

31. Strahlungschemie von Kohlenwasserstoffen

10. Mitteilung [1]¹⁾

LET-Effekte in Toluol

von J. Hoigné, W. G. Burns, W. R. Marsh und T. Gäumann

(28. XI. 63)

1. Einleitung. – Bei der Radiolyse des Benzols ist die Bildung von Polymeren und hauptsächlich der *G*-Wert für Wasserstoff und Acetylen von der Strahlungsart abhängig [2][3][4]. Da die Polymeren eine Mischung verschiedener Produkte sind, ist für eine Aussage über die hier auftretende Reaktionskinetik die Bestimmung einzelner Substanzen notwendig, wobei sich die Dimerprodukte als geeignete Informationsträger erweisen. Bestrahlt man aromatische Molekeln, die eine kleinere Symmetrie als Benzol besitzen, so gibt die grössere Vielfalt der verschiedenen Dimer-Produkte zusätzliche Informationen über mögliche Reaktionswege. Aus diesem Grunde begannen wir in der 3.–5. Mitteilung dieser Reihe [5][6] Untersuchungen an Toluol zu beschreiben. Dabei konnte mit der Annahme, dass die Strahlung die primären Radikale mit homogener Konzentrationsverteilung erzeugt, nur ein Teil der Produktbildung erklärt werden. Die Bildung anderer wichtiger Produkte, wie z. B. des Benzyltoluols, ist nur beim Auftreten besonderer, für die Strahlungschemie charakteristischer Reaktionsbedingungen denkbar. Um diese speziellen Reaktionssysteme zu untersuchen, muss abgeklärt werden, inwiefern Reaktionen höherer Ordnung bezüglich der primär gebildeten, mit der Lösung sehr rasch reagierenden Teilchen, von Bedeutung sind. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit nun auch Toluol Bestrahlungen verschiedener Ionisationsdichte ausgesetzt und die induzierten Prozesse als Funktion des LET-Effektes²⁾ untersucht.

Eine wesentliche Eigenschaft der Einwirkung hochenergetischer Strahlung besteht darin, dass die Energie – im mikroskopischen Maßstab betrachtet – inhomogen auf die Materie abgegeben wird. Die Strahlung erzeugt eine Kaskade von sekundären Elektronen, welche z. T. eine genügend grosse Wechselwirkung mit dem System haben, um einige benachbarte Molekeln gleichzeitig zu ionisieren und anzuregen. Dadurch entstehen längs der Bahn der ionisierenden Teilchen Zentren, sogenannte *spurs*, in denen die primären Teilchen anfänglich in überaus grossen Konzentrationen auftreten. Der Abstand zwischen diesen einzelnen Ionisationszentren ist vom LET, d. h. von der Grösse der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Substanz abhängig. Die mittlere Distanz von Zentrum zu Zentrum längs der Bahn der ionisierenden Strahlung berechnet sich für γ -Strahlung von ⁶⁰Co zu 3000 Å, für Protonen von 10 bzw. 1 MeV zu 230 bzw. 21 Å und für 1 MeV α -Teilchen zu 2,3 Å³⁾. Diese *spurs* haben anfänglich einen Durchmesser von etwa 20 Å und dehnen sich in der Folge durch Diffusion aus [7].

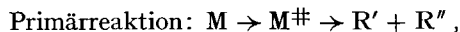
¹⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 259.

²⁾ Der LET (Linear Energy Transfer) ist die differentielle Energieabgabe pro Weglänge in der Bahn des ionisierenden Teilchens ($-dE/dx$).

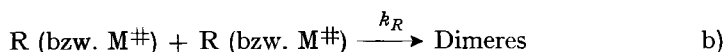
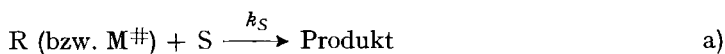
³⁾ Dies gilt unter der Annahme, dass die Energie in *spurs* von je 60 eV an das System abgegeben wird.

Bei grossen LET-Werten überlagern sich die Zentren gegenseitig und bilden eine zylindrische Bahn (*track*). Diese Überlagerung kann die lokale Konzentration noch erhöhen. Geht aber nun die kugelförmige Symmetrie der einzelnen Zentren in eine zylindrische Symmetrie der Ionisationsbahn über, so bewirkt die Diffusion der primären Teilchen hier zudem eine prinzipiell andere, langsamere Konzentrationsabnahme. Das Vorhandensein dieser äusserst inhomogenen Verteilung der primär induzierten Reaktionsteilchen stellt für die Kinetik der Strahlungschemie eine Besonderheit dar. Reaktionen 2. Ordnung können in solchen Systemen eine wesentliche Bedeutung erlangen.

Allgemein können die Reaktionen folgendermassen formuliert werden⁴⁾:



wobei $M^\#$ eine angeregte Molekel ist, die eventuell in R' und R'' dissoziiert. Die dadurch erzeugten Teilchen reagieren z. T. nach Reaktionen erster und zweiter Ordnung:



S ist eine mit dem Radikal reagierende Substanz. Sie kann als Radikalfänger der Lösung beigegeben werden, oder sie wird, im Fall der Aromaten, für viele *species* durch die Lösungsmittel selbst dargestellt. Tritt die Diffusion aus der *spur* als Konkurrenzreaktion zu den Reaktionen a) und b) auf, so erhält man die lokale Konzentration durch eine Auflösung der Gleichung:

$$dc/dt = D \nabla^2 c_R - k_S c_S - k_R c_R^2 .$$

GANGULY & MAGEE [8] berechneten den Verlauf für Reaktionsverhältnisse, bei denen alle Radikale einer Bahn gleichzeitig gebildet werden und in gleichen kugelförmigen Zentren vorliegen. Indem die *spurs* auseinanderdiffundieren, werden sie mit Teilchen von Nachbarzentren interferieren. Das Modell hat ferner die Eigenschaft, dass die Teilchen jederzeit gaussisch verteilt sind und für die Halbwertsbreite der Konzentration nur die Diffusion, nicht aber die Reaktion der Teilchen berücksichtigt wird. Die numerischen Lösungen der Gleichung lassen den qualitativen Verlauf des Einflusses des LET auf die Produktbildung abschätzen. BURNS & BARKER haben die Lösungen für verschiedene Parameter dargestellt und die Anwendung des Ergebnisses auf aromatische Systeme diskutiert [9].

