

# Über den Mechanismus des $\beta^-$ -Zerfall-induzierten Einbaues von Tritium in das Toluol-Molekül

Von H. J. ACHE und W. HERR

Aus dem Institut für Kernchemie der Universität Köln \*  
und der Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen  
(Z. Naturforschg. 17 a, 631—638 [1962]; eingegangen am 13. Juni 1962)

Der Mechanismus der T-Markierung nach WILZBACH wird an Toluol-Dampf studiert, und es werden einige der Faktoren bestimmt, die die Ausbeute an markiertem Toluol sowie die Verteilung des T im Molekül beeinflussen.

Es ergibt sich u. a., daß der *L*-Wert (Anzahl Tritium-markierter Toluol-Moleküle pro Tritium-Zerfall) von der Menge des verwendeten  $T_2$  abhängig ist und von  $L=0,71$  bei Verwendung von 50 mc auf  $L=5,5$  bei Einsatz von 500 mc Tritium ansteigt.

Als weiterer wichtiger Parameter wurde die Reaktionszeit erkannt. Während die T-Substitution im Kern linear zunimmt, erfolgt der T-Einbau in die Methylgruppe des Toluols exponentiell mit der Zeit.

Es werden zwei Reaktionswege diskutiert, die zur Markierung des Toluols führen:

1. Der  $\beta^-$ -zerfallsinduzierte Mechanismus über das  $(^3\text{HeT})^+$ -Ion und
2. die Radiolyse, d. h. die Wirkung der  $\beta^-$ -Strahlung, wobei ionisierte, angeregte und radikalische Formen des Toluols auftreten.

Der Anteil der Reaktion 1 an der Markierung konnte dadurch festgestellt bzw. eliminiert werden, daß an Stelle von  $T_2$  das Molekül HT verwendet wurde. Die Ergebnisse ließen erkennen, daß der Prozentsatz der T-Substitution, der über den zerfallsinduzierten Mechanismus 1 verläuft, von der eingesetzten Menge Tritium abhängig ist. Während bei 50 mc  $T_2$  ca. 95% des Toluols über 1 markiert werden, wird dieser Weg bei einem 300 mc Experiment nur noch zu 60% beschritten.

Ein Zusatz von 1 Torr  $O_2$  zeigte außerdem, daß sich die zerfallsinduzierte Markierungsreaktion in zumindest zwei Einzelreaktionen aufteilen läßt, von denen die eine zur Kernsubstitution führt und nicht inhibiert wird, während nach der anderen die Methylgruppe substituiert wird, und diese sich durch  $O_2$  praktisch vollständig unterdrücken läßt. In diesem Fall erweist sich der *L*-Wert unabhängig von der  $T_2$ -Konzentration. Die *L*-Werte des „strahlenchemischen“ Anteils steigen dagegen mit der jeweilig eingesetzten  $T_2$ -Menge stark an.

Obwohl die Direktmarkierungsmethoden<sup>1—8</sup>, welche es gestatten, Tritium in organische Moleküle einzufügen, immer mehr Eingang in die Praxis gefunden haben, besitzen wir doch über den eigentlichen Reaktionsverlauf bisher nur recht bescheidene Kenntnisse. Das trifft vor allem auf das zuerst von WILZBACH<sup>1</sup> angegebene Verfahren zu, das auf der Einwirkung von  $T_2$ -Gas auf organische Substanzen beruht. — Abgesehen von den ersten Arbeiten von WILZBACH selbst sind eigentlich nur die Untersuchungen von WOLFGANG und PRATT<sup>9</sup> am Methan-, sowie

die von GANT und YANG<sup>10</sup> am Äthan-, Äthylen- und Cyclopropan-System anzuführen, die gewisse Einblicke in den (allgemeinen) Reaktionsablauf ermöglichen. — Bisher sind allerdings über die intramolekularen Vorgänge<sup>11, 12</sup> und die Anregungszustände, welche z. B. die endgültige Stellung des Tritiums im Molekül bestimmen, kaum ausreichende Informationen vorhanden. Die oftmals sehr unterschiedlichen Angaben über die bei einer T-Markierung erzielten Ausbeuten haben uns veranlaßt, eingehender zu untersuchen, welche Faktoren die WILZBACH-Tritierung

\* Zur Zeit Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz.

<sup>1</sup> K. E. WILZBACH, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1013 [1957].

<sup>2</sup> P. RIESZ u. K. E. WILZBACH, J. Phys. Chem. **62**, 6 [1958].

<sup>3</sup> L. M. DORFMAN u. K. E. WILZBACH, J. Phys. Chem. **63**, 799 [1959].

<sup>4</sup> R. M. LEMMON, B. M. TOLBERT, W. STROHMEYER u. S. M. WHITEMORE, Science **129**, 1740 [1959].

<sup>5</sup> N. A. GHANEM u. T. WESTERMARK, Use of Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry III, S. 43, IAEA, Wien 1961.

<sup>6</sup> R. WOLFGANG, F. S. ROWLAND u. C. N. TURTON, Science **121**, 715 [1955].

<sup>7</sup> F. S. ROWLAND u. R. WOLFGANG, Nucleonics **14**, 58 [1956].

<sup>8</sup> A. A. GORDUS, M. C. SAUER JR. u. J. E. WILLARD, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3284 [1957].

<sup>9</sup> R. WOLFGANG u. T. H. PRATT, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 10 [1961].

<sup>10</sup> P. L. GANT u. K. YANG, J. Chem. Phys. **30**, 1108 [1959]; **31**, 1589 [1959]; **32**, 1757 [1960].

<sup>11</sup> F. CACACE, Chemical Effects of Nuclear Transformations II, S. 133, IAEA, Wien 1961.

<sup>12</sup> F. CACACE, A. GUARINO, G. MONTEFINALE u. E. POSSAGNO, Int. J. Appl. Rad. Isotopes **8**, 82 [1960].



einer Verbindung beeinflussen, und inwieweit durch eine Änderung der Reaktionsbedingungen etwa die Bevorzugung einer bestimmten Molekül-Position (d. h. eine spezifische Markierung) erreicht werden kann. Ein recht geeignetes Modell fanden wir im Toluol-Molekül, und wir haben, um etwaige störende oder schwer zu übersehende Phasen-Effekte, wie z. B. die Löslichkeit von  $T_2$ -Gas in Flüssigkeiten, von vornherein auszuschalten, alle Experimente nur in der Gasphase durchgeführt.

