

und dieser Ausdruck geht für $x_1 \gg 1/2$ über in

$$(k/\sqrt{n}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{|\varphi(\varrho)|}{x_1 \sqrt{x_2}}$$

Fig. 3 und 4 geben eine Übersicht über die erreichbaren SNR bei gegebenen Versuchsbedingungen. Man benötigt z. B. für die Bestimmung des Polarisationsgrades einer RAMAN-Linie mit $\varrho \approx 0,8$ (nahezu depolarisiert) mit einem SNR = 1 (Signal = Noise) und $x_1 = 10^{+1}$ ein $x_2 \approx 0,38 \cdot 10^{-4}$, d. h. eine Bandbreite von $B_2 \approx 1/2$ Hz für den Multiplier 1 P₂₈. Die Bestimmung des Polarisationsgrades schwach polarisierter RAMAN-Linien kleiner Intensität verlangt also kleine Bandbreiten bzw. lange Beobachtungszeiten, wie dies auch bei der konventionellen photoelektrischen Methode der Fall ist. Doch bietet die Modulationsmethode den Vorteil der direkten Messung und des höheren SNR.

Bei der Messung des Polarisationsgrades einer Linie mit $\varrho = 0,8$ und einer relativen Intensität von 10^{-2} und einer Bandbreite B_2 von 100 Hz erzielt man gemäss Fig. 3 und 4 ein SNR von ≈ 10 , das heisst eine Genauigkeit von ca. 10%.

Umgekehrt lassen sich mittels der Fig. 3 und 4 leicht die Versuchsbedingungen (Bandbreite, Multiplier) wählen, damit eine gewisse Genauigkeit (SNR) gewährleistet ist.

Wir danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS, der die Ausführung dieser Arbeit unterstützte (Gesuch Nr. 1284).

SUMMARY

The theoretical sensitivity of a method of measuring the polarisation ratios of RAMAN lines, using rotating polariser, is investigated. By this procedure the depolarisation ratio is directly determined as the amplitude of a certain side band in the output of the electron multiplier used as detecting device. Formulas and curves are given, which allow the choice of experimental conditions, given the intensity of a RAMAN line and the signal to noise ratio to be expected as a function of ϱ .

Physikalisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

166. Strahlungchemie der Kohlenwasserstoffe

2. Mitteilung¹⁾

Benzol - Cyclohexan

von Tino Gäumann

(3. VI. 61)

1. Einleitung

In der ersten Mitteilung dieser Reihe berichteten wir über die Abhängigkeit der Wasserstoff- und Dimerenproduktion in Benzol von der Ionisationsdichte der Strahlung. In dieser Arbeit wird Cyclohexan als weiterer Parameter verwendet, um Einsicht in die Strahlungchemie der Aromaten zu erhalten. Die Chemie der Sekundärprodukte

¹⁾ 1. Mitteilung: J. physic. Chemistry 65, 703 (1961).

der Radiolyse von Cyclohexan²⁾ sowie der Einfluss von Radikalfängern³⁾ sind weitgehend bekannt, wobei aber die Aufstellung eines befriedigenden Reaktionsmechanismus noch auf Schwierigkeiten stösst. Benzol wird als sehr resistent gegen Strahlung betrachtet⁴⁾; die Hauptprodukte seiner Radiolyse sind hochpolymerer Art und in ihrer Natur noch wenig bekannt. Mischungen beider Substanzen werden als Modellbeispiel für Energieübertragung betrachtet⁵⁾. Die meisten radiolytischen Untersuchungen in diesem Problemkreis bestimmten die Gasentwicklung (H_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , CH_4 usw.). Da die radiolytische Zersetzung des Rings aber nur einen kleinen Teil des chemischen Geschehens in Benzol ausmacht, sind die Schlüsse, welche aus solchen Untersuchungen gezogen werden, mit Ungewissheit behaftet. GORDON *et al.*⁶⁾ machten als erste den Versuch, unter bestimmten Bedingungen Einsicht in die Art der Polymerenproduktion zu erhalten. Dabei wurden Biphenyl und teilweise hydrierte bicyclische Verbindungen nachgewiesen. Kürzlich erschien eine Arbeit⁷⁾, die u. W. zum ersten Mal die Dimeren im System Cyclohexan-Benzol zum Ziel hat. Eine Durchsicht der Literatur zeigt, dass die Struktur dieser Produkte nur unvollständig oder unrichtig bestimmt worden ist. Die vorliegende Arbeit schliesst diese Lücke und untersucht, wieweit die Dimeren als Vorstufen der Polymeren in Betracht gezogen werden können.

2. Experimentelles

21. *Reinigung der Substanzen.* – Benzol: PHILLIPS «research grade» oder thiophenfreies Benzol, mit einer PODBIELNIAK-Kolonnen destilliert. Im Hochvakuum entgast und zur Trocknung auf LINDE Molecular Sieves A5 sublimiert. Zwischen beiden Benzolsorten konnte kein Unterschied festgestellt werden. Gas-chromatographisch konnten im Mono- und Dimcrengebiet keine Verunreinigungen bestimmt werden.

Cyclohexan: PHILLIPS «research grade», über Silicagel chromatographiert, oder FLUKA «benzolfrei», mit H_2SO_4 ausgeschüttelt, neutralisiert und über Na destilliert.

Jod: *puriss.*, resubl., Ph. H. V.

Gas-chromatographische Referenzsubstanzen: Ihre Herstellung und Reinigung sowie ihre Retentionsindices werden wir an anderer Stelle veröffentlichen.

22. *Bestrahlungen.* Die Substanzen wurden in Rundkolben von ca. 50 ml Inhalt im Hochvakuum mehrmals entgast, evtl. getrocknet (s. o.) und hierauf in zylindrische Ampullen von 1–10 ml Inhalt sublimiert. Dosimetrie mit $FeSO_4$. Die dosimetrierten Intensitäten der Co-Quellen stimmten nur innerhalb $\pm 10\%$ überein, so dass wir den absoluten Fehler unserer Messungen ebenfalls so gross annehmen.

²⁾ R. HENTZ, *J. phys. Chemistry* **59**, 380 (1955); H. A. DEWHURST, *J. chem. Physics* **24**, 1254 (1956); M. HAMASHIMA, M. P. REDDY & M. BURTON, *J. phys. Chemistry* **62**, 246 (1958); H. A. DEWHURST, *ibid.* **63**, 813 (1959); G. E. ADAMS, J. H. BAKENDALE & R. D. SEDGWICK, *ibid.* **63**, 854 (1959); W. S. GUENTNER, T. J. HARDWICK & R. P. NEJAK, *J. chem. Physics* **30**, 601 (1959); P. J. DYNE & W. M. JENKINSON, *Canad. J. Chemistry* **38**, 539 (1960).