2. Experimentelles. – 21. *Toluol*. Das Toluol wurde wie in der 5. Mitteilung [6] beschrieben gereinigt, entgast und in die Bestrahlungsgefässe abgefüllt.

22. *Die Bestrahlung mit γ -Strahlen* ist ebenfalls in der 5. Mitteilung beschrieben.

23. Für die *Bestrahlung mit Protonen und α -Partikel* wurden VAN-DE-GRAAFF-Generatoren verwendet. Das Bestrahlungsgefäss ist in Fig. 1 dargestellt. Die Strahlen treten durch ein dünnes Nickel-Fenster (0,0025 mm) (1) in das Gefäss. Der Zellenkopf ist aus rostfreiem Stahl angefertigt und ist über eine Glas-Kupfer-Verschmelzung (2) mit dem Glasteil verbunden. In der Zelle befand

⁴⁾ In den Reaktionsschemas soll hier angenommen werden, dass das Elektron innerhalb sehr kurzer Zeit nach dem Ionisationsprozess von der Molekel wieder eingefangen werde. Für die allgemeine Behandlung ist diese Annahme zulässig – solange keine experimentelle Widerlegung gefunden wird.

sich ein in Glas eingeschmolzener Magnetrührer (3). Die Dosimetrie wurde mit der Methode der Ladungs-Messung an einem sorgfältig fokussierten Strahl bekannter Energie und mit einem geeichten Strom-Integrator durchgeführt [3] [10]. Der Fehler der Dosisbestimmung ist 2% für die Bestrahlungen mit Protonen (ausgenommen für die 0,5-MeV-Werte sind 7% zuzulassen) und 8% für die Bestrahlung mit α -Teilchen. Der Partikel-Strahl hatte beim Eintritt in die Lösung einen Durchmesser von etwa 5 mm². Die Stromstärke betrug 0,1 μ A bei den Protonen-Bestrahlungen und 0,1 μ A, bzw. 0,01–0,03 μ A, bei den α -Bestrahlungen.

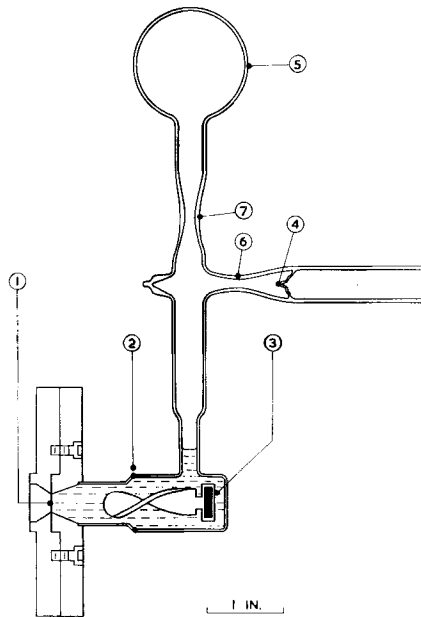


Fig. 1. Bestrahlungszelle für die Bestrahlung mit dem VAN-DE-GRAAFF-Beschleuniger

24. *Produktanalyse.* – 241. *Wasserstoff.* Die Zelle (Fig. 1) wurde nach der Bestrahlung gedreht, so dass die Flüssigkeit in den Kolben (5) floss, an ein Vakuum-System angeschmolzen und die Glasmembran (4) aufgebrochen. Das gesamte, bei -196° flüchtige Gas wurde mit einer TÖPLER-Pumpe abgetrennt und in einer Gasbürette gemessen. Der Wasserstoffanteil, der immer größer als 95% war, konnte an einer Palladium-Membran bestimmt werden. Diese Methode war gas-chromatographisch überprüft. Nachdem das System bei der Verengung (6) abgeschmolzen war, wurde die Flüssigkeit im Kolben erwärmt, so dass sie sich in der Zelle kondensierte und dabei die restlichen Polymeren herauslöste. Der in flüssiger Luft gekühlte Kolben wurde abgeschmolzen (7) und das Produkt bis zur Weiterverwendung unter Vakuum im Dunkeln aufbewahrt. Mit Vergleichsproben, die direkt nach der γ -Bestrahlung weiter analysiert wurden, konnte festgestellt werden, dass die Prozedur keinen Effekt auf die weitere Analyse hatte und dass keine messbaren Veränderungen nach der Bestrahlung einsetzten.

242. *Die Polymeren* wurden durch Wägen des Rückstandes nach Destillation des Monomeren an der Vakuum-Apparatur bestimmt. Wurde die Destillation an 0,2 ml Proben bei 0°C ausgeführt, so zeigten gas-chromatographische Kontrollen des Rückstandes auf Monomeres – und des Sublimates auf Dimeres –, dass die Korrekturen stets kleiner als 5% waren und nicht berücksichtigt werden mussten. Der Fehler des Mittelwertes aus je 2–3 Messungen liegt bei 5%.

243. *Die Dimeren* wurden gas-chromatographisch an einer DC-710-Silikonöl-Kolonnen bei 160° mit 5500 theoretischen Böden aufgetrennt und mit einem Argon-Ionisationsdetektor gemessen. Einige Proben wurden auch an einer Emulphor-O-Kolonnen kontrolliert. Die Eichungen wurden auf die mit γ -Strahlen behandelten Proben bezogen.

3. Resultate. – Die gemessenen G -Werte sind in Tab. 1 zusammengestellt. Auf der 2. Zeile sind die Werte $(dE/dx)_0$ beim Eintritt der Strahlung in die Lösung aufgeführt⁵⁾. Für Protonen geben sie direkt einen Anhaltspunkt über die Veränderungen des LET-Wertes⁶⁾. Für die α -Teilchen ist jedoch der LET-Wert beim Fenster kleiner für 1,5-MeV-als für 0,7-MeV-Teilchen, obschon der mittlere Wert für letztere geringer ausfällt. Im Fall der α -Bestrahlung ist auch zu beachten, dass die Energie sehr nahe dem Fenster des Reaktionsgefäßes abgegeben wird und diese Werte nur einen qualitativen Charakter besitzen.

