

Reaktionen der H-Radikale mit aromatischen Halogenverbindungen in wässriger Lösung

Josef Lichtscheidl und Nikola Getoff*

Institut für Theoretische Chemie und Strahlenchemie,
Universität Wien, A-1090 Wien, Austria

(Eingegangen 6. Oktober 1978. Angenommen 29. Januar 1979)

Reactions of H-Radicals With Aromatic Halogeno Compounds in Aqueous Solutions

The spectroscopic and kinetic data of the short lived intermediates obtained by the attack of H-radicals on fluoro-, chloro-, bromobenzene, benzylchloride and phenethylchloride in aqueous solutions were studied by pulse radiolysis technique. The first three yield cyclohexadienylradicals ($k = 1\text{--}1.5 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) with characteristic absorption maxima in the region 220–330 nm. In the case of benzylchloride a quantitative abstraction of chlorine by the H-atoms is observed ($k = 9.5 \times 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) leading to the formation of the benzyradical ($\lambda_{\text{max}} = 257, 303, 317.5 \text{ nm}$). The attack of H-atoms on phenethylchloride can occur on the aromatic ring forming also a cyclohexadienylradical ($k = 2.0 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\lambda_{\text{max}} = 317, 323 \text{ nm}$) as well as on the side chain ($k = 1.5 \times 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) yielding H_2 . The intermediates decay according to a second order reaction with $k = 2 \text{ to } 4.6 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. To elucidate reaction mechanisms, steady state radiolysis experiments on the same systems were performed.

(Keywords: Halogenated aromatic compounds; Pulse radiolysis; Reactions of H-radicals)

1. Einleitung

Voraussetzung für das Verständnis einer chemischen Reaktion ist die Kenntnis der entstehenden kurzlebigen Zwischenprodukte. Verschiedene Methoden, wie Pulsradiolyse, Blitzphotolyse, Elektronenspinresonanz, etc., stehen für den Nachweis und für die Identifizierung dieser Spezies zur Verfügung. Ist das zu untersuchende Molekül groß und kompliziert, so reagieren oft mehrere seiner Komponenten simultan; die Charakterisierung der Zwischenprodukte ist daher mit großen Schwierigkeiten verbunden. Aus diesem Grund werden einzelne Bau-

* Herrn Prof. Dr. O. E. Polansky zu seinem 60. Geburtstag gewidmet.

steine der betreffenden Verbindung, z. B. von metallorganischen Komplexen, zuerst individuell untersucht¹. So sind Aromaten vielfach Bestandteile von vielen auch für die chemische Industrie interessanten Verbindungen, wie von Farbstoffen und Kunststoffen. Ihre Reaktionen in wäßriger Lösung mit reduzierenden Spezies, den sog. solvatisierten Elektronen (e_{aq}^-) und H-Radikale, verlaufen sehr kompliziert und sind noch wenig untersucht. Hier ermöglicht die Methode der Pulsradiolyse das Erfassen der einzelnen Reaktionsphasen und den Nachweis der auftretenden Zwischenprodukte.

Interessanterweise zeigen H-Radikale und e_{aq}^- bei ihrem Angriff auf halogenierte Benzole unterschiedliches Verhalten. Die Reaktion von e_{aq}^- führt sowohl unter stationären Bedingungen wie unter denen der Pulsradiolyse zu einer quantitativen Abspaltung des Halogens und Bildung des Phenylradikals². Ein intermediäres Elektronenaddukt mit einer Lebensdauer $\tau > 1 \mu\text{s}$ konnte nicht nachgewiesen werden³. Im Gegensatz zu e_{aq}^- reagieren die H-Atome mit aromatischen Verbindungen unter Addition zu Cyclohexadienylradikalen, die sich durch ihre spektroskopischen und kinetischen Daten nachweisen lassen^{4,5}. Die Reaktionen gehorchen einer *Hammett*-Beziehung^{6,7}. Über den Angriff der H-Radikale auf aromatische Halogenverbindungen sind nur wenige Daten bekannt⁴. Da diese Stoffe von allgemeinem Interesse sind, wurden repräsentative Modellsubstanzen (Fluor-, Chlor- und Brombenzol) pulsradiolytisch untersucht. Um den Einfluß der Entfernung des Halogens vom Ring und somit auch den Übergang zu aliphatischen Halogenverbindungen zu studieren, wurden noch Benzylchlorid und Phenethylchlorid ausgewählt.