³⁾ R. W. FESSENDEN & R. H. SCHULER, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 273 (1957); M. BURTON, J. CHANG, S. LIPSKY & M. P. REDDY, *Radiation Research* **8**, 203 (1958); R. H. SCHULER & G. A. MUCCINI, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 4115 (1959); Mellon Institute Report Nr. RRL-37 (1960).

⁴⁾ T. J. SWORSKI & M. BURTON, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 3790 (1951); S. GORDON & M. BURTON, *Science* **115**, 406 (1952), *Disc. Farad. Soc.* **12**, 88 (1952); W. N. PATRICK & M. BURTON, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 2626 (1954); A. CHAPIRO, *J. phys. Chemistry* **63**, 801 (1959); P. HUYSKENS, P. CLAES & F. CRACCO, *Bull. Soc. chim. belges* **68**, 89 (1959); S. V. STARODUBTSEV & M. N. SIZYKH, *Doklady Akad. Nauk SSSR* **129**, 307 (1959); I. I. CHKEDZI, Y. N. MOLIN, N. Y. BURBEN & V. V. VOEVODOSKII, *ibid.* **130**, 1291 (1960).

⁵⁾ M. BURTON, J. CHANG, S. LIPSKY & M. P. REDDY²⁾, und frühere Arbeiten in dieser Serie.

⁶⁾ S. GORDON, A. R. VAN DYKEN & T. F. DOUMANI, *J. phys. Chemistry* **62**, 20 (1958).

⁷⁾ G. R. FREMAN, *J. chem. Physics* **33**, 71 (1960).

Für die Bestrahlung mit Elektronen und α -Teilchen wurde analog vorgegangen. Glasgefäße mit einem dünnwandigen Glasfenster und innen mit SnO_2 oder aussen mit Aquadag belegt, dienten als Behälter für die Lösungen. Bei Bestrahlung mit Elektronen wurde mit einem Magnetrührer gerührt. Daten der Strahlungsquellen: Elektronen: 2 bzw. 3 MeV; 0,1–9 μA ; 20–25 ml Substanz. α -Teilchen: 32 MeV; 0,08 μA ; 25 ml Substanz.

23. *Analysen.* – 231. *Gas-chromatographie.* Die Schwierigkeit der gas-chromatographischen Analyse bestand darin, geringe Konzentrationen bei hoher Auflösung nachzuweisen. Zwei Verfahren fanden Anwendung: *a*: Variation der Temperatur als Funktion der Zeit. Das gesamte Spektrum kann mit einer Einspritzung erfasst werden. Die Empfindlichkeit, definiert als Signalthöhe pro Mengeneinheit über Rauschen, kann bei fester Zeitkonstante des Detektors relativ konstant gehalten werden. Vorbedingung ist aber separate Heizung des Detektors. Nachteil: Weder das Auflösungsvermögen noch die Retentionszeit sind definiert. Dieses Verfahren kann daher nur zur quantitativen Bestimmung verwendet werden. *b*: konstante Temperatur. Vorteil: Retentionszeiten und Auflösung sind definierbar, und Eichwerte können interpoliert werden. Nachteil: nur ein Teil des Spektrums kann mit einer Einspritzung erfasst werden. Der Zeitbedarf für ein Spektrum ist grösser als bei *a*.

Als Kolonnenmaterial erwies sich Siliconöl DC 710, 5–20% auf Celit oder Chromosorb als am geeignetsten. Andere Kolonnenmaterialien (Emulphor-O, Apiezon L, Asphalt, Ucon, LC 446) wurden nur für vereinzelte Zwecke benutzt.

Katharometer mit He als Trägergas oder Ionisationsdetektoren mit A dienten als Detektoren. Bei letzteren wurden jeweils die tiefersiedenden Fraktionen (Cyclohexan, Benzol) durch einen Nebenschluss um die Zelle geleitet. Damit konnte Verschmutzung und damit Empfindlichkeitsveränderungen des Ionisationsdetektors vermieden werden. Die Empfindlichkeit der Detektoren war jeweils über mindestens 50 Spektren konstanter als 2%. Diese Konstanz konnte aber im allgemeinen nicht ausgenützt werden, da die Vielzahl der Substanzen eine chromatographische Konzentrationsbestimmung erschwerte. Die Auflösung war bei Betrieb mit konstanter Kolonnen-temperatur 1500 theoretische Böden bei einer Kolonnenlänge von 120 cm, bei variabler Temperatur ca. 400 th. Böden bei 250 cm Kolonnenlänge.

In lang bestrahlten Lösungen von hohem Benzolgehalt konnte das Auftreten von Zersetzungen innerhalb der Kolonne beobachtet werden⁸⁾. Das flache Sekundärmaximum lag ungefähr an der gleichen Stelle wie das Signal von Phenylcyclohexan. Die Vielzahl der Substanzen in diesem Gebiet gestattete keine eindeutige Zuordnung. Aus chemischen Gründen nehmen wir an, dass es sich um die Zersetzung von Phenylcyclohexadienen oder Phenylhexatrien handelt.

232. *Hydrierung.* Zur Verminderung der Anzahl der Substanzen und zur Stabilisierung labiler Verbindungen wurde ein Teil der Lösungen in Benzol an PtO_2 -Katalysator nach ADAMS & SHRINER hydriert und die Wasserstoffaufnahme gemessen. Innerhalb 20 bis 60 Min. werden die nichtaromatischen Doppelbindungen hydriert. Hydrierung in Äthanol-Eisessig ergibt nicht-aromatische Naphtene.

233. *Polymerenbestimmung.* Die Bestimmung des Polymerengehalts erfolgte durch Sublimation oder Destillation im Hochvakuum und Wägen des Rückstands. Zwischen Sublimation und Destillation ergaben sich gewichtsmässig keine grösseren Unterschiede als 10%, hingegen wurde beobachtet, dass die Sublimation eine bessere Trennung zur Folge hat und glatter verläuft. Im Sublimat wurden der Dimeranteil und im Rückstand das Benzol bestimmt und die Polymerenwerte entsprechend korrigiert. Die Korrektur betrug je nach Dosis 3–25% des $G(\text{Pol.})$ -Wertes.

234. *Jodierung.* Zur weiteren Charakterisierung wurde ein Teil der bestrahlten Lösung mit einem Überschuss an Jod versetzt. Die Cyclohexadiene werden dabei unter Bildung von Jodwasserstoff zu den entsprechenden Aromaten dehydriert. Es konnten ähnliche Farbeffekte (Auf-treten von grünen Lösungen) beobachtet werden wie in Lösungen, die bereits während der Bestrahlung Jod enthielten.