### Experimentelles

Verwendet wurde ein stets auf gaschromatographischem Wege gereinigtes und anschließend noch durch Destillation im Hochvakuum sorgfältig entgastes Toluol. Tritium wurde vom Radiochemical Centre Amersham bezogen und sollte nicht mehr als 1% Verunreinigungen enthalten. Die verwendeten Reaktionsgefäß (Abb. 1)

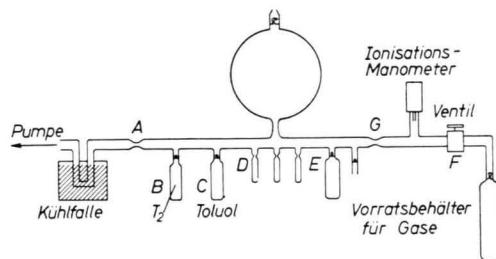


Abb. 1. Versuchsanordnung.

bestanden im wesentlichen aus Jenaer Gerätglas G 20 von jeweils in den Tabellen angegebener Größe (1 bis 10 l) mit mehreren angeschmolzenen Ampullen. Der Reaktionskolben wurde mehrere Stunden lang auf  $10^{-5}$  mm Hg evakuiert und gründlich ausgeheizt. Eine vorgeschaltete Kühlzelle mit flüssiger Luft verhinderte dabei das Eindringen von Hg-Dämpfen.

Nach dem Abschmelzen der Verbindung zwischen Pumpe und Apparatur bei A erfolgte ein etwaiger geringer  $O_2$ - oder  $J_2$ -Zusatz über das Ventil F. Anschließend wurde die Verbindung G zwischen Vorratsgefäß und Reaktionskolben abgeschmolzen und die Brechsiegel der Ampulle B und C, die eine genau bemessene Menge an Tritium bzw. an Toluol enthielten, geöffnet. Nach der angegebenen Reaktionszeit wurde das T-markierte Toluol in den Ampullen D ausgefroren und analysiert. Außerdem enthielt die Ampulle E noch ca. 4 ml Toluol, um die Apparatur nach Beendigung des Versuches spülen zu können. — Alle Reaktionskolben wurden wegen einer möglichen Kontamination mit nur schwerlich zu entfernen (höher-molekularen) Reaktionsprodukten jeweils nur einmal verwendet. — Die Darstellung des bei einigen Versuchen verwendeten Tritium-Wasserstoffs (HT-Molekül) erfolgte nach Mischen des  $T_2$  mit einem 100–200-fachen  $H_2$ -Überschuß durch kurzzeitige Ein-

wirkung (15 Minuten) einer Tesla-Entladung auf das Gasgemisch. Die erhaltene Gleichgewichtseinstellung liegt dann praktisch ganz auf der Seite des HT.

### Radioaktivitätsmessung

Nach der Reaktion wurde das tritierte Toluol, indem es noch mit inaktivem Toluol zur Herabsetzung der spezifischen Aktivität verdünnt worden war, zur Reinigung über eine präparative, gaschromatographische Säule [Säulendurchmesser 40 mm, Äthylenglykol-(bis- $\beta$ -cyanäthyläther) auf „Sterchamol“] gegeben. In den meisten Fällen genügte diese Reinigungsoperation. Die Prüfung auf radiochemische Reinheit erfolgte auf gaschromatographischem Wege mittels analytischer Säule ( $\phi$  4 mm) und synchroner Radioaktivitätsmessung im Gas-Durchfluß-Proportionalzähler (12 ml Volumen)<sup>13–15</sup>. Das T-markierte Toluol sowie die zur Feststellung der T-Verteilung im Molekül hergestellten Derivate, wie Pentabrom-Toluol, Benzoesäure, Dinitrotoluol und *p*-Nitrobenzoësäure, wurden unter Verwendung von geeigneten T-Standards im Flüssigkeits-Szintillationsspektrometer (Packard, Modell Tri-Carb) gemessen. Es wurden jeweils 10–20 mg Substanz (nach mehrfachem Umkristallisieren) in je 10 ml Toluol-Szintillatoren, welcher 1 mg POPOP und 40 mg PPO enthielt, gelöst.

### Die $T-\beta$ -Energie-Absorption im Reaktionsgefäß

DORFMAN<sup>16</sup> gibt an, daß die Halbwertsdichte  $d_{1/2}$  für die Absorption der Tritium- $\beta$ -Strahlung in Wasserstoff, Sauerstoff und Helium annähernd proportional  $A/Z$ , dem Verhältnis von Massenzahl zu Ladungszahl ist. Der zugehörige Proportionalitätsfaktor beträgt etwa 0,31 mg/cm<sup>2</sup>. Wendet man diese Daten in unserem Falle auf das Toluol an, so ergibt sich eine Halbwertsdichte von 0,058 mg/cm<sup>2</sup>, d. h. bei einem Toluoldampfdruck von etwa 15 mm Hg ist die Intensität einer von einem beliebigen Punkt ausgehenden  $\beta$ -Strahlung in einer Entfernung von 0,75 cm auf die Hälfte reduziert. Bedenkt man weiterhin, daß der mittlere Abstand eines Teilchens von der Oberfläche in einem kugelförmigen Behälter = 3/4 des Radius ist, so ergibt eine einfache Rechnung, daß bei all unseren Versuchen, wo wir Reaktionskolben mit über 1000 ml Inhalt benutzten, die Tritium- $\beta$ -Strahlung praktisch zu 100% im Gas absorbiert wird. Die pro Curie und Stunde von Tritium abgegebene Strahlungsenergie beträgt ca.  $7,5 \cdot 10^{17}$  eV.

<sup>13</sup> H. J. ACHE, W. HERR u. A. THIEMANN, Chemical Effects of Nuclear Transformations II, S. 111, IAEA, Wien 1961.

