

In allen Fällen wandern die kugelförmigen Moleküle Bicycloheptan und Adamantan im Temperaturgradienten an die kältere Seite, obwohl sie das kleinere Molekulargewicht haben. Die freie Drehbarkeit der Segmente des kettenförmigen n-Alkans gestattet eine sukzessive Bewegung des Moleküls, das auch kleinere Leerstellen zwischen den Molekülen ausnutzen kann, während die starren kugelförmigen Moleküle nur als Ganzes beweglich sind und einen größeren Raumbedarf für den elementaren Diffusionsschritt haben.

Die Bestimmung der Soret-Koeffizienten wird mit der kürzlich beschriebenen direkten Methode⁴ durchgeführt werden.

n-Decan und n-Tetradecan wurden durch KOLBESCHE Elektrosynthese dargestellt. Gereinigt und rektifiziert hatten sie die Brechungindizes n_D^{20} 1,4118 und 1,4288 und waren jedes für sich in der Thermodiffusionskolonne ohne Trenneffekt. Bicyclo[2,2,1]-heptan war durch Dien-Synthese dargestellt und hatte nach Rektifikation und Zonenschmelzen Schmp. 85–86° (Lit. 86–87°). Das Adamantan war ein Produkt der Cilag-Chemie, Schaffhausen, und wurde noch sublimiert.

⁴ H. KORSCHING, Z. Naturforschg. **20a**, 968 [1965].

Zur Stabilisierung strahlenchemisch erzeugter Methyl- und Äthylradikale im Eisgitter

DIETER SARRACH UND GÜNTER LASSMANN

Institut für angewandte Isotopenforschung und Institut für Biophysik der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Buch

(Z. Naturforschg. **21a**, 1313–1314 [1966]; eingegangen am 13. Juni 1966)

Die Lebensdauer radiolytisch erzeugter Alkyradikale im Festkörper hängt im wesentlichen von der Temperatur sowie von Art und Struktur des stabilisierenden Gitters ab. Die Stabilität des fixierten Radikals lässt sich durch Verwendung einer geeigneten inerten Matrix erhöhen¹.

Durch Bestrahlung eingefrorener 0,25–1-m. wässriger Lösungen von Dimethyl- bzw. Diäthylthalliumsulfat mit RÖNTGEN-Strahlen und nachfolgendes stufenweises Erwärmen konnten wir in hohen Konzentrationen im Eisgitter eingefrorene Methyl- bzw. Äthylradikale erzeugen, die gut aufgelöste ESR-Spektren ergaben.

Die bei 77 °K RÖNTGEN-bestrahlten Lösungen zeigen bei 77 °K das ESR-Spektrum des bestrahlten Wassers, überlagert von einer Mehrlinienstruktur. Vier Minuten Erwärmung auf –130 °C lässt die bekannte, dem OH-Radikal zugeschriebene Resonanz verschwinden, so dass die Mehrlinienstruktur klar hervortritt. Das in Abb. 1 gezeigte Quartett der bestrahlten Dimethylthalliumsulfat-Probe muss auf Grund des Intensitätsverhältnisses 1 : 3 : 3 : 1 und der Hyperfeinstruktur-Aufspaltung von (24 ± 1) Gauß als ESR-Spektrum eines Methylradikals angesehen werden. Es stimmt völlig mit ESR-Spektren von aus anderen Substanzen radiolytisch oder photolytisch erzeugten Methylradikalen überein^{2–5}.

Strukturen, in denen Thallium als Träger bzw. als Hyperfeinstruktur(HfS)-Wechselwirkungspartner des ungepaarten Elektrons auftreten könnte, sind auszu-

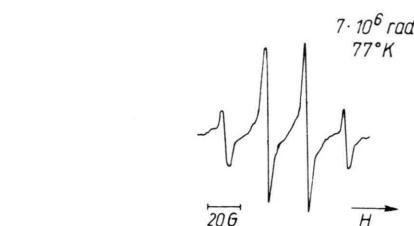


Abb. 1. ESR-Spektrum einer bei 77 °K RÖNTGEN-bestrahlten wässrigen 1-m. Lösung von $[(\text{CH}_3)_2\text{Tl}]_2\text{SO}_4$ nach Aufauen auf –80 °C für 4 min.

schließen, da hierbei in fester Phase stärkere anisotrope Linienverbreiterungen auftreten sollten bzw. es wenig wahrscheinlich ist, daß die HfS-Kopplung des Thalliumkerns (beide Isotope ^{203}Tl und ^{205}Tl haben den Kernspin $\frac{1}{2}$) mit der zweier Methylprotonen äquivalent ist.