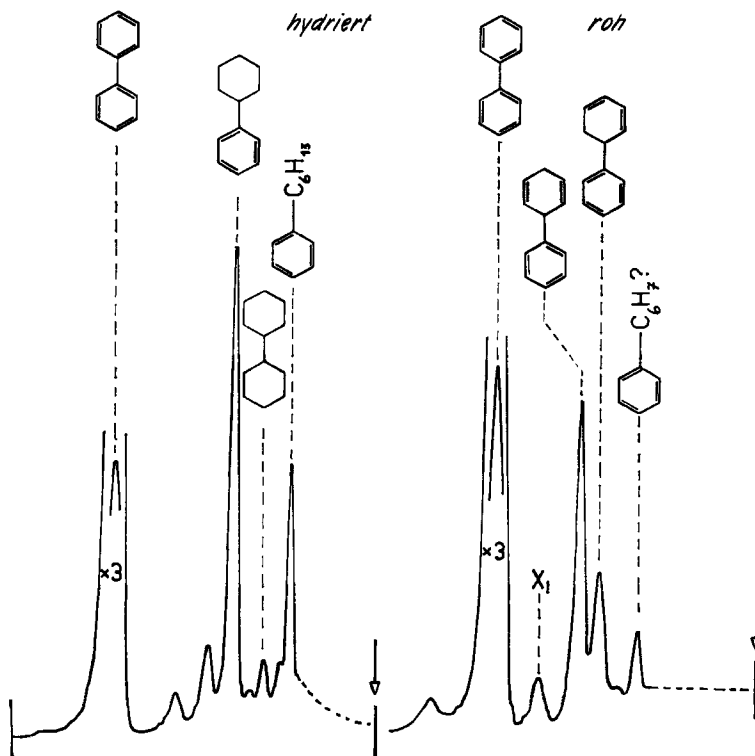
3. Resultate

31. *Benzol.* – 311. *Identifikation der Substanzen.* Diejenigen Substanzen, die im Dimerengebiet auch bei kleinen Dosen (< 5 Mrad) gefunden werden können, sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Identität der Produkte wurde durch Vergleich mit

⁸⁾ J. KALLEN & E. HEILBRONNER, Helv. 63, 489 (1960).

Tabelle 1. *Dimere in bestrahltem Benzol*

Substanz	Relat. Retentionszeit		G_0 Molekel/ 100 eV
	DC 710 130°C	Emulphor-O 148°C	
<i>a. Nicht hydriert</i>			
Phenylhexatrien (?)	0,51	0,40	(0,02)
Phenylcyclohexadien-2,4	0,62	0,48	0,029
Phenylcyclohexadien-2,5	0,70	0,53	0,041
X_1	0,82	0,74	(0,005)
Biphenyl	1,00	1,00	0,062
<i>b. Hydriert</i>			
3-Phenylhexan	0,19	0,11	0,001
1-Phenylhexan	0,34	0,20	0,01
Bi-cyclohexyl	0,41	0,18	0,007
Phenylcyclohexan	0,57	0,36	0,070
Biphenyl	1,00	1,00	0,062

Fig. 1. *Gas-chromatogramm des Dimerengebiets DC 710; 120 cm; 125°*

den synthetisierten Substanzen an zwei Kolonnenmaterialien (Siliconöl DC 710, Emulphor-O) über ein grösseres Temperaturgebiet sichergestellt. Eine Ausnahme bildet das Phenylhexatrien, das uns nicht zu Vergleichszwecken zur Verfügung stand.

Eine Kombination von einem Gaschromatographen mit einem Massenspektrographen erlaubte die Bestimmung der Molekulargewichte bzw. der Massenspektren⁹⁾.

Die Identität einer Substanz (X_1) mit dem Molekulargewicht 154 ist nicht bekannt. Eine Reihe weiterer Substanzen mit G -Werten unter 0,01 konnten nur gaschromatographisch festgestellt werden. Sie sind demzufolge nicht in Tab. 1 aufgeführt. In Fig. 1 sind die Gaschromatogramme des Dimerengebiets dargestellt. Es ist ersichtlich, dass Biphenyl und die Phenylcyclohexadiene die Hauptprodukte der Radiolyse im Dimerengebiet darstellen. Mit steigender Dosis nimmt die Anzahl der Verbindungen rasch zu, teilweise durch Hydrierung obiger Dimeren, teilweise durch Zersetzung oder Synthese aus Sekundärprodukten.

Das Trimerengebiet konnte bis jetzt nur summarisch erfasst werden. Im hydrierten Zustand handelt es sich um ein Gemisch von mindestens 26 Substanzen, die Gegenstand einer späteren Publikation bilden werden.

312. *Abhängigkeit von der Art der Bestrahlung.* Der LET-Effekt (Linear Energy Transfer) wurde in der ersten Publikation dieser Reihe behandelt¹⁾. Die Biphenylproduktion bleibt im Rahmen der Fehlergrenzen konstant, während die Phenylcyclohexadienproduktion mit grösserer Ionisationsdichte der Strahlung zunimmt.

313. *Abhängigkeit von der Intensität der Dosis.* Die Intensität der ⁶⁰Co-Strahlung wurde im Bereich von 70–400 krad/h, diejenige der Elektronenbestrahlung im Verhältnis 1:10 (30–300 Mrad/h für 30 Mrad, 3–33 Mrad/h für 8 Mrad), diejenige der α -Strahlung von 4–18 Mrad/h verändert. Innerhalb dieser Bereiche konnten keine signifikanten Dosisabhängigkeiten beobachtet werden. Ebenfalls stimmen die Resultate für γ - und Elektronenstrahlung überein.

314. *Abhängigkeit von der Dosis.* Innerhalb des untersuchten Gebiets von 1–550 Mrad blieb die Biphenylproduktion konstant. Da diese weder eine Dosis- noch eine LET-Abhängigkeit zu zeigen scheint, ist die Verwendung der Biphenylproduktion in Benzol für die Dosimetrie grosser Dosen sinnvoll.