<sup>14</sup> H. J. ACHE, W. HERR u. A. THIEMANN, Z. analyt. Chem. **181**, 551 [1961].

<sup>15</sup> A. THIEMANN, Dissertation, Köln 1961.

<sup>16</sup> L. M. DORFMAN, Phys. Rev. **95**, 393 [1954].

## Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Bei WILZBACH-Tritierungen bestanden seither gewisse Unklarheiten über die Abhängigkeit der jeweils erzielten Markierungs-Ausbeute, d. h. des  $L$ -Wertes (wobei  $L$  = Anzahl tritiummarkierter Toluol-Moleküle pro Tritium-Zerfall ist) vom  $T_2$ -Druck bzw. vom Mol-Verhältnis Tritium zu organischer Komponente. Unsere Versuchsergebnisse in Tab. 1 zeigen

Reakt.-Zeit Stdn.	Reakt.-Vol. ml	$T_2$ -Druck mm Hg	$T_2$ mc	Toluol-Dampfdruck mm Hg	Toluol-T-Aktivität $\mu\text{c}$
40	1000	$1,5 \cdot 10^{-2}$	50	25	6,4
40	4000	$3,75 \cdot 10^{-3}$	50	25	6,2
40	4000	$3,75 \cdot 10^{-3}$	50	8,5	6,2
23	10000	$9,0 \cdot 10^{-3}$	300	21	97,9
23	10000	$9,0 \cdot 10^{-3}$	300	7	86,5

Tab. 1. Abhängigkeit der T-Markierung vom Molverhältnis Toluol/Tritium und Tritium-Partialdruck.

nun eindeutig, daß das jeweilige Molverhältnis Tritium/Toluol innerhalb des untersuchten Konzentrationsgebietes praktisch ohne Einfluß auf den  $L$ -Wert ist. (Dieser ist mit dem in der Strahlenchemie gebräuchlichen  $G$ -Wert durch die Beziehung  $G = L/56$  verknüpft.) Auch bei Änderung des  $T_2$ -Druckes von  $1,5 \cdot 10^{-2}$  auf  $3,5 \cdot 10^{-3}$  mm Hg erweist sich die Ausbeute an tritiertem Toluol als praktisch konstant. Dagegen zeigt sich eine ausgeprägte Abhängigkeit der Ausbeute an markiertem Toluol von der jeweils verwendeten Quantität Tritium-Gas. In Abb. 2 wurde

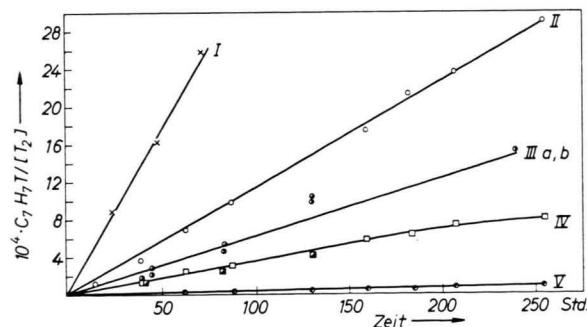


Abb. 2. T-Markierung von Toluol in Abhängigkeit von der eingesetzten Tritium-Menge und von  $O_2$ - und  $H_2$ -Zusätzen. Konstant gehaltene Bedingungen:

Reaktionsvolumen: 10 000 ml; Temperatur: 20 °C;  
Toluol-Dampfdruck: 20 mm Hg.

$\times$ : 500 mc  $T_2$ ;  $\circ$ : 300 mc  $T_2$ ;  $\bullet$ : 50 mc  $T_2$ ;  $\bullet$ : 50 mc  $T_2 + H_2$  (2 Torr);  $\square$ : 300 mc  $T_2 + O_2$  (1 Torr);  $\blacksquare$ : 50 mc  $T_2 + O_2$  (1 Torr);  $\bullet$ : 50 mc  $HT + H_2$  (2 Torr).

die „Menge“ an tritiummarkiertem Toluol in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Die Ordinate gibt dabei die Anzahl der gebildeten  $C_7H_7T$ -Moleküle in  $\mu\text{c}$  dividiert durch die eingesetzte Tritiumaktivität an, während die Abszisse die Zeitachse darstellt.

Bestünde eine lineare Abhängigkeit der ins Toluol eingebauten Tritiumaktivität von der verwendeten Tritiumkonzentration, so würden die Zeitfunktionen für alle drei hier angegebenen Tritiumkonzentrationen (50, 300 und 500 mc) zusammenfallen. Tatsächlich unterscheiden sich diese aber stark voneinander (Kurve I, II und III a). Dieser Unterschied wird besonders deutlich, wenn man die  $L$ -Werte, d. h. die pro Zerfall eines Tritium-Atoms in das Toluol eingebaute Tritiumaktivität in Abhängigkeit von der Tritiumkonzentration (Abb. 3) aufträgt. Die Mar-

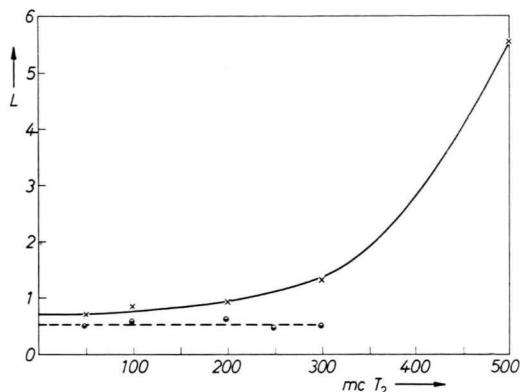


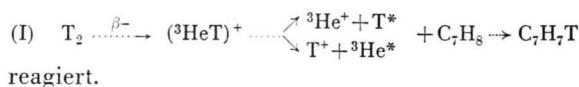
Abb. 3. Abhängigkeit der  $L$ -Werte von der eingesetzten Tritium-Konzentration: — ohne  $O_2$ , - - - mit (1 Torr)  $O_2$ . Reaktionsvolumen 10 000 ml; Temperatur 20 °C; Toluol-Dampfdruck 20 mm Hg.

kierungsausbeute steigt steil mit der Menge des verwendeten Tritiums an, und man darf wohl schon aus dieser Darstellung entnehmen, daß die Tritiummarkierung des Toluols einen recht komplexen Reaktionsverlauf nimmt. — Da wir  $T_2$  nicht unbeschränkt zur Verfügung hatten, haben wir uns darauf beschränken müssen, die für eine eingehendere Untersuchung notwendigen Reihenversuche nur bei zwei Tritium-Konzentrationen, nämlich unter Einsatz von 50 und 300 mc, durchzuführen.