Das in Abb. 2 wiedergegebene 12 Linien-Spektrum wurde unter analogen Versuchsbedingungen wie bei der Methylverbindung von bestrahlter eingefrorener Diäthylthalliumsulfat-Lösung erhalten. Es kann als Resultat der Aufspaltung jeder Komponente eines 1 : 3 : 3 : 1-Quartetts mit einer HfS-Kopplung von (28 ± 1) Gauß in ein 1 : 2 : 1-Triplett der Aufspaltung (23 ± 1) Gauß verstanden werden. Das entspricht der Wechselwirkung des Radikalelektrons mit drei äquivalenten sowie zwei unter sich gleichartigen, schwächer gekoppelten Protonen und legt es nahe, die gemessenen ESR-Signale radiolytisch erzeugten Äthylradikal en zuzuordnen.

Tatsächlich stimmen die gefundenen Kopplungen mit den bisher am genauesten gemessenen HfS-Aufspaltungen der Äthylradikale³ innerhalb der Meßgenauigkeit überein. Dieselben ESR-Spektren wie in Abb. 2 wurden auch von bestrahlten Äthylhalogeniden^{6, 7} sowie

⁵ T. COLE, H. O. PRITCHARD, N. B. DAVIDSON u. H. M. McCONNELL, Mol. Phys. **1**, 406 [1958].

⁶ P. B. AYSCOUGH u. C. THOMSON, Trans. Faraday Soc. **58**, 1477 [1962].

⁷ E. L. COCHRAN, F. J. ADRIAN u. V. A. BOWERS, J. Chem. Phys. **34**, 1161 [1961].

¹ R. E. FLORIN, D. W. BROWN u. L. A. WALL, J. Phys. Chem. **66**, 2672 [1962].

² B. SMALLER u. M. MATHESON, J. Chem. Phys. **28**, 1169 [1958].

³ R. W. FESSENDEN u. R. H. SCHULER, Electron spin resonance studies of transient alkyl radicals, Mellon Institute, Radiation Research Laboratories (26. 4. 1963).

⁴ W. GORDY u. C. G. MCCORMICK, J. Am. Chem. Soc. **78**, 3243 [1956].



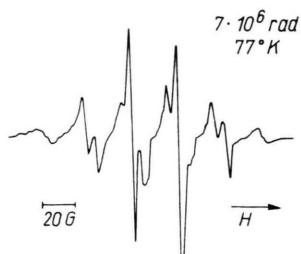


Abb. 2. ESR-Spektrum einer bei $77 \text{ }^\circ\text{K}$ RÖNTGEN-bestrahlten wässrigen 1-m. Lösung von $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Tl}]_2\text{SO}_4$ nach Auftauen auf $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ für 2 min.

festem Äthan⁸ beobachtet. Für eine Interpretation, wonach das Spektrum der Abb. 2 von Äthylradikalen herrührt, spricht weiterhin die Beobachtung, daß eine bei $77 \text{ }^\circ\text{K}$ bestrahlte schwachkonzentrierte wässrige Äthylbromidlösung nach analogem Aufwärmen ein mit Abb. 2 identisches ESR-Spektrum ergibt. Das Vorliegen eines Tl-Radikals kann auch hier aus den bereits oben angeführten Gründen als sehr unwahrscheinlich angesehen werden.