Tabelle 1. *Bildungswerte, die durch die Bestrahlung mit verschiedenen LET-Werten erzeugt werden*

Strahlung	γ	Protonen					α	
E_0 (MeV)	1,17/1,33	1,78	1,22	0,76	0,70	0,50	1,50	0,70
$(dE/dx)_0$ (eV/Å)	0,02	1,6	2,0	2,8	3,1	3,9	18	24
G (H_2) $\cdot 10^3$	112 <i>110</i>	193 <i>203</i>	204 <i>216</i>	— <i>260</i>	235 —	315 <i>271</i>	— <i>715*</i> (826)	583 <i>572</i>
G (Polymer) $\cdot 10^3$	930 <i>950</i>	1360 <i>1200</i>	1380 <i>1450</i>	— <i>1560</i>	1410 —	1870 <i>1520</i>	— <i>2240*</i> (2400)	1550 <i>1620</i>
G (Benzyltoluol) $\cdot 10^3$	20 <i>20</i>	42 <i>47</i>	42 <i>47</i>	— <i>55</i>	45 —	66 <i>62</i>	— <i>75*</i> (70)	57 <i>57</i>
G (Bitolyl) $\cdot 10^3$	31 <i>37</i>	49 <i>55</i>	46 <i>49</i>	— <i>51</i>	42 —	54 <i>55</i>	— <i>55*</i> (74)	38 <i>41</i>
G (Bibenzyl) $\cdot 10^3$	55 <i>65</i>	89 <i>113</i>	88 <i>100</i>	— <i>100</i>	70 —	91 <i>107</i>	— <i>102*</i> (93)	61 <i>83</i>
ζ (Benzyl-dihydrotoluol) $\cdot 10^3$	28 <i>37</i>	54 <i>58</i>	51 <i>52</i>	— <i>52</i>	42 —	64 <i>55</i>	— <i>51*</i> (56)	60 <i>45</i>
G (X_3) ⁷⁾ $\cdot 10^3$	6 <i>6</i>	21 <i>28</i>	21 <i>16</i>	— <i>16</i>	21 —	24 <i>18</i>	— <i>24*</i> (25)	22 <i>20</i>

Zahl in gewöhnlichem Druck: 30-Mrad-Wert

Zahl in Kursivdruck: 10-Mrad-Wert

Zahl in (.): 3-Mrad-Wert

* = Mittelwert für 0,1 μA und 0,01–0,03 μA Strahlungsintensität.

Der *Effekt der Dosisleistung* wurde für die Bestrahlung mit 1,5-MeV- α -Teilchen durch einen Vergleich von Proben, die mit zwei verschiedenen Intensitäten bestrahlt

⁵⁾ Die Energie-Absorptionswerte wurden additiv aus den Daten für zwei CH_4 und fünf C-Teilchen berechnet. Die Angaben für die Absorptionen wurden W. WHALLING in S. FLÜGGE, Handbuch der Physik 34, 193 (Springer Verlag, Berlin 1948) entnommen.

⁶⁾ Der Zusammenhang zwischen $(dE/dx)_0$ und den mittleren LET-Werten ist in [9], Fig. 1, dargestellt.

⁷⁾ Nicht identifiziert, vgl. [6].

wurden, überprüft. Innerhalb der Messgenauigkeit ist kein Unterschied in der Produktbildung festzustellen.

Alle gemessenen Produkte zeigen mit steigendem LET einen Anstieg:

31. Die *Wasserstoffbildung* steigt innerhalb des gemessenen Bereichs um etwa 600%. Der Anstieg ist namentlich bei höchsten LET-Werten gegenüber den andern Produktbildungen auffallend (Ref. Fig. 2).

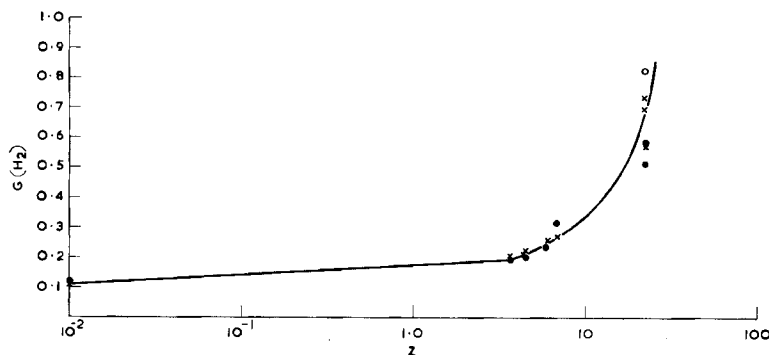


Fig. 2. Die Wasserstoffbildung als Funktion des LET-Wertes Z

$$Z = (1/E_0) \cdot \int_0^{E_0} (-dE/dx) \cdot dE$$

32. Die *Polymeren* weisen einen geringeren Anstieg (100%) auf, jedoch ist die absolute Zunahme des G -Wertes grösser als diejenige des Wasserstoffes⁸⁾.

33. Die verschiedenen *Dimeren* zeigen verschiedene LET-Abhängigkeiten. Die *Benzyltoluolbildung* zeigt ein besonders grosses Inkrement (300%), wobei die Bildung selbst innerhalb der Protonen-Serie ansteigt. Das Verhältnis von *para*- zur Summe von *ortho*- und *meta*-Isomeren (letzteres mit den verwendeten Trennmethode nicht aufgelöst) bleibt, wie aus Tab. 2 hervorgeht, unverändert. Die *Bitolylbildung* nimmt stufenweise zu, wenn zur Protonenbestrahlung übergegangen wird, jedoch bleibt sie für alle höhern LET-Werte konstant. Tab. 3 zeigt, dass die Zunahme für die verschiedenen Isomeren verschieden ausfällt. Sie ist am grössten für die *o, o'*-Verbindung. *Benzyl- und Benzyl-dihydro-toluol* zeigen ebenfalls eine beträchtliche Zunahme beim Übergang zur Bestrahlung mit höheren LET-Werten. Besonders ausgeprägt ist die Zunahme für das ungesättigte Dimer-Produkt X_3 ⁷⁾. Bei der Bestrahlung mit grossen Ionisationsdichten zeigen sich im Produktspektrum der dimeren Verbindungen zusätzliche Substanzen, deren Konzentration jedoch vernachlässigt werden darf. Während bei der γ -Bestrahlung ein farbloses Produkt erhalten wurde, ist die Lösung nach der Bestrahlung mit Protonen leicht und nach der Bestrahlung mit α -Teilchen stark gelb gefärbt. Bei Verwendung grosser Stromstärken wurde sogar etwas schwarzes Produkt ausgeschieden.