Bevor wir die experimentellen Befunde weiter diskutieren wollen, möchten wir einige grundsätzliche Betrachtungen darüber anstellen, was eigentlich im  $T_2$ -Toluol-System bei  $\beta^-$ -Zerfall eines Tritium-Atoms geschieht.

### Zerfallsinduzierte Reaktion

Tritium, ein schwacher  $\beta^-$ -Strahler (mit einer maximalen Energie von 0,018 MeV), soll in Form des  $T_2$ -Moleküls vorliegen: Zerfällt nun eines der beiden Tritium-Atome, so kann, da nur ein relativ geringer Rückstoß auftritt, das so entstandene  ${}^3He^+$ -Ion noch eine gewisse Zeit in der Form des Molekül-Ions  $({}^3HeT)^+$  existieren<sup>17</sup>. Dieses hat eine relativ lange „mittlere“ Lebensdauer von ca.  $10^{-4}$  s. In dieser Zeit kann es Zusammenstöße mit den umgebenden Toluol-Molekülen erleiden und evtl. auch reagieren. Es ist anzunehmen, daß das  $({}^3HeT)^+$ -Molekül-Ion zu je ca. 50% in  ${}^3He^* + T^+$  und  $T^* + {}^3He^+$  zerfällt<sup>18</sup> und nach der Gleichung



### $\beta$ -Radiolyse

Neben diesen energetisch ausgezeichneten Tritium-formen  $T^*$ ,  $T^+$  und  $({}^3HeT)^+$  müssen wir aber auch berücksichtigen, daß durch die ionisierende  $\beta^-$ -Strahlung (d. h. durch „Radiolyse“) Reaktionen initiiert werden können. – Unsere Versuchsbedingungen gewährleisten ja eine praktisch 100-proz. Absorption der  $T-\beta^-$ -Strahlung innerhalb des Reaktionsgefäßes, und die von beiden Komponenten,  $T_2$ - und Toluol-Molekülen, jeweils absorbierten Energiebeträge der Tritium-eigenen  $\beta^-$ -Strahlung könnten uns sicher wertvolle Informationen über die Radiolyse geben. Dazu sollte man aber erst einmal die Wirkungsquerschnitte für Ionisation einerseits und für die Molekül-Anregung von  $T_2$  und Toluol andererseits kennen.

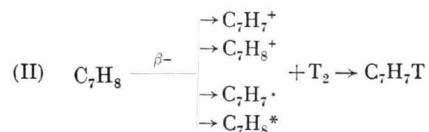
Nun haben OTVOS und STEVENSON<sup>19</sup> die Ionisationsquerschnitte für energiereichere  $\beta^-$ -Teilchen von  ${}^{14}C$ ,  ${}^{90}Sr$  und  ${}^{90}Y$  gemessen und fanden diese weitgehend proportional der Elektronendichten, die sich in Toluol : Tritium, gleiche Mol-Mengen vorausgesetzt, etwa wie 25 : 1 verhalten.

In erster Näherung lassen sich diese Daten wohl auch für die Ionisationsquerschnitte der Tritium- $\beta^-$ -Teilchen übernehmen. Das Verhältnis der Anregungsquerschnitte von  $T_2$  zu Toluol ist leider noch kaum bekannt. Immerhin könnten wir wohl näherungsweise akzeptieren, daß die Anregungsquerschnitte

etwa den betreffenden Ionisationsquerschnitten entsprechen werden. Für unsere Experimente ergäbe sich dann, daß bei den verwendeten  $T_2$ - und Toluol-Mengen die  $T-\beta^-$ -Zerfallsenergie überwiegend, d. h. zu >99,9% auf das Toluol-Molekül übertragen wird.

Da das  $T_2$ -Ionisationspotential ( $I = 15,6$  eV) viel größer ist als das von Toluol ( $I = 8,8$  eV), kann jedoch die Möglichkeit einer Ladungsübertragung vom Toluol- auf das  $T_2$ -Molekül kaum in Betracht gezogen werden. Ebenso dürfte auch die (vergleichbare) Lage der ersten Anregungspotentiale eine Energieübertragung vom Toluol- auf das  $T_2$ -Molekül ausschließen. – Somit werden in erster Linie ionisierte bzw. angeregte Formen des Toluols vorliegen und den Verlauf der Markierungsreaktion bestimmen.

Als reaktionsfähige Formen des Toluols lassen sich nun auf massenspektrometrischem Wege<sup>20</sup> hauptsächlich die Ionen der Masse 90, 91 und 92 mit einer relativen Häufigkeit von 4,4% für  $C_7H_6^+$ , 54,4% für  $C_7H_7^+$  und 41,4% für  $C_7H_8^+$  nachweisen. Um unsere Überlegungen zu vereinfachen, möchten wir hier nur die beiden häufigsten Ionenarten  $C_7H_7^+$  und  $C_7H_8^+$  betrachten. Allerdings müssen wir wohl auch noch weitere reaktive Formen des Toluols, z. B. das Benzylradikal und Tolyllradikal sowie angeregte Toluolmoleküle berücksichtigen. Denn alle diese energetisch ausgezeichneten Formen des Toluols sollten in der Lage sein, mit molekularem  $T_2$  zu reagieren und ein T-markiertes Toluol zu bilden.