2. Experimentelles

2.1. Strahlungsquellen

Ein 3 MeV Elektronenbeschleuniger (*Van de Graaff*-Maschine, Type K, High Voltage Engineering Comp., Burlington, U.S.A.) lieferte Pulse von $1 \mu\text{s}$ Dauer und einer Dosis von 0,1—3 krad/Puls*. Der Nachweis der Reaktionszwischenprodukte erfolgte sowohl auf optischem Weg wie durch eine schnelle Registrierung der Leitfähigkeit der bestrahlten Lösung. Beide Systeme gestatteten eine Zeitauflösung von $\leq 2 \mu\text{s}$. Die Leitfähigkeitsmessung konnte nur in dem *pH*-Bereich von 4—10 eingesetzt werden⁸. Zur Dosimetrie wurde das modifizierte *Fricke*-Dosimeter [$G(\text{Fe}^{3+}) = 15,6$]⁹ verwendet. Details der Apparatur sind einer früheren Arbeit zu entnehmen¹⁰. Für die Radiolyse unter stationären Bedingungen stand eine „Gammacell 220“ mit 1,65 Mrad/h zur Verfügung.

* Die Versuche wurden im Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, BRD, durchgeführt. Hrn. Dipl.-Phys. *F. Schwörer*, Fr. *K. Eibenberger*, Fr. *G. Kampmann* und Hr. *K.-H. Toepfer* wird für die wertvolle Hilfe gedankt.

2.2. Chemische Analysen

Die Bestimmung des radiolytisch gebildeten Wasserstoffes erfolgte gaschromatographisch („Perkin Elmer“ Fraktovap 116 E, Molekularsieb 5 Å). Cl⁻- und Br⁻-Ionen wurden potentiometrisch mit 2×10^{-3} normaler AgNO₃-Lösung in einer Autotitriereinrichtung („Radiometer“, Ruzicka-Elektrode 3003, Kalomelektrode K 701) gemessen. Um das Löslichkeitsprodukt von AgCl zu verringern, wurden bis 75% v/v-Aceton zugesetzt. F⁻-Ionen konnten mit einer spezifischen Elektrode (Orion 94—09 A) direkt bestimmt werden.

2.3. Herstellen der Lösungen

Die Halogenverbindungen (alle p.a., E. Merck, Darmstadt) wurden vor ihrer Verwendung über eine 40 cm Vigreux-Kolonne unter Argon destilliert und gaschromatographisch auf ihre Reinheit überprüft. Die Lösungen wurden mit 6-fach destilliertem Wasser stets unmittelbar vor dem Experiment hergestellt. Die Entfernung des Sauerstoffes erfolgte durch Spülen mit reinem Argon während etwa 60 min. Die dabei verursachten Verluste der Benzolderivate wurden aus einem Aliquot spektrophotometrisch bestimmt und bei der Auswertung der Ergebnisse berücksichtigt. Benzylchlorid mußte, da es rasch hydrolysiert, unmittelbar vor Versuchsbeginn der O₂-freien Lösung mit einer Injektionsspritze zugesetzt werden. Um eine störende Beteiligung der OH-Radikale am Reaktionsgeschehen zu vermeiden, wurden sie mit aldehydfreiem Methanol oder *t*-Butanol abgefangen. Die Einstellung des *pH*-Wertes der Lösungen erfolgte mit HClO₄ (puriss., E. Merck, Darmstadt).

3. Ergebnisse

3.1. Bestimmung von $k(H + \text{Substrat})$

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der H-Radikale mit den untersuchten Verbindungen fanden zwei Methoden Anwendung:

a) Aus dem Aufbau des H-Addukts bei seinem Absorptionsmaximum im Bereich von 300 nm; dabei erfolgte eine Korrektur für die Abbaureaktion des H-Addukts¹¹.

Tabelle 1. k -Werte für die Reaktionen des H-Atoms mit den Halogenverbindungen

Substanz	$k(H + \text{Substanz}) \times 10^9 \text{ (dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$	
	Aufbau	Wettbewerb
Fluorbenzol	1,5	—
Chlorbenzol	1,4	1,0
		1,1 ^a
Brombenzol	1,3	—
Benzylchlorid	—	0,95
Phenethylchlorid	2,0	2,0

^a Bestimmt durch H₂-Messung unter stationären Bedingungen.