Es ist üblich, mit dem sog. $G(x)$ -Wert die Anzahl Molekeln x zu bezeichnen, die pro 100 eV in Lösung absorbiertes Energie gebildet werden. *Ceteris paribus* entspricht der $G(\text{Polymer})$ -Wert der Anzahl der zur Polymerenbildung verbrauchten Benzolmolekeln, der $G(\text{hydr.})$ -Wert der Anzahl hydrierbarer Doppelbindungen (wo nichts anderes angegeben Hydrierung mit Pt in Benzol). In Fig. 2 sind die G -Werte einiger der bestimmten Substanzen als Funktion der Dosis dargestellt. Mit C12 wird die Summe aller (wesentlichen) Dimeren, mit C18 analog diejenige aller Trimeren bezeichnet. Die Gebiete werden wie folgt definiert: Das Dimerengebiet erstreckt sich von 1-Cyclohexylhexan bis Biphenyl, daran anschliessend das Trimerengebiet bis p -Terphenyl. Diese scheinbar willkürliche Einteilung erweist sich in der Praxis als ausserordentlich zweckmässig. In Analogie zu $G(\text{Pol.})$ sind $G(\text{C12})$ bzw. $G(\text{C18})$ auf die Anzahl verbrauchter Benzolmolekeln bezogen.

Die in Tab. 1 angegebenen G -Werte sind auf die Dosis Null extrapoliert. Der relative Fehler gegenüber Biphenyl übersteigt für G -Werte über 0,01 nicht 5%, während, wie oben erwähnt, der absolute Fehler infolge der Dosisunsicherheit grösser sein kann.

32. *Benzol-Jodgemische.* – 321. *Begründung.* Infolge der kleinen Bildungswärme für das Jodradikal ist es üblich geworden, durch Zugabe von Jod in die zu bestrahlende

⁹⁾ T. GÄUMANN & H. WIDMER, in Vorbereitung.

Lösung die entstehenden Radikale abzufangen und aus dem Jodverbrauch ihre Konzentration zu bestimmen¹⁰). Ein solches Vorgehen ist in der Reihe der Aromaten aus drei Gründen nicht zulässig: zum ersten bilden die Aromaten mit Jod sehr leicht Komplexe; zum zweiten entstehen bei der Bestrahlung labile Cyclohexadien-Ringe, die entweder unter Bildung von Jodwasserstoff reduziert werden oder Jod anlagern (ein solches Verhalten zeigen neben Jod die meisten Radikalfänger); zum dritten darf

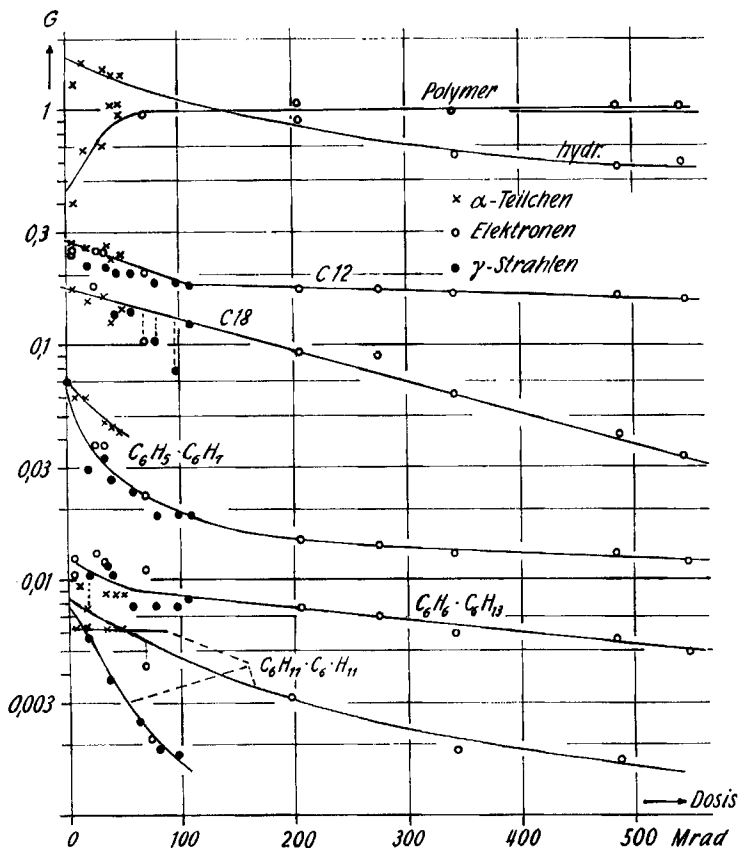


Fig. 2. Benzol: G-Werte als Funktion der Dosis

Jod nur für solche Radikale als Radikalfänger betrachtet werden, die ausschliesslich durch Rekombination verschwinden. Dies trifft für das Phenylradikal nicht zu. In Anbetracht der Tatsache, dass mehrere Untersuchungen über Benzol-Jodgemische publiziert worden sind¹¹), schien es uns aber trotzdem von Interesse, Benzol-Jodgemische näher zu untersuchen.

322. *Identifikation der Substanzen.* Wird zu bestrahltem Benzol sukzessive Jod zugegeben, so werden die Phenylcyclohexadiene zu Biphenyl dehydriert. Zehnfacher

¹⁰) E. W. WEBER, P. F. FORSYTH & R. H. SCHULER, *Radiation Research* 3, 68 (1955).

¹¹) R. H. SCHULER, *J. physic. Chemistry* 60, 381 (1956); G. MESHITSUKA & M. BURTON, *Radiation Research* 10, 499 (1959); M. BURTON, J. CHANG, S. LIPSKY & M. P. REDDY, *J. chem. Physics* 26, 1337 (1957); 27, 823 (1957); A. T. FELLOWS & R. H. SCHULER, im Druck.

Jodüberschuss genügt für eine vollständige Dehydrierung. Wird das Jod mitbestrahlt, so sind die Effekte ähnlich. Der im folgenden verwendete Maßstab für die Konzentration des Jods ($\mu\text{Mol/g.Mrad}$) ergibt einen einfachen Zusammenhang mit dem G -Wert, indem eine Reaktion mit einem G -Wert von 1 pro 1 Megarad nahezu $1\mu\text{Mol/g}$ Substanz erzeugt.