Es erhebt sich nun die Frage, in welchem Ausmaß die hier genannten Tritium- und Toluolspezies an der Markierung beteiligt sind. Relativ einfach läßt sich der Anteil des  $({}^3HeT)^+$ -Ions (der zerfallsinduzierten Reaktion I) bestimmen. Ersetzt man nämlich das  $T_2$ -Gas durch HT, ohne dabei die absolute Aktivitätsmenge (in Curie) zu verändern, so können beim Eintritt des  $\beta^-$ -Zerfalls eines T-Atoms im HT-Molekül keine  $({}^3HeT)^+$ -Ionen (bzw. dessen Folgeprodukte) entstehen. Damit wird aber die Reaktion I nicht mehr zur Markierung des Toluols beitragen. Wir haben solche Versuche durchgeführt und das

<sup>17</sup> S. WEXLER, J. Inorg. Nucl. Chem. **10**, 8 [1959].

<sup>18</sup> L. M. DORFMAN u. H. C. MATTRAW, J. Phys. Chem. **57**, 723 [1953].

<sup>19</sup> J. W. OTVOS u. D. P. STEVENSON, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 546 [1956].

<sup>20</sup> J. W. KINNEY u. G. I. COOK, Analyt. Chem. **24**, 1391 [1952].

verwendete reine Tritium-Gas vorher mit einem 200-fachen Wasserstoffüberschuß ins Gleichgewicht, welches dabei praktisch ganz auf der Seite des HT liegt, gesetzt. Erreicht wurde dies durch kurzzeitige Tesla-Entladung. Der Ausbeuteunterschied zu einem Parallelversuch, in dem ein  $T_2$ -H<sub>2</sub>-Gemisch gleicher Konzentration, allerdings ohne vorherige Gleichgewichtseinstellung verwendet wird, sollte dann eine Information über den Beitrag der Reaktion 1 geben können.

### Ergebnisse der 50 mc-Experimente

Mit der relativ geringen Menge von 50 mc Tritium haben wir nun eine Reihe solcher Experimente durchgeführt. In Abb. 2 erkennt man bei Gegenüberstellung von Kurve III a und Kurve V, daß mit je 50 mc Tritium die erzielte T-Markierung des Toluols fast vollständig (zu  $\sim 95\%$ ) über den „zerfallsinduzierten“ Mechanismus I verläuft. Wir versuchten nun festzustellen, ob dieser überwiegende Anteil der Reaktion I in sich einheitlich ist oder noch in Teilreaktionen aufgegliedert werden kann, und wir fanden, daß bei Zugabe geringer Mengen (einige Mol-Proz.) eines Radikalfängers, wie O<sub>2</sub> oder J<sub>2</sub>, die Ausbeute an tritiertem Toluol um  $\sim 1/3$  absinkt.

Recht aufschlußreich ist nun die Analyse der Tritiumverteilung im Toluol-Molekül. So ist in Abb. 4

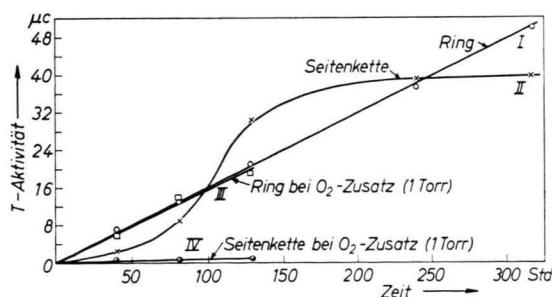


Abb. 4. T-Aktivität in Seitenkette und im Ring des Toluol-Moleküls in Abhängigkeit von der Zeit (bei Einsatz von je 50 mc Tritium). Reaktionsvolumen 10 000 ml, Temperatur 20 °C, Toluol-Dampfdruck ca. 20 mm Hg.

die Abhängigkeit der Ring- und Seitenkettenaktivität von der Einwirkungsdauer wiedergegeben.

Die Zeitfunktion, nach welcher Tritium in den aromatischen Kern substituiert wird (Kurve I), erweist sich als recht unterschiedlich zu der, die den T-Einbau in der Seitenkette beschreibt (Kurve II). Während die erstere innerhalb des von uns unter-

suchten Zeitraumes von 40 – 320 Std., direkt proportional mit der Zeit anwächst, nimmt die Seitenketteninkorporation anfänglich einen verzögert exponentiellen Verlauf und scheint einem Gleichgewicht zu streben. Mit zunehmender Reaktionszeit steigt die T-Substitution der Seitenkette von anfänglich 26% (nach 40 Std.) auf über 58% nach 130 Std. an und sinkt danach wieder bis auf ca. 40% (nach 320 Std.) ab.

Recht bedeutungsvoll scheint uns auch der Befund zu sein, daß die Menge der im Kern substituierten T-Aktivität ziemlich unabhängig von einem O<sub>2</sub>-Zusatz ist, wie besonders aus dem Vergleich der Kurven I und III hervorgeht. Jedoch wird in O<sub>2</sub>-Gegenwart die T-Substitution der Methylgruppe stark vermindert bzw. praktisch vollständig inhibiert (Kurve IV). Es genügt bereits die Anwesenheit von 1 mm Hg O<sub>2</sub>-Gas, um den Seitenkettenanteil auf Werte unter 0,1% herabzudrücken.

Wir haben auch festgestellt, daß J<sub>2</sub>-Dampf in ähnlicher Weise wirksam ist; allerdings müssen wir hierzu noch anführen, daß Jod in ausreichender Konzentration auch eine katalytisch verstärkte Tritierung des Ringes auszulösen vermag<sup>21</sup>.

Daraus möchten wir folgern, daß beim zerfallsinduzierten Mechanismus zumindest zwei unterschiedliche Reaktionen vorliegen, von denen die eine zur Ringmarkierung führt, während die andere die Seitenkette substituiert und durch O<sub>2</sub> inhibiert wird. Die T-Verteilung im aromatischen Kern auf *ortho*- (59,0%), *para*- (13,6%) und *meta*-Position (27,4%) bleibt dabei in allen Fällen praktisch konstant<sup>14, 22</sup>.