⁸⁾ Der G -Wert der Polymeren ist auf G (-Toluol) bezogen, im Gegensatz zu den übrigen Bildungswerten, bei denen sich der Wert auf die gebildete Molekel bezieht.

Tabelle 2. Die Isomerenverhältnisse der Benzyltoluide
(Verhältnis der Pikhöhen im GLC)

Bestrahlungsart	γ	Proton	α
Höhenverhältnis <i>para/ortho + meta</i>	0,488	0,496	0,454
$(s^2)^{1/2}$ (u. Freiheitsgrad mit dem s bestimmt wurde)	0,007 (3)	0,001 (9)	0,008 (4)

Tabelle 3. Die Isomerenverhältnisse der Bitolyle

Bitolyl	<i>o, o'</i>	<i>o, m'</i>	<i>o, p'</i>	<i>m, m'</i>	<i>m, p'</i>	<i>p, p'</i>
% der Isomeren bei:						
γ -Bestrahlung	9	31	18	17	18	5,7
Protonen-Bestrahlung	15	33	19	12	16	4,8
α -Bestrahlung	16	35	20	11	13	5,1
Berechnet*):	16	32	16	16	16	4

*) Wert für statistische Wasserstoffabspaltung und statistische Rekombination.

4. Diskussion. – Wird die Radiolyse mit Strahlungen verschiedener Eigenschaften durchgeführt, so verändern sich die Bedingungen für die Reaktionskinetik. In der hier verwendeten experimentellen Anordnung wird bereits durch die kleine Reichweite der ionisierenden Partikeln in dem Medium eine von der Strahlungsart abhängige Inhomogenität der Dosisleistung hervorgerufen. Beispielsweise verlieren Protonen einer Energie von 0,5 bzw. 2 MeV dieselbe innerhalb 8 bzw. 80 μ Eindringtiefe. Da die Dicke der Grenzschicht der Rührung ebenfalls in dieser Grössenordnung liegt, verlassen diese Teilchen diese Reaktionsschicht nur durch Diffusion. Für diesen Prozess ist ein Zeitintervall von mindestens 10^{-2} s notwendig⁹⁾, d. h. die Rührung ermöglicht nur eine Verteilung der gebildeten Produkte und nicht der reagierenden Teilchen. Nimmt man an, dass der Protonenstrahl einen Querschnitt von 5 mm² aufweist, so ergibt sich eine lokale Dosisleistung von 70 Mrad/s für 1,8-MeV-Protonen und 170 Mrad/s für 0,5-MeV-Protonen. In den vorliegenden Versuchen wird jedoch der LET-Effekt nicht durch diese makroskopische Dosisinhomogenität vorgetäuscht: die Bestrahlungen mit 1,5-MeV- α -Teilchen gaben keine veränderten Produktbildungen bei veränderter Strahlungsintensität, obschon sich im gleichen Gebiet das LET-Inkrement auswirkte.

Bedeutend grösser ist die Auswirkung der zeitlichen und örtlichen Dosisleistungs-Inhomogenität, die durch die Bildung und gegenseitige Überlagerung der *spurs* verursacht wird. Verliert z. B. ein 60-eV-Elektron diese Energie in einem Volumenelement von $1,3 \cdot 10^5 \text{ \AA}^3$ ¹⁰⁾, so entspricht dies einer Dosis von 9 Mrad. Diese Dosis wird

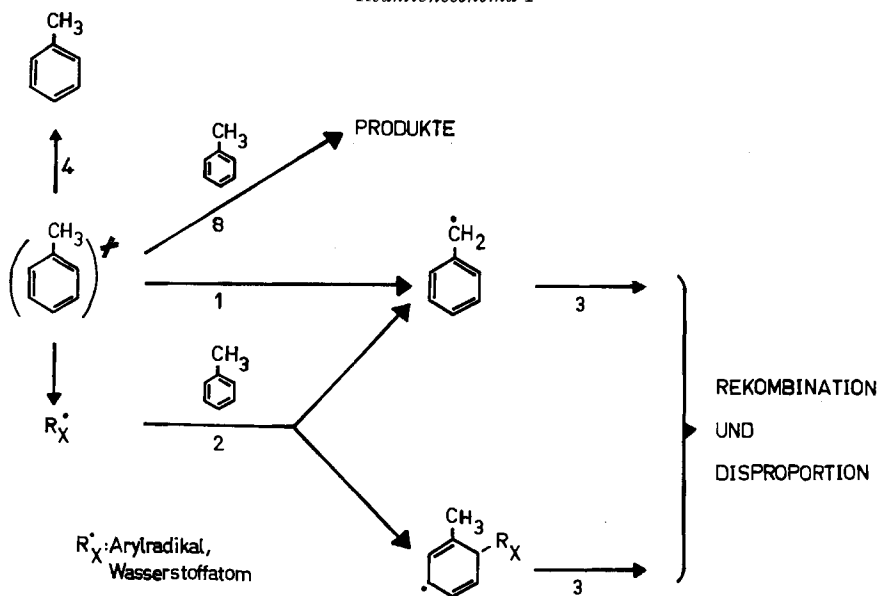
⁹⁾ Die Grenzschicht, die durch die Rührung nicht durchmischt wird, ist mindestens 10 μ dick. Nimmt man ein Modell an, bei dem die Konzentration der primären Teilchen am Fenster das Maximum erreicht und über diese Grenzschicht linear auf Null abfällt, so wird die Halbwertszeit der Diffusion eines Teilchens aus dieser Schicht mindestens 0,02 s betragen ($D = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$).

¹⁰⁾ Dieses Volumen ergibt sich aus dem Radius entsprechend der Halbwertsbreite der gaussischen Verteilung, in der die Teilchen $1,25 \cdot 10^{-9}$ s nach ihrer fiktiven punktförmigen lokalisierten Erzeugung vorliegen, sofern eine Diffusionskonstante von $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ angenommen wird.

