen wird aber auch hier eine Ketten-Reaktion ermöglicht. So führt die Oxydation von technischem Paraffin unter γ -Bestrahlung rasch zur Bildung von Peroxyden, durch deren Zersetzung Fettsäuren (besonders bei langkettigen Alkanen, größte Ausbeute bei 150 °C), Ester und andere Verbindungen entstehen⁹¹).

Schließlich sind folgende Reaktionen an Olefinen ebenfalls durch Strahlung, Licht oder chemische Katalysatoren auslösbar: Die Addition von Mercaptanen an Olefine führt zu Dialkyl-sulfiden⁹²), die Addition von Brom-tri-chlor-

⁸⁵) I. Rosen u. J. P. Stallings, Ind. Engng. Chem. 50, 1511 [1958].

⁸⁶) R. Bell, Vortrag auf der Gordon Research Conference on Radiation Chemistry, New Hampton, N. H., August 1958.

⁸⁷) J. F. Black u. E. F. Baxter, Internationale Konferenz über die friedliche Anwendung der Atomenergie, Genf, 1958, P 797.

⁸⁸) R. Graf, Liebigs Ann. Chem. 578, 50 [1952]; L. Orthner, diese Ztschr. 62, 302 [1950].

⁸⁹) M. Durup in Actions chimiques et biologiques des radiations, herausgegeben von M. Haissinsky, Ser. 4, Masson et Cie., Paris 1958.

⁹⁰) H. Uri, Dissertation, Universität Köln, 1959.

⁹¹) I. Drimus, G. Ioanid, A. Dragut, P. Vasilescu u. V. Dumitrescu, Internationale Konferenz über die friedliche Anwendung der Atomenergie, Genf, 1958, P 1316.

⁹²) A. Fontijn u. J. W. T. Spinks, Canad. J. Chem. 35, 1384, 1397 [1957].

methan zu Tetra-halogen-alkanen⁹³), die Addition von Tri-chlor-silan und Methyl-di-chlor-silan im wesentlichen zu niedermolekularen Produkten⁹⁴). Im Verlauf der Co-Polymerisation des Schwefeldioxyds mit Olefinen werden hochmolekulare Polysulfone gebildet^{95, 96}).

Einstufige Reaktionen

„Abfang“-Reaktionen werden durch die Zersetzung des Kohlenwasserstoffs eingeleitet: Die gebildeten Radikale werden von einem meist in kleiner Konzentration vorhandenen Fänger gebunden, wobei neue Produkte entstehen. Die direkte Aktivierung des Radikalfängers ist vernachlässigbar, so daß die Ausbeute solcher Reaktionen im wesentlichen durch den G-Wert der Zersetzung des Kohlenwasserstoffs bestimmt wird. Bei „Kombinations“-Reaktionen werden freie Radikale durch direkte oder indirekte Strahlenwirkung sowohl aus dem Kohlenwasserstoff als auch aus dem Zusatz gebildet; neue Produkte entstehen durch Kombination freier Radikale aus verschiedenartigen Molekülen.

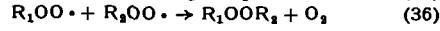
Sauerstoff reagiert mit Kohlenwasserstoffen nach einem Abfang-Mechanismus. Bei Zimmertemperatur entstehen

Produkt	G
Diperoxyde R_1OOR_2	2,2
Hydroperoxyde R_1OOH	1,2
H_2O_2	0,3
Carbonyl-Verbindungen	2,0
Säuren	0,4
total	6,1

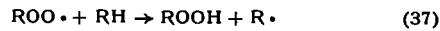
Der niedrige totale G-Wert der Bildung von Reaktions-Produkten stimmt mit dem G(R)-Wert des n-Heptans etwa überein und zeigt, daß keine Kettenreaktion vorliegt. Molekularer Sauerstoff ist ein äußerst wirksamer Fänger für freie C- und H-Atome, so daß als primäre Reaktionsprodukte organische Peroxy- und Hydroperoxy-Radikale anzunehmen sind:



(R_1 , R_2 : org. C-Radikale). Die Bildung der Diperoxyde ist durch die Reaktionen



zu erklären^{97, 98}). Hydroperoxyde entstehen bei der Oxydation der Kohlenwasserstoffe meist nach



wodurch die Ausbildung einer Kette ermöglicht wird. Da bei der Oxydation der Alkane bei Zimmertemperatur offenbar keine Kettenreaktion vorliegt, wurde die Bildung von Hydroperoxyden auf die Reaktion des Sauerstoffs mit angeregten Molekülen des Kohlenwasserstoffs zurückgeführt⁹⁷).