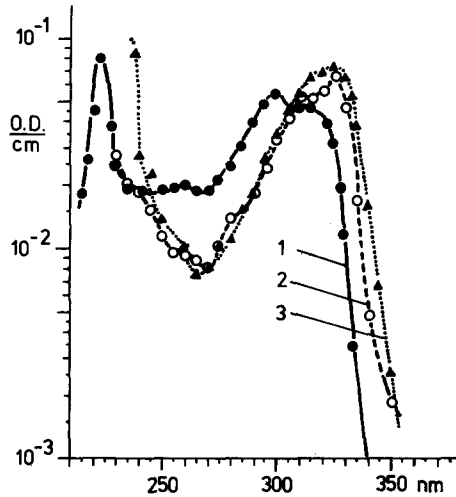


Abb. 1. Absorptionsspektren von Zwischenprodukten, die durch den Angriff von H-Atomen auf Fluorbenzol (1), Chlorbenzol (2) und Brombenzol (3) in wäßriger Lösung entstehen. Lösungen: 1 $4,5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ C}_6\text{H}_5\text{F}$, $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ t-C}_4\text{H}_7\text{OH}$, pH 0,9; 2 $5,8 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ t-C}_4\text{H}_7\text{OH}$, pH 1,6; 3 $9,2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ C}_6\text{H}_5\text{Br}$, $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ t-C}_4\text{H}_7\text{OH}$, pH 0,92

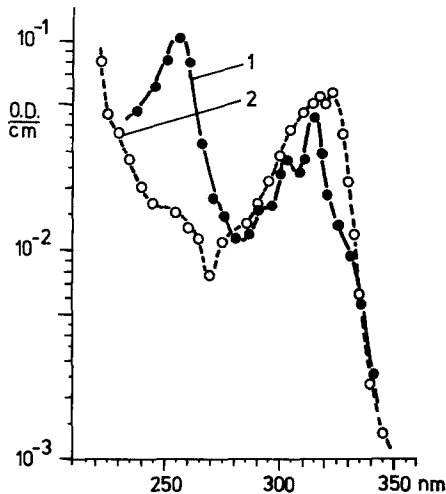


Abb. 2. Absorptionsspektren von Zwischenprodukten, die durch den Angriff von H-Atomen auf Benzylchlorid (1) und auf Phenethylchlorid (2) in wäßriger Lösung entstehen. Lösungen: 1 $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, $0,25 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{OH}$, pH 1,7 2 $2,9 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ t-C}_4\text{H}_7\text{OH}$, pH 0,96

b) Durch Wettbewerbsreaktion mit Methanol, wobei $k(\text{H} + \text{CH}_3\text{OH}) = 2,5 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Lit.¹²) verwendet wurde. Für Chlorbenzol wurde außerdem diese Wettbewerbsreaktion durch H_2 -Bestimmungen nach γ -Bestrahlungen von Lösungen mit unterschiedlicher Methanolkonzentration verfolgt. Die nach beiden Methoden bestimmten k -Werte sind in Tab. 1 zusammengestellt.

3.2. Absorptionsspektren und Kinetik der Zwischenprodukte

Zur Aufnahme der durch den Angriff der H-Radikale auf die Halogenverbindungen gebildeten Zwischenprodukte wurden Lösungen mit $pH \approx 1$ verwendet. Unter diesen Bedingungen ist $G(\text{H}) = 3,6$. 0,25—0,5 mol dm^{-3} Methanol oder t -Butanol wurden zugesetzt, um die OH-Radikale abzufangen. Abb. 1 und 2 geben die erhaltenen Absorptionsspektren wieder. Die (OD/cm) -Werte sind für die Absorption der Methanol- bzw. der t -Butanolradikale und den Verbrauch der Halogenverbindungen durch die Bestrahlung korrigiert sowie auf eine Dosis von 4,5 krad normiert.

Bei der Berechnung der Extinktionskoeffizienten (ϵ) der gebildeten Radikale aus Abb. 1 und 2 wurde der Verbrauch von H-Atomen durch Methanol bzw. durch t -Butanol berücksichtigt. In Tab. 2 sind die

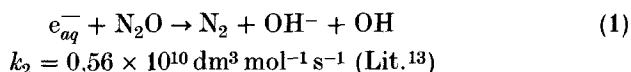
Tabelle 2. *Spektroskopische und kinetische Daten der untersuchten aromatischen Verbindungen*

Substanz	λ_{max} (nm)	ϵ ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	$2k \cdot 10^{-9}$ ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
Fluorbenzol	313	3 000	2,46
	290	3 400	2,5
	222,5	5 140	—
	300	1 500 ¹⁴	—
Chlorbenzol	326	4 850	3,0
	310	4 530	3,05
Brombenzol	325	4 780	2,46
	318	4 530	2,40
Benzylchlorid	315	6 120	4,6
	303	3 800	4,55
	257	14 700	4,6
	317,5	5 500 ¹⁵	—
	258	14 000 ¹⁵	—
Phenethylchlorid	323	3 960	2,0
	317	3 760	2,0

Absorptionsmaxima, ihre Extinktionskoeffizienten und die k -Werte für das bimolekulare Verschwinden der Zwischenprodukte zusammengestellt.