Der Biphenylgehalt nimmt mit steigender Jodkonzentration zu, wobei ein Maximum und ein Minimum durchlaufen werden. Der Phenylcyclohexadiengehalt nimmt zuerst ab, um später wieder anzusteigen. Zusätzlich wird Phenyljodid gebildet, ausserdem wird oberhalb $0,14\mu\text{Mol/g.Mrad}$ nicht alles Jod verbraucht. Werden die Konzentrationen x in der obenerwähnten Dimension ausgedrückt, so ergibt sich für beide Substanzen ein linearer Zusammenhang, der durch die folgenden Regressionsgeraden ausgedrückt werden kann:

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{J}] = - (0,20 \pm 0,30) \cdot 10^{-3} + (0,48 \pm 0,03) [\text{J}_2]^{12},$$

$$[\text{J}_2]_{\text{frei}} = (80 \pm 50) \cdot 10^{-3} \cdot ([\text{J}_2] - 0,14 \pm 0,07).$$

Bei höheren Jodkonzentrationen wird Kohlenstoff in Form von Graphit abgeschieden, was wiederum durch eine Regressionsgerade dargestellt werden kann:

$$[\text{C}] = (10 \pm 2) ([\text{J}_2] - 0,05 \pm 0,03).$$

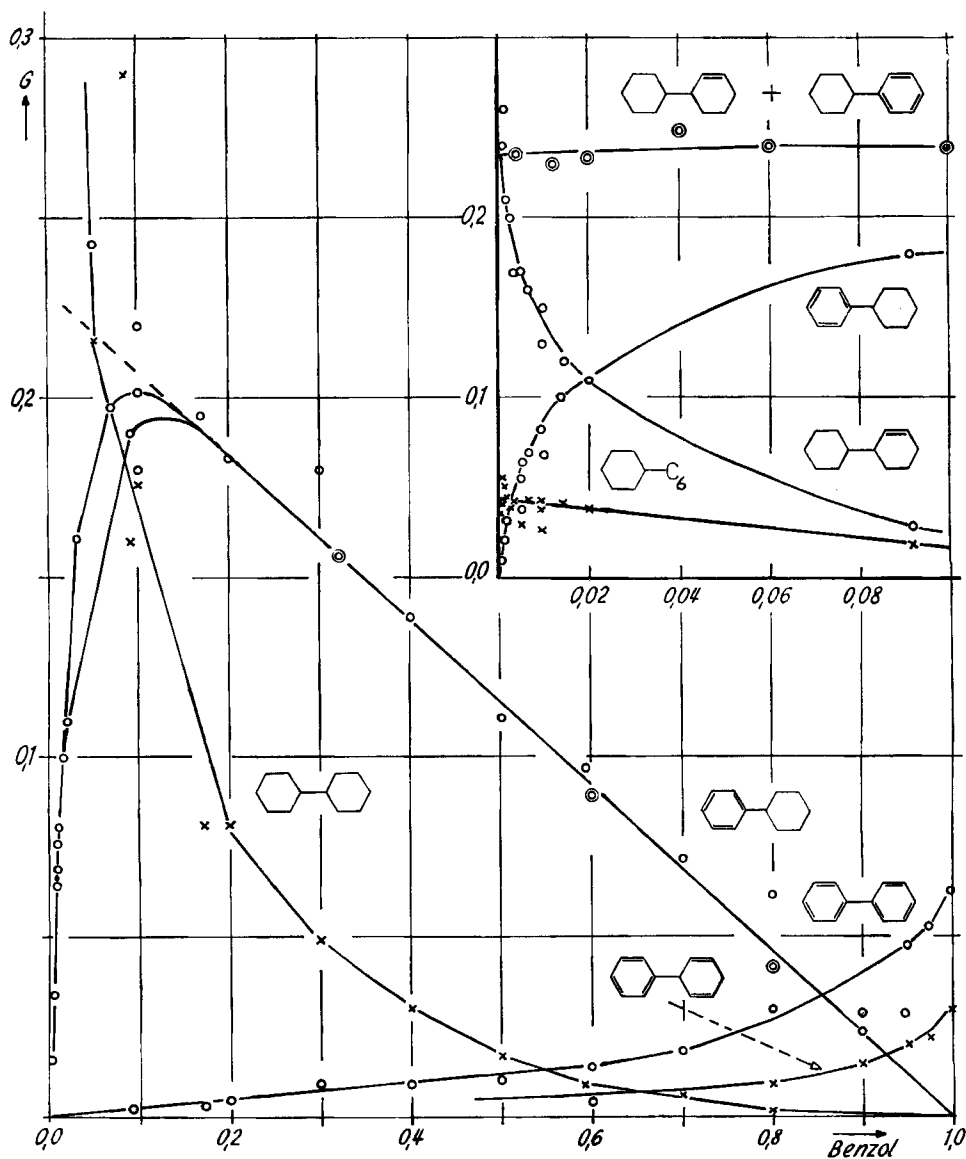
Der Polymerengehalt nimmt bei Jodzugabe rasch ab, um einen konstanten G -Wert von 0,66 anzunehmen¹³⁾. Die Lösungen wie auch der Polymerenrückstand ändern mit steigender Jodkonzentration ihre Farbe von gelb in tiefgrün. Eine bestrahlte Lösung, der nachträglich genügend Jod beigefügt wird, wird ebenfalls grün. Beim Hydrieren in Benzol schlägt die Farbe nach gelb um. Die grünen Substanzen sind ausschliesslich in der Polymerenfraktion enthalten; es könnte sich evtl. um «charge-transfer»-Komplexe handeln.

323. *Abhängigkeit von Grösse und Intensität der Dosis.* Die verwendeten Resultate wurden an Lösungen gemessen, die mit ca. 200 Mrad bei 300 krad/h bestrahlt worden waren. Eine Abhängigkeit von der Dosis oder der Intensität wurde nicht untersucht. Wie für die andern Bestrahlungen war die Temperatur 30–40°. Für schwere Atome kann nicht angenommen werden, dass die Energieabsorption proportional ihrer Elektronenfraktion erfolgt. Zur Vereinfachung wurde für alle Benzol-Jodgemische die gleiche Energieabsorption wie für das reine Benzol vorausgesetzt, d. h. die Dosen für grosse Jodkonzentrationen sind wahrscheinlich grösser als angenommen.

33. *Benzol-Cyclohexan-Gemische.* In Cyclohexan werden als wesentliche Dimere Bi-cyclohexyl und Cyclohexyl-cyclohexen gebildet. Die G -Werte beider Produkte zeigen eine Dosisabhängigkeit im Megarad-Gebiet. Schon kleine Mengen von Benzol haben zur Folge, dass diese beiden G -Werte drastisch reduziert werden. Dieser Effekt, zusammen mit dem Wunsch, einige Nebenprodukte zu bestimmen, verlangten die Bestrahlung bei höheren Dosen (5–20 Mrad), als für reines Cyclohexan angemessen wäre. Die in Fig. 3 angegebenen Werte sind daher Minimalwerte, dies um so mehr, als

¹²⁾ Die jeweils angegebenen Fehler entsprechen einer Sicherheitsschwelle von 95%, berechnet aus der Regression oder der Mittelung.

¹³⁾ Da das Polymere noch Jod enthält, ist der wirkliche $G(\text{Pol.})$ -Wert, bezogen auf Benzol, noch kleiner.

Fig. 3. *G*-Werte für Cyclohexan-Benzol

evtl. nicht verhindert werden konnte, dass Spuren von Benzol aus der Vakuumleitung in das reine Cyclohexan gelangte.

