

Reaktionen thermalisierter Elektronen in der Gasphase

Von D. Perner (Vortr.) und R. N. Schindler^[*]

Untersuchungen über die Reaktivität thermalisierter Elektronen in der Gasphase wurden mit zwei Methoden in Angriff genommen. In einem Experiment werden die Elektronenreaktionen mit einem Mikrowelleninterferometer verfolgt. Zur Ionisation dient eine gepulste Elektronenquelle, die 600-kV-Elektronen liefert. Die Anordnung gestattet die Messung von 10^{11} bis 5×10^{13} Elektronen/cm³ und deren zeitliche Veränderung mit einer Zeitauflösung von besser als 10^{-7} s.

Um Aussagen machen zu können, die für den Strahlenchemiker von Interesse sind, wird bei Drucken bis zu 200 Torr gearbeitet. Bei den für strahlenchemische Verhältnisse relativ hohen Elektronen- und Ionendichten, die in dieser Anordnung erzeugt werden, überwiegt in den meisten Fällen eine Kombination der Ionen mit den Elektronen. Neben Geschwindigkeitskonstanten für Rekombinationsreaktionen werden solche für die Reaktion von Elektronen mit typischen Elektronenfängern wie O₂ und SF₆ angegeben.

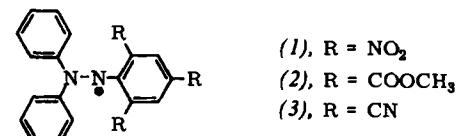
In einem zweiten Experiment werden Elektronen durch Photoionisation von Aminen oder NO in einem fensterlosen strömenden System mit Edelgas als Trägergas erzeugt und EPR-spektroskopisch gemessen. Diese Anordnung ist zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Elektronen mit Substratmolekülen geeignet.

[*] Dr. D. Perner und Dr. R. N. Schindler
Institut für Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage
517 Jülich, Postfach 365

Stabile nitrogruppenfreie Triarylhydrazyle als Polymerisationsinhibitoren

Von G. Peschk (Vortr.) und D. Braun^[*]

Bis vor kurzem waren nur nitrogruppenhaltige stabile Triarylhydrazyle vom Typ des Diphenylpicrylhydrazyls (1) bekannt. Bei ihrer Verwendung für polymerisationskinetische Untersuchungen (z. B. für die Bestimmung der Zerfallsgegeschwindigkeit radikalbildender Initiatoren^[1] und der Keimbildungsgeschwindigkeit^[2]) treten relativ große Fehler auf, da außer der Radikalfunktion die im Molekül vorhandenen Nitrogruppen mehr oder weniger stark retardierend in das Reaktionsgeschehen eingreifen^[3]. Mit der Synthese neuer nitrogruppenfreier Triarylhydrazyle, des α , α -Diphenyl- β -[2,4,6-tris(methoxycarbonyl)phenyl]hydrazyls (2)^[4] und des unabhängig von Bretschneider und Wallenfels^[5] und von uns dargestellten α , α -Diphenyl- β -(2,4,6-tricyanphenyl)hydrazyls (3) stehen jetzt nitrogruppenfreie Verbindungen zur Verfügung, die auf ihre Inhibitorwirkung geprüft wurden.



Das Hydrazyl (2) reagiert in streng stöchiometrischem Verhältnis mit den durch Zerfall von Initiatoren gebildeten Radikalen oder mit wachsenden Makroradikalen und kommt somit einem idealen Inhibitor nahe.

Die Kombination der Umsatzbestimmung mit der ESR-spektroskopischen Verfolgung des Inhibitroradikalverbrauchs in einem geeigneten Dilatometer erlaubt eine genaue Festlegung des Polymerisationsbeginns. Während bei den Verbindungen (2) und (3) die Inhibitorkonzentration bei Polymerisationsbeginn unmeßbar klein ist (< 10^{-7} mol/l), inhibieren Verbindungen vom Typ (1) die Polymerisation von Anfang an nicht vollständig, sondern wirken nur sehr stark retardierend. Selbst nach dem Verbrauch der Inhibitroradikale (1) ist die Polymerisation durch Sekundärreaktionen

weiterhin verzögert; die in der Inhibierungsperiode aus (2) und (3) gebildeten Verbindungen beeinflussen dagegen die folgende Polymerisation nicht.