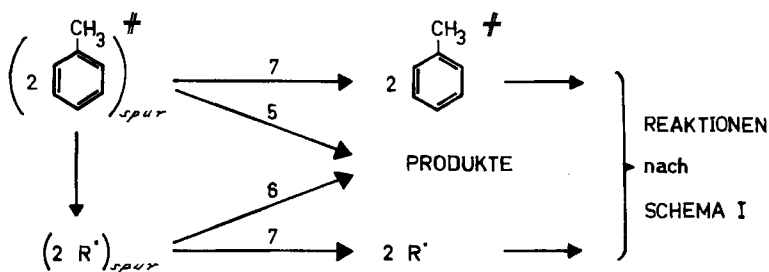
in einer äusserst kurzen Zeit abgegeben und bewirkt eine entsprechend grosse Dosisleistung. Für den Ablauf chemischer Reaktionen in der *spur* ist jedoch eine Dauer von etwa 10^{-9} s notwendig. Mittelt man die Dosisleistung über diesen Zeitintervall, so berechnet sich eine fiktive Dosisleistung von $9 \cdot 10^9$ Mrad/s. Überlagern sich die *spurs* einer Ionisationsbahn, so ergibt sich ein zusätzlicher Anstieg dieser Dosis. Dadurch wird ein grosser LET den Anteil der Reaktionen 2. Ordnung im Verhältnis zu den Reaktionen, die 1. Ordnung bezüglich rasch reagierender primärer Teilchen verlaufen, fördern.

In der 5. Mitteilung wurde die radiolytische Produktbildung in Toluol mit einem für freie Radikale bekannten Reaktionsschema verglichen. Die einzelnen Reaktionen wurden für den Grenzfall einer homogenen Verteilung der primären Teilchen besprochen und die Abweichungen zwischen Modell und Messresultat hervorgehoben.

Reaktionsschema I



Reaktionsschema II



Für die reaktiven Radikale ist Toluol ein Radikalfänger. Die Reaktion mit dem Lösungsmittel, (2) (vgl. Schema), ist so rasch, dass Reaktionen höherer Ordnungen

bezüglich R_X ausgeschlossen werden können, solange eine homogene Verteilung der Primärteilchen und nicht extrem hohe Dosisleistungen betrachtet werden. Dieser Fall ist im Reaktionsschema I dargestellt. Für ein langsam reagierendes Radikal, wie z. B. Benzyl oder ein substituiertes Cyclohexadienyl wirkt das Lösungsmittel selbst nicht als *scavenger*. Für solche *species* sind nur Radikalteilchen als Radikalfänger S zu betrachten.

Will man jedoch auch Reaktionen in Regionen hoher Dosisleistungen berücksichtigen, so muss man für die rasch reagierenden *species* Reaktionen 2. Ordnung zulassen, wie sie im Schema II aufgezeichnet sind. Diese sind jedoch nur in einem sehr kleinen Zeitintervall nach der Induzierung wesentlich, denn sie werden durch sehr rasche Reaktionen konkurrenziert, wie durch den Übergang des angeregten Zustandes in den Grundzustand (4), die Reaktion mit dem Lösungsmittel (2) oder, so die Dosisinhomogenität in *spurs* vorliegt, die Diffusion aus diesen Zentren. Die Lebensdauer des untersten angeregten Singletts ist kleiner als 10^{-8} s [11]. Ist R ein reaktives Radikal R_X , so kann für seine Reaktivität mit dem Lösungsmittel ein Wert k_{scs} (vgl. Reaktionsgleichung a) in der Größenordnung von 10^{+8} s⁻¹ abgeschätzt werden¹¹⁾.

Verläuft die Reaktion über angeregte Molekeln (5), so ist der Möglichkeit, dass vorerst ein Übergangskomplex gebildet wird, Rechnung zu tragen¹²⁾. Dieser Übergangskomplex kann auf verschiedene Arten weiterreagieren: Abspaltung einer Wasserstoffmolekel oder von Wasserstoffatomen und die Bildung von Radikalen oder Dimerprodukten sind denkbar.

41. Der Anstieg der *Polymerenproduktion* mit dem LET der Bestrahlung ist ausgeprägt. Für die Bildung der Polymeren sind in den Reaktionsschemen verschiedene Möglichkeiten gegeben: Ein primär gebildetes Radikal kann sich vorerst an das Lösungsmittel anlagern und somit ein Radikal höheren Molekulargewichtes erzeugen, das seinerseits z. B. durch Dimerisation in Polymerprodukt übergeht. An Orten hoher Dosisleistungen können sich aber die primär gebildeten Radikalteilchen dimerisieren, bevor sie mit dem Lösungsmittel in Reaktion treten. Das Auftreten einer solchen Konkurrenzreaktion würde den Dimerenanteil erhöhen, aber zugleich das Gewicht der Polymeren erniedrigen. Begründen sich jedoch die zusätzlichen Polymerbildungen nur auf Reaktionen angeregter Molekeln, wie in (5) formuliert, so sollte dem Anstieg der Polymeren der Anstieg der Dimeren parallel verlaufen. Das würde sich darin ausdrücken, dass G (Poly.) das Zweifache von G (Dimer) beträgt. Nun ist der Anstieg des ersteren jedoch sogar dreimal rascher. Dies bedeutet, dass die Polymerenbildung nur zum Teil durch Reaktionen, die in I und II aufgezeichnet sind, dargestellt werden kann. Daher darf sie nicht zur Aufstellung einer Bilanz der in den Schemas gegebenen Reaktionen herangezogen werden. Diese Tatsache wird allgemein für die Interpretation der strahlenchemischen Untersuchungen an aromatischen Systemen berücksich-

¹¹⁾ Annahme, dass die Konzentration des Lösungsmittels beim Reaktionszentrum dieselbe ist wie in der Lösung und für k_s eines Teilchens R_X in Toluol 10^{+7} l/Mol · s eingesetzt wird.

¹²⁾ Die Verbindung zweier angeregter Molekeln zu einem Übergangskomplex kann für aromatische Scintillator-Systeme in festem Zustand hergeleitet werden; mit zunehmendem LET nimmt hier die Fluoreszenzstärke des raschen Überganges ab, während gleichzeitig eine Zunahme einer Fluoreszenz längerer Dauer beobachtet wird. Für einen Fall, nämlich Anthracen, konnte gezeigt werden, dass dieser Effekt durch die durch α -Bestrahlung bewirkte Konzentrationserhöhung bewirkt wird [12].