Neben der Verminderung der Dimerenproduktion bewirkt Benzol in Cyclohexan, dass als neues Produkt Phenylcyclohexan auftritt. Sein *G*-Wert erreicht bei einem Elektronenbruchanteil von 0,12 von Benzol ein Maximum und nimmt hierauf linear mit der Cyclohexankonzentration ab. Die Zunahme mit sehr kleinen Benzolkonzentrationen ist nicht linear. Die Abnahme der *G*-Werte von Cyclohexyl-cyclohexen und

Bi-cyclohexyl erfolgt so rasch, dass ihr G -Wert bei 10% Benzolgehalt nunmehr 10–20% ihres Wertes in reinem Cyclohexan beträgt. Eine weitere Substanz mit der relativen Retentionszeit 0,41 gegenüber Phenylcyclohexan, die wir als 1-Cyclohexyl-hexan identifizierten, zeigt eine geringere Abhängigkeit gegenüber der Benzolkonzentration.

Der G -Wert von Biphenyl verläuft bis zu einer Benzolkonzentration von 60% innerhalb der Fehlergrenzen linear, um dann rascher anzusteigen. Phenylcyclohexadien-(2,5) scheint ein ähnliches Verhalten zu zeigen, das Trennvermögen der Gaschromatographiekolonnen war jedoch für das Gebiet mittlerer und kleiner Benzolkonzentrationen zu klein. Einige Substanzen, deren Retentionszeiten zwischen denjenigen von Cyclohexylhexan und Phenylcyclohexadien liegen, konnten nicht identifiziert werden.

Tabelle 2. Polymerenwerte für Cyclohexan-Benzolgemische

Benzolgehalt % (Elektronenbruch)	100	80	60	33	90	40	10
Dosis (Mrad) . . .	80	80	80	80	250	150	30
G' (Pol.)	0,82	1,14	1,04	1,64	1,00	1,76	1,54
G'_{J_2} (Pol.)	0,74	0,30	0,33	0,19			

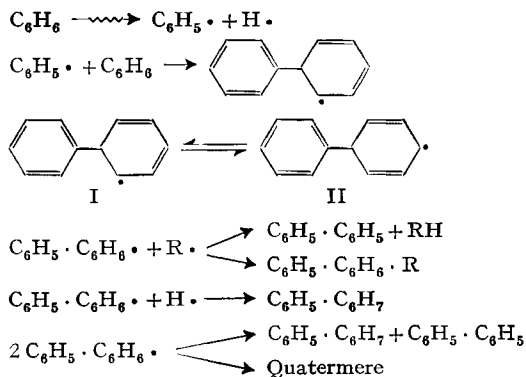
Für eine Reihe von Gemischen wurden wiederum die Polymerenwerte bestimmt, die in Tab. 2 zusammengestellt sind. Mit G' (Pol.) wird derjenige Polymerenanteil bezeichnet, der zurückbleibt, wenn über 95% der Dimerenfraktion wegsublimiert sind. Für den G (Pol.)-Wert ist noch der Dimeren- und evtl. ein kleiner Trimerenanteil zu addieren. Ein Teil der Lösungen wurde mit Jod bestrahlt, der entsprechende Polymerenwert ist mit G'_{J_2} (Pol.) bezeichnet. Der Jodverbrauch ist in allen Fällen ungefähr gleich. Der Polymerenwert ohne Jod nimmt mit sinkendem Benzolgehalt zu, derjenige mit Jod ab. Die Wasserstoffaufnahme ist mit G (hydr.) = 0,72 für Benzol-Cyclohexan 9:1 (250 Mrad), 0,76 für 1:9 (30 Mrad) praktisch konstant.

4. Diskussion

41. *Benzol*. Auf Grund ihrer bescheidenen Wasserstoffentwicklung bei der Bestrahlung ist es üblich geworden, die Aromaten als besonders strahlungsstabil zu betrachten. Der G -Wert von 1 für die Polymerenbildung schwächt aber eine solche Aussage wesentlich ab. Im Gegensatz zu den Paraffinen lässt sich bei Benzol nur ein Teil der Polymerenproduktion mit Radikalfängern unterdrücken, die restlichen Polymeren müssen entweder über eine sehr rasch verlaufende Radikalreaktion, eine Reaktion mit andersartigen Reaktionspartnern (Ionen, angeregte Zustände) oder über einen neuen, für den Radikalfänger charakteristischen Prozess gebildet werden. Auffällig, wenn auch statistisch nicht gesichert, ist das Absinken der Polymerenproduktion bei kleinen Dosen auf einen Wert, welcher der Summe der Dimeren und Trimeren entspricht. Dies lässt die Vermutung aufkommen, dass die ersten stabilen Zwischenprodukte der Polymerenproduktion im Trimeren- und Dimerengebiet zu suchen sind.

Auf Grund der Erkenntnisse, die aus den Reaktionen von Phenylradikal in Benzol (Peroxydzersetzung) gewonnen werden können¹⁴), lässt sich die Dimerenbildung wie folgt formulieren:

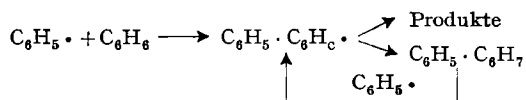
¹⁴) E. L. ELIEL, S. MEYERSON, Z. WELVART & S. H. WILEN, J. Amer. chem. Soc. 82, 2936 (1960), und dort zit. Referenzen.



Die Dimerenradikale I und II können sich mit Phenylradikalen zu Trimeren oder mit gleichen Species zu Quatermeren rekombinieren. Die Aktivierungsenergie der Anlagerung von Phenylradikal an Benzol ist nicht bekannt, dürfte aber 1 kcal/Mol nicht übersteigen. Die Wasserstoffatome werden bei der verwendeten Strahlungsdichte der γ -Strahlung von Benzolkernen abgefangen, bevor sie zu Wasserstoffmolekeln rekombinieren können. Wir betrachten es als nicht ausgeschlossen, dass analog den Paraffinen ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \rightarrow -\text{CH}=\text{CH}- + \text{H}_2$) ein Teil der Wasserstoffentwicklung über einen unimolekularen Prozess unter gleichzeitiger Bildung von Benzyn erfolgt¹⁵⁾. Das instabile Benzyn reagiert sofort weiter. Die Substanz X₁ in Tab. 1 könnte das Produkt einer Anlagerung von Benzyn an Benzol sein. Bei der Bestrahlung mit stärker ionisierender Strahlung ist die lokale Radialkonzentration grösser, die Rekombinationswahrscheinlichkeit für Wasserstoffatome nimmt zu, womit der grössere G(H₂)-Wert erklärt werden kann¹⁾. Die Abspaltung eines Wasserstoffatoms von I oder II ist ein unimolekularer Prozess, der durch die Wasserstoffatomkonzentration kaum beeinflusst wird, im Gegensatz zu der Rekombination von I bzw. II mit H innerhalb des «tracks», die mit den Rekombinationsreaktionen ausserhalb des «tracks» in Konkurrenz treten. Damit erklärt sich die Konstanz der Biphenylproduktion und der steigende Anteil an Phenylcyclohexadienen mit steigendem LET.