Indessen erklärt auch



die Entstehung der organischen Hydroperoxyde⁹⁹). Die Bildung der anderen Reaktions-Produkte wird auf Reaktionen der nach (33), (34) und (38) gebildeten Zwischenverbindungen zurückgeführt.

Ein Abfang-Mechanismus ist auch für die Reaktion des Schwefeldioxyds mit Kohlenwasserstoffen nachgewiesen worden^{98, 99, 100}). Leitet man Schwefeldioxyd bei gleichzeitiger Einwirkung von γ - oder Elektronenstrahlen in einen flüssigen Kohlenwasserstoff, so scheiden sich feste

⁹³) E. I. Heiba u. L. C. Anderson, J. Amer. chem. Soc. 79, 4940 [1957].

⁹⁴) A. M. El-Abady u. L. C. Anderson, ebenda 80, 1737 [1958].

⁹⁵) H. M. d'Emaus, B. G. Bray, J. J. Martin u. L. C. Anderson, Ind. Engng. Chem. 49, 1891 [1957].

⁹⁶) A. Henglein, H. Uri u. W. Hoffmeister, Z. physik. Chem., N. F. 18, 26 [1958].

⁹⁷) N. Bach, Proc. int. Conf. Genf 1955, United Nations, 7, 538 [1956].

oder ölige Reaktions-Produkte ab. Meist entstehen Thiosulfonsäureester als Hauptprodukte, in allen Fällen wurden kleine Mengen Sulfinsäure sowie häufig Sulfonsäuren und andere schwefelhaltige Verbindungen nachgewiesen.

Schwefeldioxyd ist — ähnlich wie Sauerstoff — ein bivalenter, sehr wirksamer Fänger für freie C-Radikale. In der Kette



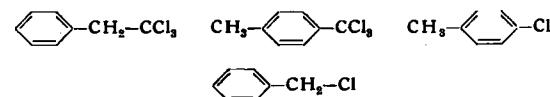
entsprechen das $RSO_2 \cdot$ -Radikal und die Sulfinsäure dem Peroxy-Radikal bzw. dem Hydroperoxyd in der Autoxidationskette. Die Kette (40, 41) ist noch nicht eindeutig bewiesen, doch sind Beobachtungen gemacht worden, die eine Diskussion dieses Mechanismus rechtfertigen. Bei der Reaktion des Schwefeldioxyds mit Kohlenwasserstoffen wird oft eine Ausbeute an organischen schwefelhaltigen Produkten beobachtet, die wesentlich größer als der G(R)-Wert des Kohlenwasserstoffs ist. Lange Ketten (40, 41) sind freilich nicht zu erwarten, da Sulfinsäuren durch ihre rasche Reaktion mit freien Radikalen $R \cdot$ oder $RSO_2 \cdot$ als Inhibitor wirken. Wahrscheinlich entstehen Sulfinsäuren bei der Strahlenreaktion des Schwefeldioxyds mit Kohlenwasserstoffen zunächst in größerer Menge und werden dann durch Reaktionen mit freien Radikalen zu anderen schwefelhaltigen Verbindungen umgesetzt^{98).}

Die Reaktion des Schwefeldioxyds ist nicht auf Kohlenwasserstoffe beschränkt. Verbindungen mit funktionellen Gruppen lassen sich ebenfalls mit SO_2 umsetzen. Schließlich reagiert Schwefeldioxyd auch mit den makromolekularen Kohlenwasserstoffen Polystyrol und Polyäthylen, in die es eindiffundiert. Hierbei werden SO_2 , $SO_2 H$ - und andere Gruppen in diese Polymeren eingeführt und deren Vernetzung durch Strahlung damit beschleunigt^{99, 100).} Ähnlich

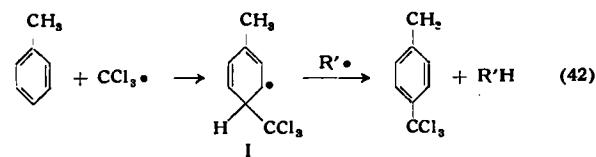
⁹⁸⁾ Ch. Schneider, Dissertation, Universität Köln 1959.