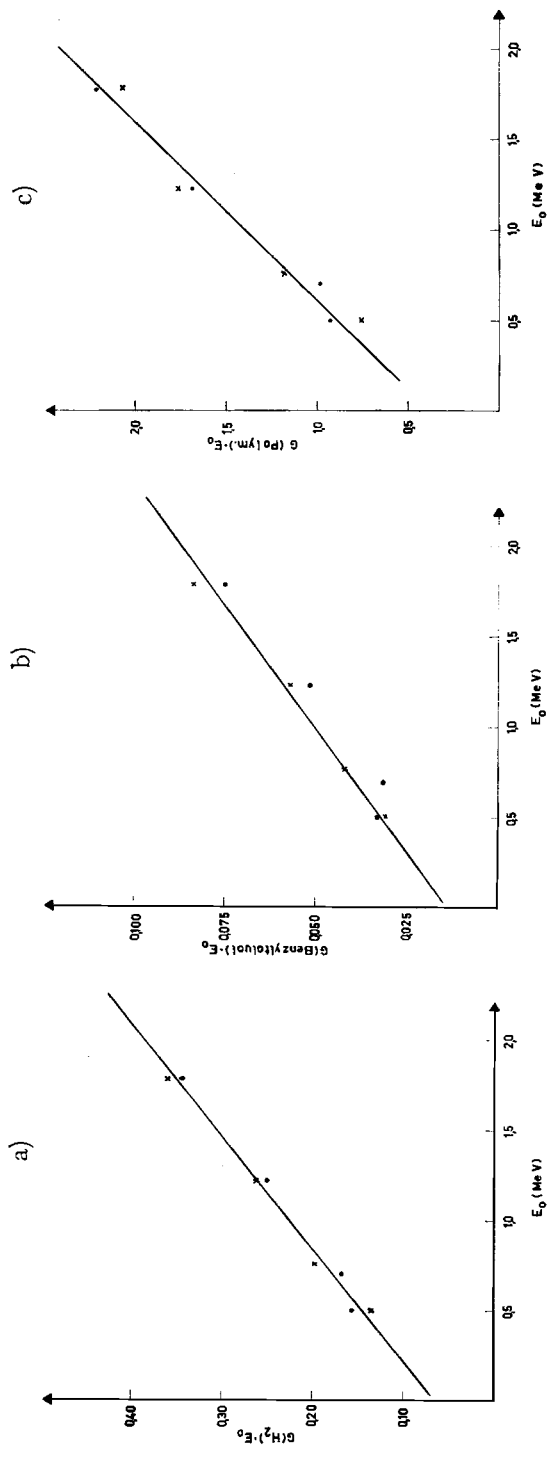


Fig. 3. G -Werte $\cdot E_0$ als Funktion von E_0 für die Bestrahlungen mit Protonen

tigt werden müssen. Das Resultat lässt sich am einfachsten damit interpretieren, dass an Orten hoher Dosisintensitäten ein Übergangskomplex von zwei angeregten Molekeln gebildet wird, dessen Zerfall auch Produktbildungen nicht dimerer Art induzieren kann.

42. Die Erzeugung von *Wasserstoff* steigt besonders auffällig. Wenn auch der Absolutwert gegenüber demjenigen der Polymeren, ausgenommen bei extrem hohen LET-Werten, klein ist, so ist dennoch die Grösse der relativen Zunahme bemerkenswert. Vergleichsweise zeigt auch keine der Dimerenbildungen irgendwelche Parallelität zum starken Anstieg der Wasserstoffbildung, der auftritt, wenn man von einer Protonen-Bestrahlung zu einer Bestrahlung mit α -Teilchen übergeht.

Für die Bestrahlung mit Protonen ist in Fig. 3a der $G(\text{H}_2) \cdot E_0$ gegen E aufgetragen. Die Steigung dieser Geraden gibt den lokalen $G(\text{H}_2)$ -Wert bei der entsprechenden Energie. Die Darstellung zeigt, dass der Bildungswert bis zu Protonenenergien von 0,5 MeV konstant bleibt und 0,16 beträgt. Dieser Wert unterscheidet sich wenig von demjenigen, der bei der Bestrahlung mit γ -Strahlen ($G=0,11$) gefunden wird. Er zeigt, dass der lokale G -Wert nicht wesentlich zunimmt, bis die Energie der Protonen mindestens kleiner als 0,5 MeV (LET grösser als 4 eV/Å) wird, d. h. bis solche Bedingungen vorliegen, die erst gegen das Ende der Protonen-Bahnen auftreten. (Der maximale LET-Wert tritt bei 0,09 MeV auf und beträgt dort 9,4 eV/Å.) Ein ähnliches Resultat wurde für Benzol gefunden [3].

Dass derjenige Anteil des Wasserstoffs, der durch Rekombination von Wasserstoffatomen entsteht, nur in *spurs* gebildet werden kann, geht bereits aus kinetischen Vergleichen bezüglich der Konkurrenzreaktion (2) hervor. Ein sich konkurrierendes System von Abstraktions- und Rekombinationsreaktionen müsste sich zudem durch einen temperaturabhängigen G -Wert ausdrücken. Eine solche Abhängigkeit wurde jedoch weder im Fall des Toluols [13] noch im Fall anderer Aromaten wie Benzol [1] [4] oder Äthylbenzol und Xylol [14] festgestellt. Die Bildungswerte solcher Produkte, die auf Abstraktion oder Addition von Wasserstoff beruhen, nehmen ebenfalls zu. Entweder müssen nun diese Dihydro-Verbindungen wesentlich über die direkte Reaktion zweier angeregter Molekeln (5) gebildet werden, ohne dass primär Wasserstoffatome erzeugt werden, oder dann ist die Annahme einer entsprechenden Wasserstoffbildung über eine Reaktion (5) notwendig.

43. *Die Dimeren.* – 431. Betrachtet man die Liste der Dimer-Verbindungen, so fällt die Bildung des Benzyltoluols als eine für die Radiolyse besonders charakteristische Reaktion auf. Bereits das Ergebnis der Analyse der Produkte, die durch γ -Strahlen induziert werden, wies darauf hin, dass diese Verbindung über eine rasche Reaktion gebildet wird:

a) Das Produkt entsteht nicht, wenn die Radikalteilchen thermisch erzeugt werden und in homogener Verteilung vorliegen, solange deren Konzentration nicht um mindestens sechs Zehnerpotenzen diejenige überschreitet, die im stationären Zustand während der Bestrahlung vorliegt.

b) Der G -Wert ist unabhängig von der Temperatur von -80 bis $+80^\circ\text{C}$, und auch das Verhältnis der 3 Isomeren bleibt über diesen ganzen Bereich unverändert, d. h. es kann keine Konkurrenzreaktion mit einer andern Aktivierungsenergie zugelassen werden.

c) Mit Jod und Sauerstoff konnten keine Zwischenprodukte abgefangen werden, die zur Bildung dieses Produktes führen.

d) In der Mischung von Toluol-Benzol verläuft die Bildung des Diphenylmethans nicht entsprechend den Erwartungen für eine ionische Reaktion. Da diese Bildung ebenfalls temperaturunabhängig ist, kann angenommen werden, dass die unter b) gemachte Beobachtung nicht zufällig ist.