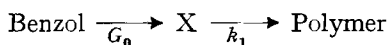
Das Verhältnis von Phenylcyclohexadien-(2,4) zu Phenylcyclohexadien-(2,5) ist innerhalb der Fehlergrenzen über den ganzen Dosisbereich mit $1:1,35 \pm 0,15$ konstant und dürfte durch die Reaktionstemperatur bedingt sein. Eine diesbezügliche Untersuchung ist im Gang.

Vom Dimerengebiet kommt Biphenyl wegen seiner verglichen mit Benzol grösseren Strahlungsstabilität¹⁶⁾ für eine Polymerenbildung nicht in Frage. Dafür spricht auch, dass nur Spuren von Terphenylen und Quaterphenylen bestimmt werden konnten. Dies wird auch durch das Fehlen einer Dosisabhängigkeit bestätigt. Neben der oben angeführten direkten Polymerisation durch Rekombination zweier Dimerenradikale besteht die Möglichkeit einer Radikalübertragung:



¹⁵⁾ G. WITTIG, *Angew. Chem.* 69, 245 (1957); *Experientia* 14, 389 (1958); E. F. JENNY, M. C. CASERIO & J. D. ROBERTS, *ibid.* 14, 349 (1958).

wobei aus Phenylradikal Benzol und aus Phenylcyclohexadien Phenylcyclohexadienyl entstehen. Die Biphenylproduktion wird dadurch nicht beeinflusst. Das kinetische Gleichungssystem, das aus obiger Reaktionsfolge resultiert, kann ohne vereinfachende Annahmen nicht geschlossen gelöst werden. Für Phenylhexatrien und die C_{18} -Gruppe kann das einfache Reaktionsschema einer Konsekutivreaktion formuliert werden:

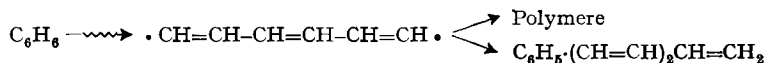


$$G = (G_0/k_1 D) (1 - e^{-k_1 D}),$$

wobei D die Dosis und k_1 die Geschwindigkeitskonstante für den Verbrauch an dimeren, bzw. trimeren Produkten ist. Sie nimmt für Phenylhexatrien den Wert $k_1 = 2.10^{-3}$ /Mrad, für die Trimerengruppe 3.10^{-3} /Mrad an. Die Werte sind etwas kleiner als diejenigen, die für Olefine in Paraffinen gemessen worden sind¹⁷⁾. Die in Figur 2 eingezeichneten Kurven sind auf Grund dieser Zahlen berechnet.

Die Polymerenfraction hat einen stark ungesättigten Charakter, wie die gelbe Farbe, $G(\text{hydr.})$ und die Jodaufnahme nach der Bestrahlung zeigen. Im Gegensatz zur Dimerenfraction bilden bereits in der Trimerengruppe die Polyphenyle nur einen minderen Anteil. Von PATRICK & BURTON⁴⁾ wurde die Bromierungszahl der Polymerenfraction bestimmt. Diese Bromierungszahl ergibt infolge der Dehydrierung der Cyclohexadiene stets eine untere Grenze für die Anzahl der vorhandenen Doppelbindungen. Aus der Arbeit ist ausserdem nicht ersichtlich, wieviel für die Wegsublimierung der Dimeren- und evtl. eines Teils der Trimerenfraction korrigiert werden muss. $G(\text{hydr.})$ stellt im Gegensatz dazu eine obere Grenze dar, da noch eventuell ungesättigte Monomere in Lösung sein können. Analog den ungesättigten Dimeren werden die Polymere mit steigender Dosis, d. h. mit zunehmender Konzentration, vermehrt angegriffen, so dass sowohl die Bromierungszahl wie auch $G(\text{hydr.})$ abnehmen.

In der Literatur herrschen einige Kontroversen über die Möglichkeit der Ringöffnung unter Bestrahlung. Wenn wir auch die Ansicht von GORDON *et al.*⁶⁾ über die Nachweismöglichkeit von Hexatrien teilen, so zeigt das Auftreten einer zu 1-Phenylhexan hydrierbaren Substanz, dass das Hexatrienbiradikal als Intermediär-Substanz auftreten muss:



Die hydrierbare Substanz wäre demzufolge Phenylhexatrien. Die massenspektroskopische Molekulargewichtsbestimmung ($m/e = 156$) unterstützt diese Hypothese. Gleichzeitig wird verständlich, warum die Substitution an der Kette mehrheitlich in 1-Stellung statt wie zu erwarten in die 2- und 3-Stellungen geht¹⁸⁾. Die kleinen Mengen von 3-Phenylhexan im hydrierten Benzol entstehen eventuell durch Umlagerung beim Hydrieren.

¹⁶⁾ R. H. D. GERCKE & C. A. TRILLING, US Atomic Energy Commission Report NAA-SR-3835 (1959); K. L. HALL & F. A. ELDER, J. chem. Physics 31, 1420 (1959); W. G. BURNS, Atti Congr. sci., Rassegna intern. elettronica nucleare 6a, Roma 3, 97 (1959); J. M. RAYROUX & P. BÄRTSCHI, Helv. 43, 484 (1960).

¹⁷⁾ C. D. WAGNER, J. phys. Chemistry 64, 231 (1960).

¹⁸⁾ H. WIDMER, persönl. Mitteilung.

42. *Benzol-Cyclohexan*. Die Produktion von Wasserstoff und Bi-cyclohexyl bei der Bestrahlung von Cyclohexan wird durch geringe Mengen Benzol drastisch reduziert. Dies wird als Beispiel für eine Energieübertragung von Cyclohexan auf Benzol angesehen⁵⁾, wobei letzterem die Fähigkeit zugesprochen wird, diese Energie ohne chemische Geschehen zu vernichten. Obgleich diese Möglichkeit nicht ohne weiteres von der Hand gewiesen werden kann, zeigt die Polymerenverbindung in Gemischen (Tab. 2 und 19)), dass nicht unbedingt eine Verringerung, sondern nur eine Verlagerung des chemischen Geschehens auftritt. Benzol tritt mit dem Einfang von Wasserstoffatomen in Konkurrenz mit ihrer Rekombination zu Wasserstoff. Gleichzeitig wird auch das Cyclohexylradikal unter Polymerenbildung abgefangen.