3.3. Leitfähigkeitsexperimente

Um eine eventuelle Halogenabspaltung durch den H-Angriff zu erfassen, wurden Leitfähigkeitsmessungen in Verbindung mit der Pulsradiolyse durchgeführt. Die Lösungen ($pH = 6.3$) enthielten neben den Halogenverbindungen $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ *t*-Butanol oder Methanol als Fänger für die OH-Radikale und waren mit N_2O gesättigt. Die e_{aq}^- werden dabei in OH-Radikale umgewandelt:



Mit Ausnahme von Benzylchlorid [$G(\text{Cl}^-) = 0,5 \pm 0,2$] konnte bei keiner Verbindung die Entstehung einer Leitfähigkeit durch die Bestrahlung beobachtet werden.

3.4. Radiolyse unter stationären Bedingungen

Prinzipiell ist auch eine Abspaltung des Halogens durch die H-Atome möglich, die allerdings sehr langsam verläuft und aus diesem Grund mit der Pulsradiolyse nicht erfaßbar ist. Darüber hinaus können die H-Atome durch H-Abstraktion auch H_2 freisetzen. Aus diesem Grund wurden Versuche unter stationären Bedingungen durchgeführt. Die Lösungen ($pH = 1$) enthielten wieder $0,25$ – $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ Methanol oder *t*-Butanol als OH-Fänger.

Für Fluor-, Chlor- und Brombenzol sowie Phenethylchlorid konnte eine Ausbeute an Halogenidionen von $G(\text{X}^-) = 0,2 \pm 0,1$ erst bei einer größeren Strahlendosis ($\geq 3 \times 10^{19} \text{ eV/ml}$) nachgewiesen werden. Benzylchlorid lieferte $G(\text{Cl}^-) = 3 \pm 0,9$. Dieser Wert ist infolge der hohen Hydrolysegeschwindigkeit des Benzylchlorids ungenau, bestätigt aber doch die durch Leitfähigkeitspulsradiolyse gefundenen Daten.

Die Menge des gebildeten Wasserstoffes war für Fluor-, Chlor-, Brombenzol und Benzylchlorid etwa gleich und betrug $G(\text{H}_2) = 0,43 \pm 0,05$; das entspricht dem $G(\text{H}_2)$ -Wert bei Bestrahlung von reinem Wasser. Für Phenethylchlorid wurde $G(\text{H}_2) = 0,68 \pm 0,05$ bestimmt.

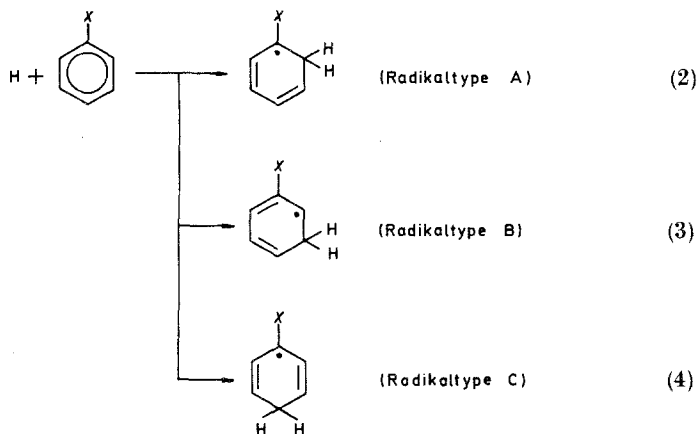
4. Diskussion

4.1. Fluor-, Chlor- und Brombenzol

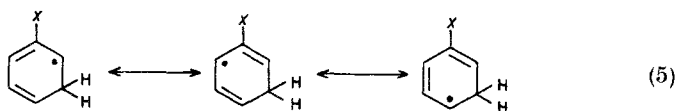
Die Abnahme der $k(\text{H} + \text{Substrat})$ -Werte in der Reihe Fluor-, Chlor-, Brombenzol (siehe Tab. 1) läßt sich aus dem schwach elektrophilen Verhalten der H-Atome gegenüber Aromaten verstehen. Für

diese Reaktionen gilt eine *Hammett*-Beziehung mit $\rho = -0.45$ bzw. $\rho = -0.28$ (Lit.^{6,7}).