Das Isomerenverhältnis des Benzyltoluols bleibt auch bei einer 300-proz. Vergrösserung des G -Wertes konstant (s. Tab. 2). Daher liegt es nahe, für die Bildung dieser Molekel nur einen Reaktionsweg zuzulassen. Die starke Abhängigkeit vom LET zeigt zudem, dass es sich hier nicht um eine Reaktion 1. Ordnung bezüglich eines primär gebildeten, reaktiven Teilchens handeln kann.

Unter der Annahme, dass das Benzyltoluol aus der Kombination eines Tolyls und eines Benzylradikals hervorgeht, erhalten wir eine Information über die durch die Strahlung induzierten Reaktionsbedingungen:

Damit ein Aryl (oder Wasserstoffatom) mit einem Radikal und nicht mit dem aromatischen Lösungsmittel reagiert, müssen diese Radikalteilchen in einer sehr grossen Konzentration vorliegen, d. h. es ist eine sehr grosse lokale Dosisleistung erforderlich. Aus den Produktbildungen bei hohen LET-Werten lässt sich ein G -Wert für Benzyl von 0,33 abschätzen, sofern man das Benzyl, das in der Produktanalyse als Bibenzyl, Benzyltoluol und Benzyl-dihydrotoluol gefunden wird, berücksichtigt. Dies bedeutet, dass nur in einem Teil der *spurs* ein Benzyl vorliegen kann. Ein Arylradikal reagiert bei 20°C mit einem andern Radikal mit einer etwa 10^3 mal grösseren Stossausbeute als mit dem Lösungsmittel¹³⁾. Sollten nun gleichviele der reaktiven Teilchen über (6) wie über (2) reagieren, so muss die Radikalkonzentration etwa 10^{-2} Mol/l betragen. Dies bedingt, dass eine *spur*, damit die Reaktion (6) bedeutungsvoll werden kann, nicht mehr als grössenordnungsmässig 1000 Molekeleinheiten umfasst, d. h. der *spur*-Radius muss kleiner als 34 Å sein. Andererseits lässt sich auch eine kritische Dosisleistung angeben, die für die Benzyltoluolbildung notwendig ist; dies ist diejenige Dosisleistung, für die sich eine Benzylradikalkonzentration von 10^{-3} Mol/Mol ergibt. Eine Abschätzung zeigt, dass sie $7 \cdot 10^9$ Mrad/s beträgt¹⁴⁾. Ein so hoher Wert wird niemals in der Lösung ausserhalb der *spurs* erreicht, jedoch z. B. in einer *spur* eines 60-eV-Elektrons, sofern der Radius weniger als 32 Å beträgt und die Dosisleistung über 10^9 s gemittelt wird.

¹³⁾ In der Literatur liegen keine Daten vor, aus denen dieses Verhältnis der Stossausbeuten direkt abgeleitet werden kann, jedoch geht dieses Verhältnis nur in der 3. Wurzel in eine Abschätzung des *spur*-Radius ein. Jod ist gegenüber Phenylradikalen etwa 300mal reaktiver als Benzol [15]. Für die Additions geschwindigkeit von Wasserstoff an Toluol erhielt HARDWICK einen Wert von $2,9 \cdot 10^8$ l/Mol · s [16].

¹⁴⁾ Die Bildungsgeschwindigkeit des Benzylradikals ist $d(\text{Bz}')/dt = (2,8 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l} \cdot \text{s}) \cdot J$ (J = Dosisleistung in Mrad/s), und die Abnahme des Benzyls ist gegeben durch die Reaktion (3):



d. h. $-d(\text{Bz}')/dt = k_R (\text{Bz}') \cdot (\text{R}')$. Nimmt man für R' die zweifache Konzentration wie für Bz' an, wie dies aus der Produktanalyse grössenordnungsmässig abgeschätzt werden kann, und für k_R einen Wert von 10^9 l/Mol · s, so ergibt sich aus den obigen Reaktionen die Benzylkonzentration als Funktion der Dosisleistung zu: $(\text{Bz}') = (1,4 \cdot 10^{-14} \cdot J)^{1/2}$ Mol/l. Damit die kritische Konzentration des Benzyls von 10^{-2} Mol/l erreicht wird, ist somit eine kritische Dosisleistung von $7 \cdot 10^9$ Mrad/s notwendig.

Ist jedoch für die Bildung des Benzyltoluols eine Reaktion angeregter Zustände (5) massgebend, so können für die Kinetik nur Richtwerte abgeschätzt werden. Nimmt man für die Bildung des angeregten Zustandes ein $G(M^\ddagger)$ von 1 (bzw. 10) und den Zerfall des angeregten Zustandes $k_4 \leq 10^8 \text{ s}^{-1}$ und will damit die gemessene Benzyltoluolbildung eines G -Wertes von 0,02 erklären, so muss die Dosisleistung $J \geq 2 \cdot 10^7 \text{ Mrad/s}$, bzw. $2 \cdot 10^5 \text{ Mrad/s}$ betragen¹⁵⁾. Auch solche Dosisleistungen werden in der vorliegenden Versuchsanordnung nur in den *spurs* und Ionisationsbahnen erreicht.

432. Die sechs isomeren *Bitolyle* zeigen eine unterschiedliche Abhängigkeit von der Ionisationsdichte. Bei grossen LET-Werten nähert sich das Isomerenverhältnis demjenigen, das für eine statistische Radikalbildung und Kombination erwartet wird (Tab. 3). Bei der γ -Bestrahlung bildet sich das *o, o'*-Bitolyl in bedeutend geringerem Masse. Auf Grund der bisherigen Resultate konnte nicht entschieden werden, ob diese Charakteristik darauf hinweist, dass nur wenig *o*-Tolylradikal entsteht, oder ob das Zwischenprodukt im bestrahlten System anderweitig weiterreagiert. Bei hohen LET-Werten kann nun eine Radikalkombination auftreten, die direkt zum Bitolyl führt. Das Resultat zeigt, dass hier die Menge des *ortho*-Isomeren mindestens während eines kurzen Zeitintervalls nach der Bildung der *spur* ungefähr einer statistischen Radikalbildung entspricht.