Die Summe der *G*-Werte von Phenylcyclohexan und Cyclohexylcyclohexen ist eine lineare Funktion der Cyclohexankonzentration. Dies ist ein Hinweis, dass beide ein gemeinsames Radikal als Vorstufe haben, das von Benzol bzw. Cyclohexyl abgefangen wird. Cyclohexenyl-(3) aus der Umradikalisierung von Cyclohexyl mit Cyclohexen erscheint uns wenig wahrscheinlich, da zumindest der *G*-Wert für Cyclohexen eine nichtlineare Funktion der Benzolkonzentration ist²⁰⁾.

VON FREMAN⁷⁾ ist das Phenylcyclohexan als Cyclohexadienyl-cyclohexyl aufgefasst worden. Massenspektroskopisch und gas-chromatographisch (DC 710- und Emulphor-O-Kolonnen über 80° Temperaturbereich) ist aber das Phenylcyclohexan des bestrahlten Gemischs identisch mit dem synthetischen Produkt.

43. *Jodhaltige Gemische*. Der Einfluss von Jod in Benzol zeigt bei kleinen Jodkonzentrationen (einige $\mu\text{Mol J}_2$ pro g Benzol bei 200 Mrad) die folgenden Tatsachen:

a) Die Abnahme an Phenylcyclohexadien ist proportional dem Jodgehalt, wobei das Verhältnis Phenylcyclohexadien-(2,5) zu Phenylcyclohexadien-(2,4) von 1,35:1 zu 2:1 ansteigt.

b) Die Zunahme an Biphenyl ist grösser, als der obigen Abnahme entsprechen würde.

c) Pro 1 Molekel J_2 werden 0,5 Molekel Phenyljodid gebildet.

Bei der Dehydrierung von Phenylcyclohexadien oder seiner Vorstufe wird Jodwasserstoff und Biphenyl gebildet. Da ein Teil des Phenylcyclohexadiens zur Polymerenproduktion wieder verbraucht wird, muss die Biphenylzunahme grösser sein, als der Abnahme des Phenylcyclohexadiens entspricht. Die Jodwasserstoffproduktion wurde von MESHITSUKA⁴⁾ gemessen, der für den Grenzfall hoher Dosen *G*(HI) zu 0,23 bestimmte. Die Phenyljodid-Bildung lässt sich auf eine Radikalfängerwirkung des Jods für Phenylradikale zurückführen, wobei Jod etwa 300mal wirksamer wäre als Benzol. Das Auftreten von grünen Polymeren und Graphit zeigt aber, dass kompliziertere Reaktionen vorliegen. Das starke Ansteigen von *G*(HI) mit sinkender Dosis steht in Übereinstimmung mit der Hypothese, dass die Phenylcyclohexadiene Vorstufen von Polymeren sind. Dann müsste aber *G*(Phenylcyclohexadien) bei sehr kleinen Dosen auf einen Wert zwischen 0,4 bis 0,9 ansteigen, was aus den vorliegenden Messungen nicht entschieden werden kann.

¹⁹⁾ A. J. SWALLOW, im Druck.

²⁰⁾ P. J. DYNE & J. W. FLETCHER, *Canad. J. Chemistry* 38, 851 (1960).

Herrn Dr. R. H. SCHULER bin ich für gewährte Gastfreundschaft und mannigfache Ratschläge zu tiefem Danke verpflichtet. Herrn Prof. Dr. Hs. H. GÜNTARD danke ich für die wohlwollende Förderung. Die Arbeit wurde vom SCHWEIZERISCHEN CENTENARFONDS, der SCHWEIZERISCHEN KOMMISSION FÜR ATOMWISSENSCHAFT (Projekt A 151) und der US ATOMIC ENERGY COMMISSION unterstützt, was auch hier bestens verdankt sei.

SUMMARY

The behaviour of benzene and its mixtures with cyclohexane and iodine under the influence of ionising radiation is examined. All the more important dimers are identified and a kinetic way of their formation is proposed. This way explains also part of the polymer production. Iodine does not act as a pure radical scavenger. It is shown that energy transfer between cyclohexane and benzene is much less important than was formerly believed.

Radiation Research Laboratories
Mellon Institute, Pittsburgh, USA
und
Physikalisch-chemisches Laboratorium
der ETH, Zürich

167. Das Trennrohr XXIII.

Über den Einfluss der unterschiedlichen Trägheitsmomente auf die Thermodiffusion der 4 Chlorwasserstoffe untereinander¹⁾

von K. Clusius

(6. VI. 61)

Einleitung. – Bei der Thermodiffusion zwischen ⁴⁰Ar einerseits und den Chlorwasserstoffen H³⁵Cl, D³⁵Cl und H³⁷Cl und D³⁷Cl andererseits ist die Massenverteilung in den zweiatomigen Molekeln, d. h. das Trägheitsmoment, von grossem Einfluss¹⁾. Unveröffentlichte Versuche über die Thermodiffusion des ²⁰Ne gegen CH₄, CH₃D, CH₂D₂, CHD₃ und CD₄ deuten ebenfalls auf eine entscheidende Mitwirkung der Trägheitsmomente hin²⁾. Kürzlich publizierte Messungen über die Grösse der Thermodiffusion von HT und DT in D₂ und HT in H₂ haben diese Auffassung bestätigt. In letzterem Falle liess sich der Thermodiffusionsfaktor α auf das additive Zusammenwirken zweier Glieder zurückführen, von denen eines von den Massen m , das andere von den Trägheitsmomenten θ herrührt, was formal folgenden Ausdruck ergibt³⁾:

$$\alpha_{ab} = C_m \frac{m_a - m_b}{m_a + m_b} + C_\theta \frac{\theta_a - \theta_b}{\theta_a + \theta_b} \quad (1)$$

¹⁾ Trennrohr XXII: K. CLUSIUS & P. FLUBACHER, *Helv.* 41, 2323 (1958).

²⁾ Die Bedeutung der Massenverteilung, d. h. der molekularen Trägheitsmomente, in diesen Systemen wurde in einer Diskussionsbemerkung im April 1957 beim «International Symposium on Isotope Separation» in Amsterdam festgestellt; veröffentlicht North Holland Publishing Company 1958, S. 482.

³⁾ J. SCHIRDEWANN, A. KLEMM & L. WALDMANN, *Z. Naturforschg.* 16a, 133 (1961).