Die durch den H-Angriff entstehenden Cyclohexadienylradikale weisen im Bereich von 300 nm jeweils 2 Maxima auf, am ausgeprägtesten bei Fluorbenzol (290 und 313 nm). Bei Chlorbenzol rücken sie — neben einer Verschiebung in längerwelligeres Gebiet — zusammen (310 und 326 nm, siehe Abb. 1). Bei Brombenzol tritt nur ein Maximum mit einer schwachen Schulter auf. Der Angriff der H-Radikale an die *o*- oder *p*-, sowie an die *meta*-Position des halogenierten Benzols führt zu unterschiedlichen Radikalen, die sich hinsichtlich der Lage des Radikalelektrons in bezug auf das Halogen unterscheiden.



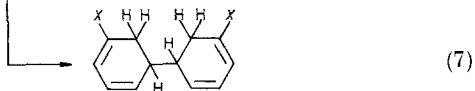
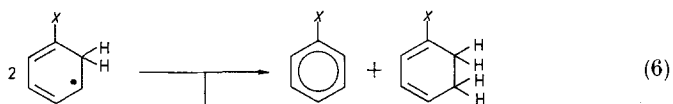
Naturgemäß gibt es von allen drei Radikaltypen jeweils drei Mesomere z. B. für Type B:



Nur für Radikale A und C ist bei einem Mesomeren das Radikalelektron unmittelbar dem Halogen benachbart; für A und C einerseits und B andererseits ist somit eine unterschiedliche Wechselwirkung zwischen dem Halogen und diesem ungepaarten Elektron und damit das Auftreten von 2 Absorptionsmaxima in wässriger Lösung zu erwarten. Für Fluor ist diese Wechselbeziehung am stärksten, eine deutliche Doppelbande ist die Folge (siehe Abb. 1).

Der Abbau der Cyclohexadienylradikale erfolgt in einer Reaktion

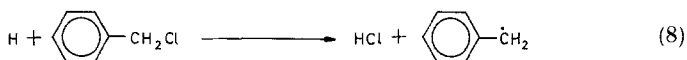
zweiter Ordnung, die diffusionskontrolliert verläuft (siehe Tab.2). Diese Reaktion kann eine Disproportionierung (6) oder eine Rekombination (7) der Radikale sein, z. B.:



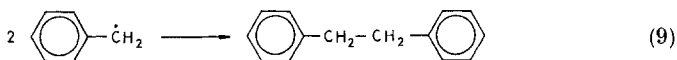
Eine Unterscheidung zwischen beiden Mechanismen ist pulsradiolytisch nicht möglich. Eine gaschromatographische Analyse der Endprodukte erwies sich wegen deren geringer Konzentration als sehr schwierig und eine quantitative Aussage daher nicht möglich. Die Disproportionierung (6) scheint jedoch bevorzugt abzulaufen, da sehr geringe Mengen des Halogenyclohexadienyls nachgewiesen werden konnten.

4.2. Benzylchlorid

Die vorliegenden Ergebnisse bestätigen die bereits beobachtete Reaktion¹⁵:



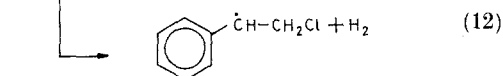
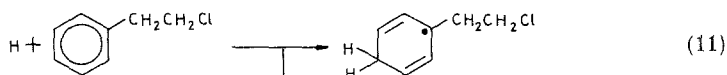
Das entstandene Benzylradikal zeichnet sich durch ein sehr markantes Absorptionsspektrum aus (siehe Tab.2). Es verschwindet in einer Reaktion zweiter Ordnung entweder durch Rekombination zu Bibenzyl oder durch Reaktion mit vorhandenen Methanolradikalen unter Bildung von Phenylethanol:



Bibenzyl und Phenylethanol wurden als Hauptprodukte bei der Gammaradiolyse von Benzylamin nachgewiesen¹⁶. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (9) von $2k = 4,6 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ stimmt gut mit dem Wert für die Dimerisationsgeschwindigkeit von Anilinradikalen ($2k = 4,1 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) überein¹⁷.