433. Das *Bibenzyl* kann aus Reaktionen, die nach I oder II verlaufen, gebildet werden. Aber da bereits die Benzylradikalbildung zum Teil eine sekundäre Reaktion ist, lassen die Bibenzyl- und die Benzyl-dihydro-toluol-Bildung kaum einen Rückschluss auf die LET-Abhängigkeit zu.

44. Der gemessene Effekt kann nicht auf eine *Veränderung der Temperatur* in den Reaktionszentren zurückgeführt werden. Würde z. B. die Erhöhung der Bitolylbildung durch Temperaturerhöhung bewirkt, so würden sich die Isomerenverhältnisse nicht ändern.

Die vorliegenden Messresultate zeigen, inwiefern sich die strahlungschemisch induzierten Reaktionsbedingungen in aromatischen Lösungsmitteln von denjenigen thermisch oder chemisch erzeugter Systeme auf Grund der inhomogenen Verteilung der Primärteilchen unterscheiden. Die Bildung gewisser Produkte kann auf eine sehr rasche Reaktion in den *spurs* zurückgeführt werden, deren Reaktionsordnung bezüglich der primär gebildeten Teilchen grösser als eins ist. Handelt es sich dabei um Rekombinationen von Radikalen, so ist ein relativ kleiner *spur*-Radius erforderlich. Die Bildung eines Teils der Polymeren über Übergangs-Komplexe, die sich aus elektronisch angeregten Molekeln bilden, erscheint zudem wahrscheinlich.

Herrn Dr. C. B. AMPHLETT und Herrn Prof. Dr. H. GÜNTHARD danken wir für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit. Frau K. JOHANSEN und Herrn W. E. SPARROW danken wir für die Mithilfe bei den Experimenten. Ein Teil der Arbeit wurde von der SCHWEIZ. KOMMISSION FÜR ATOMWISSENSCHAFT (Projekt A 151) und dem SCHWEIZ. NATIONALFONDS (Projekt 2712) unterstützt, was wir auch hier bestens verdanken möchten.

¹⁵⁾ Bei den vorliegenden Annahmen ist der G -Wert des Benzyltoluols $0,02 \cdot G(M^\ddagger)$, bzw. $0,002 \cdot G(M^\ddagger)$. Für k_5 ist der Richtwert $10^{10} \text{ l/Mol} \cdot \text{s}$ und für k_4 10^8 s^{-1} . Die Konzentration des angeregten Zustandes wird als Funktion der Dosisleistung $J \cdot 0,87$ (bzw. $8,7$) $\cdot 10^{-1} \text{ Mol/l} \cdot \text{s}$. Daraus berechnet sich die kritische Dosisleistung für einen G -Wert des Benzyltoluols von 0,02 zu $2,3 \cdot 10^7$ (bzw. $2,3 \cdot 10^5$) Mrad/s.

SUMMARY

Liquid toluene was irradiated with ^{60}Co γ -rays, with protons of energies from 1.8 down to 0.5 MeV and with α -particles of 1.5 and 0.7 MeV with a dose of 10 and 30 Mrad at 20–25°C. The *G*-values increased with increasing LET from 0.11 to 0.58 for hydrogen, from 0.95 to 1.55 for polymers, from 0.055 to 0.061 for bibenzyl, from 0.034 to 0.042 for bitolyls, 0.020 to 0.066 for benzyltoluene and 0.028 to 0.051 for benzyl-dihydro-toluene. The isomer ratio of the six bitolyls changed appreciably but the ratio of the three benzyltoluenes remained constant. The yield *vs.* LET dependence shows different characteristics for the different products formed. The competition of reactions of first and second order with respect to primary reactive species are discussed. The results approve the hypothesis that benzyltoluene is mainly formed by a second order reaction of reactive primary particles in the spurs. If this molecule formation would be due to a radical recombination, then a small spur-radius must be accepted for this reaction.

Chemistry Dept., A. E. R. E.,
Harwell, Berks. (W.G.B. & W.R.M.)

Physikalisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule,
Zürich (J.H. & T.G.)

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 9. Mitteilung: T. GÄUMANN, *Helv.* **46**, 2873 (1963).
 - [2] T. GÄUMANN & R. H. SCHULER, *J. physic. Chemistry* **65**, 703 (1961).
 - [3] W. G. BURNS, *Trans. Farad. Soc.* **58**, 961 (1962).
 - [4] W. G. BURNS & C. R. V. REED, *Trans. Farad. Soc.* **59**, 101 (1963).
 - [5] J. HOIGNÉ & T. GÄUMANN, *J. physic. Chemistry* **65**, 2111 (1961); *Helv.* **44**, 2141 (1961).
 - [6] J. HOIGNÉ & T. GÄUMANN, *Helv.* **46**, 366 (1963).
 - [7] A. KUPPERMANN, *Nucleonics* **19**, 38 (1961).
 - [8] A. K. GANGULY & J. L. MAGEE, *J. chem. Physics* **25**, 129 (1956).
 - [9] W. G. BURNS & R. BARKER, AERE Report R 4240 (1963) und *Progress in Reaction Kinetics* (Pergamon Press), in Vorb.
 - [10] W. G. BURNS & J. A. WINTER, *Disc. Farad. Soc.* **35**, 1963 (in Vorb.).
 - [11] S. LIPSKY, *J. chem. Physics* **38**, 2786 (1963); M. BURTON, *Z. Elektrochem.* **64**, 975 (1960).
 - [12] H. P. CLARKE, D. C. NORTHRUP & O. SIMPSON, *Proc. physic. Soc.* **79**, 366 (1962).
 - [13] R. B. INGALLS, pers. Mitt., und eigene, nicht publ. Messungen.
 - [14] D. VERDIN, *J. physic. Chemistry* **67**, 1263 (1963).
 - [15] T. GÄUMANN, *Helv.* **34**, 1337 (1961).
 - [16] HARDWICK, *J. physic. Chemistry* **66**, 117 (1962).
-