Während in Gegenwart von Sauerstoff beim Zerfall des Initiators Azoisobutyronitril Peroxyradikale entstehen, die die N-N-Bindung des Hydrazyls spalten, werden bei Sauerstoffausschluß überwiegend Substitutionsprodukte des Hydrazyls gebildet, aus denen durch Wasserstoffübertragung Hydrazine entstehen. Nach der Polymerisation liegen in diesem Fall wieder zu Hydrazylen oxidierbare Endprodukte vor.

[*] Dr. G. Peschk und Prof. Dr. D. Braun
Deutsches Kunststoff-Institut
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 6 R

[1] C. E. H. Bawn u. D. Verdin, Trans. Faraday Soc. 56, 815 (1960).

[2] M. Imoto, M. Kinoshita u. M. Nishigaki, Makromolekulare Chem. 86, 217 (1965).

[3] Ch. Price u. D. Durham, J. Amer. chem. Soc. 65, 757 (1943);

F. Tüdös, J. Kende u. M. Azori, J. Polymer Sci. A 1, 1353 (1963).

[4] D. Braun, G. Peschk u. E. Hechler, Chimia 21, 536 (1967).

[5] J. Bretschneider u. K. Wallenfels, Tetrahedron 24, 1063 (1968).

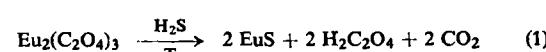
Darstellung und Eigenschaften gemischter Sulfide der 4f-Übergangselemente

Von H. Pink^[*]

Ternäre Chalkogenide $M^{II}M^{III}X_4$ sind in verschiedenen Elementkombinationen von M^{II} und M^{III} mit X=O oder S in großer Anzahl seit langem bekannt. Relativ neu sind dagegen Substanzen, in denen M^{III} ein Lanthanoid und der M^{II} -Platz durch ein Element der 2. Hauptgruppe oder durch Eu^{II} besetzt ist.

Diese Verbindungen werden häufig aus den Elementen dargestellt, oder man erhält sie durch Festkörperreaktion der binären Verbindungen. So läßt sich beispielsweise die Reihe SrLn₂S₄ (Ln = Lanthanoid) durch langzeitiges Tempern von SrS und Ln₂S₃ herstellen. Bei den gemischten Sulfiden EuLn₂S₄ erfordert dies die getrennte Präparation von EuS und Ln₂S₃ als Vorstufen.

In einer früheren Arbeit^[1] haben wir festgestellt, daß Europium(II)-sulfid analysen- und phasenrein nach



aus dem durch Fällung von Eu³⁺ mit C₂O₄²⁻ leicht zugänglichen Oxalat erhalten werden kann.

Aus der analytischen Chemie der Lanthanoiden ist die Oxalatfällung als genaue Bestimmungsmethode bekannt. Wir haben nun aus Lösungen, die Eu³⁺ und Ln³⁺ im Molverhältnis 1:2 enthalten, die gemischten Oxalate gefällt und die entstandenen Niederschläge nach Gl. (1) weiterbehandelt.

Es entstanden dunkelbraune bis rotbraune Pulver, deren Zusammensetzung der Summenformel EuLn₂S₄ entspricht. Die Röntgenstruktur-Untersuchung zeigt, daß mit steigendem Atomgewicht von Ln zwischen Gd und Tb ein Wechsel der Struktur vom kubischen Th₃P₄-Typ zum orthorhombischen CaFe₂O₄-Typ stattfindet. Aus der Isomerieverteilung der 21.6-keV-Gammastrahlung des ¹⁵¹Eu wurde das Verhältnis Eu²⁺:Eu³⁺ mit der Mößbauermethode festgestellt; aus Suszeptibilitätsmessungen zwischen 4.2 und 500 K ließen sich die effektiven magnetischen Momente und die paramagnetischen Curietemperaturen bestimmen.

[*] Dr. H. Pink
Siemens AG
8 München 8, Postfach

[1] H. Pink, Z. anorg. allg. Chem. 364, 248 (1969).