4.3. Phenethylchlorid

Die erhöhte H_2 -Ausbeute deutet in diesem Fall auf einen Angriff der H-Atome auf die Seitenkette neben einer Anlagerung an den Ring hin:



Die Wasserstoffabspaltung kann ebenso an der α -Position erfolgen. Aus dem $G(H_2)$ -Wert von $0,68 \pm 0,05$ läßt sich mit der Bruttogeschwindigkeitskonstante für die Adduktbildung, $k_{11} = 2,0 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, der k -Wert für den Angriff an der Seitenkette berechnen:

$$k_{12} = 1,5 \times 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Reaktion (12) verläuft somit wesentlich langsamer als Reaktion (11), das Absorptionsspektrum der Zwischenprodukte entspricht daher dem eines Cyclohexadienylradikals (siehe Abb. 2). Beide Geschwindigkeitskonstanten verhalten sich ähnlich den Werten für Benzylalkohol: $k(\text{Gesamt}) = 1,1 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{12} = 8 \times 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Lit.⁶). Pulsradiolyse-Untersuchungen an einfachen Kohlenwasserstoffen (KW) zeigten, daß $k(H + KW)$ in diesem Fall 10^6 bis $10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ beträgt¹⁸, im Unterschied zu dem oben angeführten Wert von $1,5 \times 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Diese erhöhte Reaktivität der Seitenkette mit den H-Atomen läßt sich durch die Nachbarschaft des Benzolkerns erklären. Interessanterweise findet hier im Gegensatz zu Benzylchlorid keine Abspaltung des Halogenidions statt. Ein Vergleich mit aliphatischen Halogenverbindungen ist angebracht; auch hier wird keine Freisetzung von HCl, sondern eine H-Abstraktion und Bildung von H_2 beobachtet^{19, 20}.

Dank

Besonderer Dank gebührt Herrn Prof. Dr. D. Schulte-Frohlinde, Direktor des Institutes für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, für die Genehmigung, den Elektronenbeschleuniger benutzen zu können, sowie der Max-Planck-Gesellschaft für die finanzielle Unterstützung. Unser Dank gilt auch den Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich für die finanzielle Hilfe bei der Anschaffung von Geräten, sowie der Ludwig-Boltzmann-Gesellschaft für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 N. Getoff, H. Lehmkuhl und F. Schwörer, Int. J. Radiat. Phys. Chem. **6**, 259 (1974).
- 2 J. Lichtscheidl und N. Getoff, Int. J. Radiat. Phys. Chem. **8**, 661 (1976).
- 3 J. Lichtscheidl und N. Getoff, Mh. Chem. **110**, 1367 (1979).

- ⁴ B. Chutny, *Nature* **213**, 593 (1967).
- ⁵ P. Neta, *Chem. Rev.* **72**, 533 (1972).
- ⁶ R. A. Witter und P. Neta, *J. Org. Chem.* **38**, 484 (1973).
- ⁷ W. A. Pryor, T. H. Lin, J. P. Stanley und R. W. Henderson, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 6993 (1973).
- ⁸ H. Klever, Dissertation, Ruhr-Universität, Bochum, 1974.
- ⁹ J. K. Thomas und E. J. Hart, *Radiat. Res.* **17**, 408 (1972).
- ¹⁰ N. Getoff und F. Schwörer, *Radiat. Res.* **41**, 1 (1970).
- ¹¹ J. Lichtscheidl, Dissertation, Universität Wien, 1976.
- ¹² R. W. Fessenden und N. C. Verma, *Faraday Disc.* **Nr. 63**, 104 (1977).
- ¹³ J. P. Keene, *Radiat. Res.* **22**, 1 (1964).
- ¹⁴ R. Köster und K. D. Asmus, *J. Phys. Chem.* **77**, 749 (1973).
- ¹⁵ H. C. Christensen, K. Sehested und E. J. Hart, *J. Phys. Chem.* **77**, 983 (1973).
- ¹⁶ B. Wulff und N. Getoff, unveröffentlicht.
- ¹⁷ J. Zechner, L. St. Prangova, G. I. Grabner und N. Getoff, *Zeitschr. Phys. Chem. Neue Folge* **102**, 137 (1976).
- ¹⁸ N. Getoff, M. Pruchova und F. Schwörer, in Vorbereitung.
- ¹⁹ T. I. Balkas, J. H. Fendler und R. H. Schuler, *J. Phys. Chem.* **74**, 4497 (1970).
- ²⁰ T. I. Balkas, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* **4**, 199 (1972).