### Ergebnisse der 300 mc T<sub>2</sub>-Experimente

Unter Einsatz von je 300 mc Tritium haben wir nun eine Reihe ähnlicher Versuche durchgeführt und auch hier durch Ersatz des T<sub>2</sub> durch HT den Anteil der Reaktion I sowie den Einfluß von O<sub>2</sub> festgestellt. Die Resultate sind in Abb. 5 dargestellt, und es ist daraus ersichtlich, daß der Anteil der „zerfallsinduzierten“ Reaktion, der sich aus der Differenz der Ausbeuten der Versuche T<sub>2</sub> mit 2 Torr H<sub>2</sub> (Kurve II) und HT mit 2 Torr H<sub>2</sub> (Kurve IV) ergibt, hier nur noch 60% der Gesamtmarkierung ausmacht. Wie zu erwarten, führt die Zugabe von 1 Torr O<sub>2</sub> ebenfalls zu einer erheblichen Ausbeuteverminderung an tri-

<sup>21</sup> H. J. ACHE, A. THIEMANN u. W. HERR, Angew. Chem. 73, 707 [1961].

<sup>22</sup> H. J. ACHE, W. HERR u. A. THIEMANN, Tritium in the Physical and Biological Sciences II, S. 21, IAEA, Wien 1962.

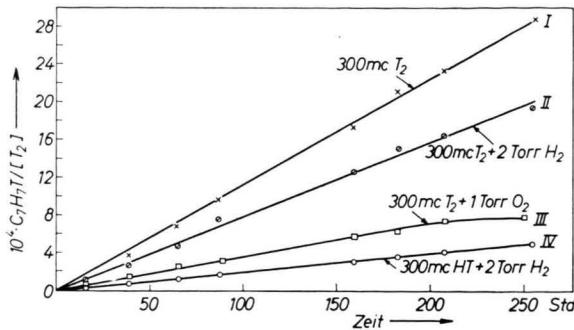


Abb. 5. Abhängigkeit der T-Markierung des Toluol-Moleküls von  $O_2$ - und  $H_2$ -Zusätzen bei Einsatz von je  $\sim 300$  mc Tritium. Reaktionsvolumen 10 000 ml, Temperatur  $\sim 20$  °C, Toluol-Dampfdruck 20 mm Hg.

tierem Toluol (Kurve III). Die Zeitabhängigkeit der Seitenketten- und Ring-T-Aktivität ist in Abb. 6 wiedergegeben. Auch hier zeigt sich, wie schon in den 50 mc-Experimenten, eine lineare Zunahme des T-Einbaus im aromatischen Ring (Kurve I). Die Methylgruppen-Substitution (Kurve III) wächst exponentiell an und scheint wiederum einem Grenzwert zuzustreben. Im Vergleich zu den entsprechenden Kurven der Abb. 4 erfolgt der Anstieg hier allmählicher, aber auch etwa im gleichen Zeitintervall von 100 – 160 Std. Zum Unterschied zu den 50 mc-Versuchen haben wir nun hier bei Anwesenheit von  $O_2$  nicht nur eine praktisch vollständige Eliminie-

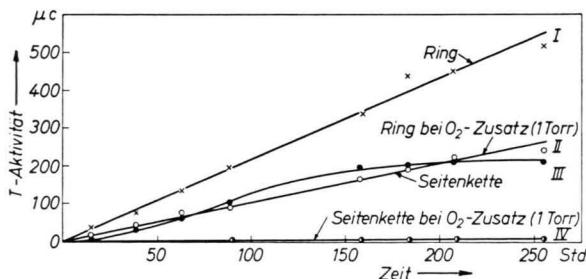


Abb. 6. T-Aktivität in Seitenkette und Ring in Abhängigkeit von der Zeit bei Einsatz von je  $\sim 300$  mc Tritium. Reaktionsvolumen 10 000 ml, Temperatur 20 °C, Toluol-Dampfdruck ca. 20 mm Hg.

rung der Seitenketten-Substitution (Kurve IV), sondern auch eine beachtenswerte (40-proz.) Inhibition der T-Substitution des aromatischen Ringes (Kurve II).

Die Analyse der intramolekularen T-Verteilung im Toluol bei Anwendung von 300 mc HT haben wir nun gesondert in Tab. 2 aufgeführt. Diese weist aus, daß auch die radiolytischen Reaktionen ca.

Tritium-Aktivität me	Zeit Std.	T-Aktivität im Toluol $\mu\text{c}$	T-Aktivität i. d. Methylgruppe		T-Aktivität im Ring	
			$\mu\text{c}$	%	$\mu\text{c}$	%
300	15	33,2	4,2	12,7	29,0	87,3
300	39	83,5	20,6	24,7	62,9	75,3
300	63	144	41	28,6	103	71,4
300	87	232	67	28,9	165	71,1
300	159	385	123	32,0	252	68,0
300	183	457	137	30,2	320	69,8
300	207	498	139	27,8	359	72,2
300	255	588	165	28,0	423	72,0
300	15 *	9,7	—	—	—	—
300	39 *	19,6	—	—	—	—
300	63 *	35,7	—	—	—	—
300	87 *	47,4	14,7	31,2	32,7	68,8
300	159 *	93,5	32,7	35,0	60,8	65,0
300	183 *	112	41	36,5	71	63,5
300	207 *	128	46	36,2	82	63,8
300	255 *	159	63	39,7	96	60,3
50	40	10,9	2,5	19,9	8,4	80,1
50	83	23,6	10,9	46,4	12,7	53,6
50	130	48,2	29,4	61,0	18,8	39,0
50	255 *	3,7	1,6	28,5	2,1	71,5

Tab. 2. Die Zeitabhängigkeit des T-Einbaus im Toluol bei Verwendung von  $T_2$ - $H_2$ -Gemischen ( $H_2$ -Zusatz jeweils 2 mm Hg) ohne Gleichgewichtseinstellung der Molekülformen HT,  $H_2$  und  $T_2$  sowie bei erwogener Gleichgewichtseinstellung. Reaktionsvolumen stets 10 000 ml; Toluoldampfdruck 20 mm Hg, Temperatur 20 °C. Bei den mit \* gekennzeichneten Reaktionszeiten lag Tritium in Form von HT vor.