reagieren Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxyd mit Kohlenwasserstoffen bei Bestrahlung unter Bildung verschiedener stickstoff-haltiger Verbindungen^{99).}

Ein Beispiel für eine „Kombinations“-Reaktion ist die oben erwähnte Bildung gemischter Dimerer aus Kohlenwasserstoff-Gemischen (Abb. 3). Nach einem ähnlichen Mechanismus dürfte auch die Reaktion des Benzols mit Tetrafluorkohlenstoff verlaufen, die zu Fluorbenzol und Fluoroform führt^{100).} Die Bestrahlung von Toluol-Tetrachlorkohlenstoff-Gemischen liefert unter anderen folgende Verbindungen^{101):}



Freie Chloratome und Trichloro-methyl-Radikale, die bei der Zersetzung des Tetrachlorkohlenstoffs entstehen, bilden entweder mit dem Toluol durch Wasserstoff-Entzug freie Benzyl-Radikale, die mit weiteren Radikalen aus dem Tetrachlorkohlenstoff kombinieren, oder sie lagern sich an das Toluol unter Bildung des Zwischen-Radikals I an, dem durch ein weiteres Radikal $R' \cdot$ ein H-Atom entrissen wird:



Eingegangen am 5. Januar 1959 [A 937]

⁹⁹⁾ A. Henglein u. H. Url, unveröffentlicht.

¹⁰⁰⁾ P. Y. Feng u. L. Mamula, J. chem. Physics 28, 507 [1958].

¹⁰¹⁾ W. Cooper u. W. H. Stafford, Internationale Konferenz zur friedlichen Anwendung der Atomenergie, Genf, 1958, P 1516.

Analytisch-technische Untersuchungen

Die Dielektrizitätskonstante als analytische Kennzahl

Von Dipl.-Chem. F. OEHME

Aus dem Institut zur Entwicklung chemisch-physikalischer Analysenmethoden, Weilheim/Obb.

Die Entwicklung der chemischen Strukturforschung und Analyse geht dahin, in ständig zunehmendem Umfang physikalische Meßmethoden anzuwenden. Neben optischen haben auch elektrophysikalische Verfahren Bedeutung erlangt. Im folgenden soll über dielektrische Messungen an Hand einiger typischer Beispiele berichtet werden.

Messung und Definition der Dielektrizitätskonstante (DK)

Ein Kondensator habe die Leerkapazität (= Vakuumkapazität) C_0 . Wird Materie in sein Feld gebracht, so erhöht sich seine Kapazität auf

$$C_M = \epsilon \cdot C_0 \quad (1)$$

Den Proportionalitätsfaktor ϵ bezeichnet man als relative Dielektrizitätskonstante (DK) des zwischen die Kondensatorplatten gebrachten Stoffes. Als Verhältnis zweier Kapazitäten ist sie eine dimensionslose Zahl. Gleichung (1) besagt weiterhin, daß DK-Meßgeräte Kapazitätsmeßgeräte sind.

Wesentlich ist, daß die Größe der DK von der Frequenz der Spannung abhängt, mit der man die Kapazitäten mißt. Nach Abb. 1 bleibt die DK im Gebiet niederer Frequenzen konstant (quasistatische DK) bei dem Wert, den man mit Gleichspannung erhält (statische DK). Beim Erreichen des Gebietes anomaler dielektrischer Dispersion (Anstieg

des $\tan \delta$) fällt ihr Wert ab und wird schließlich bei hohen Frequenzen erneut konstant (quasioptische oder Hochfrequenz-DK).

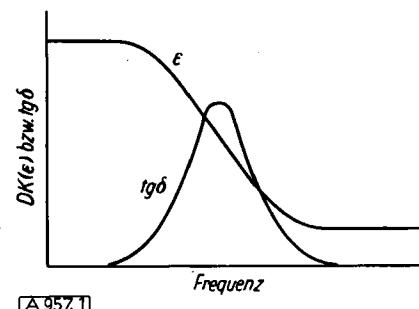


Abb. 1
Frequenzabhängigkeit
der DK und des $\tan \delta$
(schematisch)

Die Lage des Gebietes anomaler dielektrischer Dispersion ist eng mit den molekularen Eigenschaften des Dielektrums verknüpft^{1).} Die folgenden Ausführungen sol-

¹⁾ P. Debye: Polare Moleküle, Verlag S. Hirzel, Leipzig 1929.