35% des Tritiums in die Seitenkette einzubauen vermögen. In der gleichen Tabelle werden auch noch Daten über die intramolekulare Verteilung einer Reihe von 50 mc-HT-Experimenten angegeben. Danach wird in beiden Versuchsreihen (50 und 300 mc) die intramolekulare Verteilung im Ring annähernd gleich gefunden. Mit Hilfe der  $L$ -Werte der Tab. 3 (alle auf eine Reaktionszeit von 20 Std. bezogen) lassen sich die Versuchsergebnisse wohl am einfachsten zusammenfassen und interpretieren.

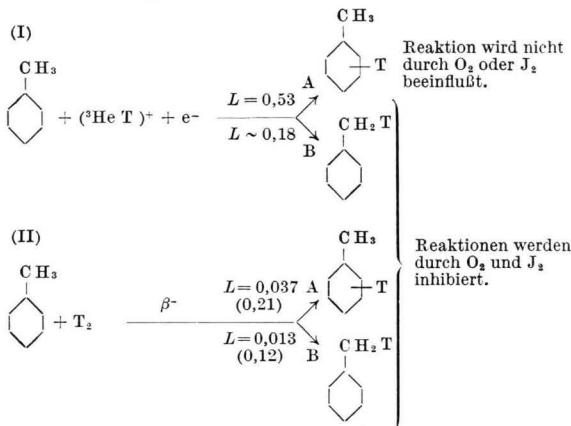
Man erkennt z. B. daraus, daß der  $L$ -Wert für den durch  $O_2$  nicht inhibierbaren Anteil der T-Markierung ( $L = 0,53$ ) unabhängig von der Tritium-Konzentration ist. Dieser Befund ist auch schon in Abb. 3 (gestrichelte Gerade) enthalten.

Die Differenz der  $L$ -Werte, die sich aus den  $T_2$ - $H_2$ -Experimenten, d. h. einmal mit und einmal ohne  $T_2$ -,  $H_2$ -, HT-Gleichgewichtseinstellung ergibt, ist innerhalb der Fehlertgrenze, sowohl bei 50 mc ( $L = 0,67$ ) als auch bei 300 mc ( $L = 0,76$ ) annähernd gleich. Das bedeutet, daß in beiden Fällen über 2/3 der gebildeten  $[^3\text{HeT}]^+$ -Ionen über Reaktion I zur T-Markierung beitragen.

Experimentelle Bedingungen	L-Werte							
	50 mc				300 mc			
	Gesamt	$\Delta L$	Methylgruppe	Ring	Gesamt	$\Delta L$	Methylgruppe	Ring
T <sub>2</sub> rein	0,71	0,18	0,18	0,53	1,33	0,80	0,47	0,86
T <sub>2</sub> mit O <sub>2</sub> (1 Torr)	0,53		0,01	0,53	0,53		0,01	0,53
T <sub>2</sub> mit H <sub>2</sub> (2 Torr)	0,72	0,67	0,19	0,53	1,09		0,39	0,70
HT mit H <sub>2</sub> (2 Torr)	0,05		0,013	0,037	0,33		0,12	0,21

Tab. 3. L-Werte für die T-Markierung von Toluol unter verschiedenen experimentellen Bedingungen.  
Reaktionsvolumen 10 000 ml; Reaktions-Zeit ca. 20 Stdn.; Temperatur 20 °C.

Schematisch ließe sich die Markierung des Toluols dann wie folgt darstellen:

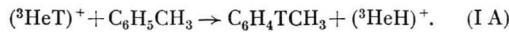


I soll den „zerfalls-induzierten“ Mechanismus angeben. Sowohl die Seitenkette als auch der Ring können auf diese Weise substituiert werden.

Auch die „radiolytische“ Reaktion II kann ebenfalls zur Seitenketten- und Ring-Substitution führen. Doch während hier im 50 mc-Experiment die L-Werte sehr klein sind und nur 0,037 bzw. 0,013 betragen, sind diese bei der größeren Tritium-Menge im 300 mc-Experiment sehr stark auf  $L=0,21$  bzw.  $L=0,12$  angestiegen.

Mit Ausnahme der „zerfalls-induzierten“ Substitution des aromatischen Kernes IA werden die 3 anderen Reaktionswege IB; II A; II B durch O<sub>2</sub> und J<sub>2</sub> inhibiert.

Unsere Vorstellung geht nun dahin, daß die direkte Umsetzung des (3HeT)<sup>+</sup>-Ions mit einem Toluol-Molekül zur Kernsubstitution führt und nicht durch Radikalfänger zu beeinflussen ist:



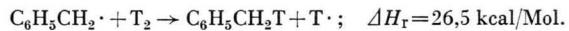
Die durch O<sub>2</sub> inhibierte Seitenkettensubstitution IB könnte dann über ein angeregtes T-Atom verlaufen,

das gerade durch Dissoziation des (3HeT)<sup>+</sup>-Ions entstanden ist:



Im Fall II der durch  $\beta$ -Radiolyse bewirkten Markierung haben wir vor allem anzunehmen, daß ionisierte, angeregte und auch radikalische Formen des Toluols vorliegen, die ihrerseits mit molekularem Tritium zu reagieren vermögen. Besonderes Augenmerk verdienen hier sicher die Benzyl- und verschiedenen Tolylradiikale, zumal die radiolytischen Reaktionen beide O<sub>2</sub>-empfindlich sind.

Die Umsetzung von thermischen Benzylradikalen mit einem T<sub>2</sub>-Molekül sollte allerdings endotherm verlaufen und wäre daher formal auszuschließen. So ist die Reaktionsenthalpie<sup>23, 24</sup>:



Allerdings ist man heute geneigt, bei der Radiolyse auch die Existenz sogen. *heißer*<sup>25</sup> Radikale anzunehmen. Diese können dann auf Grund ihres hohen Energieinhalts Reaktionen eingehen, die sonst eine zu große Aktivierungsenergie erfordern würden! Wir sollten daher auch für die Markierung solchen Reaktionstypen eine gewisse Wahrscheinlichkeit zu erkennen. Sicher werden auch noch Ionen-Molekül-Reaktionen der Ionen C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> bzw. C<sub>7</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup> zur Markierung beitragen, für die wir in ähnlicher Weise bereits früher eine Reihe von *möglichen* Reaktionsgleichungen aufgestellt und auf ihre Reaktionsenthalpie geprüft haben<sup>22</sup>.

Es dürfte vorläufig auf Grund der recht komplexen Vorgänge, wie der intermediären Bildung von Radikalfängern aus Molekülbruchstücken usw.,

<sup>23</sup> Ch. D. HODGMAN, Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Publ. Co., Cleveland 1959, S. 1870 f.

<sup>24</sup> A. F. TROTMAN-DICKENSON, Gas Kinetics, Butterworths Scientific Publications, London 1955, S. 15.

<sup>25</sup> A. J. SWALLOW, Radiation Chemistry of Organic Compounds, Pergamon Press, London 1960, S. 20 f.

worauf z. B. die *verzögerte*, exponentielle Kurve II der Abb. 4 hinweist, und der Tatsache, daß über die betreffenden Ionen-Molekül-Reaktionen oder Umsetzungen *hochangeregter* Toluol-Moleküle bisher kaum Daten vorliegen, schwer sein, schon jetzt verbindliche Schlüsse über den maßgeblichen Reaktionsablauf zu ziehen.

Immerhin besteht berechtigte Hoffnung, daß wir durch die Verwendung von Moderatoren und durch

das Auffinden geeigneter, spezifisch wirksamer Energieüberträger mehr über die einzelnen Reaktionsschritte der in der Gasphase verlaufenden WILZBACH-Synthese erfahren.

Informationen über die primären Reaktionspartner kann man wohl besonders gut auf massenspektrometrischem Wege gewinnen, doch wird auch die Kenntnis der *G*-Werte von radiolytisch entstandenen Komponenten weiterhelfen.

## Messung der Lebensdauer des 87 keV-Niveaus von $^{160}\text{Dy}$

Von F. W. RICHTER und D. WIEGANDT

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg/Lahn  
(Z. Naturforsch. 17 a, 638—640 [1962]; eingegangen am 13. Juni 1962)

Measuring the half-life of the first excited state of  $^{160}\text{Dy}$  we got  $T_{1/2} = (2,24 \pm 0,06)$  ns, instead of  $(1,8 \pm 0,2)$  ns given by McGOWAN<sup>1</sup>. This value is in good agreement with COULOMB-excitation data.

Die experimentelle Anordnung zeigt Abb. 1. Als Detektoren für die  $\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenzen wurden  $1'' \phi \times 1''$  NaJ(Tl)-Kristalle und Photomultiplier

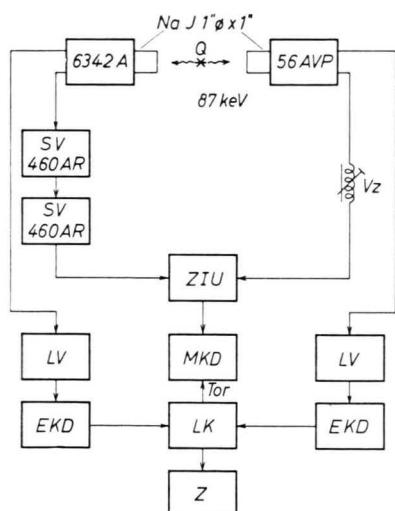


Abb. 1. Blockschaltbild der verwendeten Meßapparatur. Vz Verzögerungskabel, SV schneller Verstärker, ZIU Zeit-Impulshöhen-Umsetzer, LV Linearverstärker, EKD Einkanaldiskriminator, MKD Mehrkanaldiskriminator, LK Langsame Koinzidenzstufe, Z Zähler.

56 AVP bzw. 6342 A benutzt. Von den energieproportionalen Impulsen wurde mit Hilfe zweier Ein-

kanaldiskriminatoren und einer langsamen Koinzidenzstufe die zu untersuchende  $\gamma$ - $\gamma$ -Kaskade ausgesortiert, und das Zeitspektrum mit einem Zeit-Impulshöhen-Umsetzer<sup>2</sup> nach SIMMS<sup>3</sup> und einem Mehrkanaldiskriminator (Nuclear Data ND 130) gemessen. Die Zeiteichung erfolgte mit einer  $^{22}\text{Na}$ -Quelle und Verzögerungskabeln abgemessener Länge.

Mit der so geeichten Apparatur wurden die bekannten Lebensdauern des 81 keV-Niveaus von  $^{133}\text{Cs}$  und des 91 keV-Niveaus von  $^{147}\text{Pm}$  nachgemessen. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Sie zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den von BODENSTEDT<sup>4,5</sup> und Mitarbeitern gemessenen Werten.

Kern	Niveau	gemessene Kaskade	Lebensdauer $T_{1/2}$ in ns	
			eigene Messung	BODENSTEDT
$^{133}\text{Cs}$	81 keV	355 keV—81 keV	$6,35 \pm 0,2$	$6,31 \pm 0,05$
$^{147}\text{Pm}$	91 keV	321 keV—91 keV	$2,48 \pm 0,04$	$2,50 \pm 0,06$

Tab. 1.

Beim 87 keV-Niveau des  $^{160}\text{Dy}$  hingegen ergab sich ein eindeutiger Unterschied zwischen unseren Messungen und dem einzigen bisher vorliegenden Wert  $(1,8 \pm 0,2)$  ns von McGOWAN<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> F. K. McGOWAN, Phys. Rev. **85**, 142 [1952].

<sup>2</sup> Über Einzelheiten der Meßapparatur soll an anderer Stelle berichtet werden.

<sup>3</sup> P. C. SIMMS, Rev. Sci. Instrum. **32**, 894 [1961].

<sup>4</sup> E. BODENSTEDT, H. J. KÖRNER u. E. MATTHIAS, Nucl. Phys. **11**, 584 [1959].

<sup>5</sup> E. BODENSTEDT, H. J. KÖRNER, F. FRISIUS, D. HOVESTADT u. E. GERDAU, Z. Phys. **160**, 33 [1960].