Die bei der Temperatur der flüssigen Luft bestrahlten Dimethylthalliumsulfat-Lösungen waren orange, die Diäthylthalliumsulfat-Lösungen fleischrot gefärbt. Zur Prüfung des Temperatureinflusses wurden die Proben jeweils 4 Minuten bei einer bestimmten Temperatur getempert, wieder abgeschreckt und die ESR-Spektren in flüssigem Stickstoff gemessen. Nach dem Verschwinden der OH-Radikale bei $-130 \text{ }^\circ\text{C}$ nahm beim stufenweisen Aufwärmen die Radikalkonzentration zunächst stark zu, verringerte sich dann wieder und ging auf Null zurück. Gleichzeitig verblaßte die Farbe. Bei der Methylverbindung erhöhte sich die Konzentration zwischen $-150 \text{ }^\circ\text{C}$ und $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ auf das 4-fache. Bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ waren die Methylradikale verschwunden und die Probe farblos geworden. Die Konzentration an Äthylradikalen in den bestrahlten Proben der Diäthylverbindung stieg im Bereich von $-130 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ auf das 80-fache. Die Farbe veränderte sich dabei von rot über graubraun ($-90 \text{ }^\circ\text{C}$), schwach bräunlich ($-40 \text{ }^\circ\text{C}$) bis weiß ($-5 \text{ }^\circ\text{C}$). Beim weiteren Erwärmen bis annähernd $0 \text{ }^\circ\text{C}$ verschwanden die Radikale. Da hier das Verblasen der Farbe klar von der Abnahme der Radikalkonzentration zu unterscheiden war, kann die Färbung nicht von den ESR-spektroskopisch nachgewiesenen Radikalen herrühren. Die Radikalzunahme ist nicht mit

Reaktionen vorher eingefrorener OH-Radikale in Verbindung zu bringen, denn sie erfolgt vornehmlich in einem Temperaturbereich, in dem das OH-Signal bereits völlig verschwunden ist. Da sie auch bei sauerstofffrei bestrahlten und gemessenen Proben eintritt, scheidet auch ein Sauerstoffeffekt aus.

Dagegen scheint die Entfärbung der Proben mit dem Radikalzuwachs parallel zu laufen, so daß ein gefärbtes Bestrahlungsprodukt Vorläufer der Alkylradikale sein könnte. Da Alkylthalliumionen in wässriger Lösung gute Polaronenfänger darstellen⁹, wären Dialkylthalliumradikale als gefärbte Zwischenprodukte denkbar, deren ESR-Nachweis durch starke Anisotropieverbreiterung der Linien erschwert würde.

DAINTON et al.¹⁰ gelang der Nachweis getrappter Methylradikale im γ -bestrahlten eingefrorenen System 8-m. NaOH + CH_3Cl nach Auftauen auf $-123 \text{ }^\circ\text{C}$, doch wurden keine Angaben über die Temperaturbeständigkeit gemacht. In bestrahlter neutraler wässriger $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ -Lösung beobachteten wir ein Verschwinden der Äthylradikale bei $-50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Bemerkenswert erscheint uns, daß in eingefrorener wässriger Lösung von Diäthylthalliumsulfat fixierte Äthylradikale bis $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ stabil sind. In anderen Stabilisierungsmatrizen verschwinden z. B. Methylradikale bei weit tieferen Temperaturen, so in festem Methan oberhalb $20 \text{ }^\circ\text{K}$ ² und in einer Mischung von $\text{CH}_4 + \text{Xe}$ oberhalb $77 \text{ }^\circ\text{K}$ ¹. In bestrahltem festem polykristallinem Dimethylthalliumsulfat fanden wir bei $77 \text{ }^\circ\text{K}$ ein $1 : 3 : 3 : 1$ -Quartett [$H_{\text{HFS}} = (24 \pm 2) \text{ Gauß}$] überlagert von einer breiten Linie in Analogie zur Radiolyse des festen Methyljodids⁵. Die im festen Dimethylthalliumsulfat fixierten Methylradikale waren bereits bei $77 \text{ }^\circ\text{K}$ kurzlebig. Demgegenüber besitzt das Eisgitter wesentlich günstigere Matrixeigenschaften zur Stabilisierung selbst kleiner Alkylradikale, die unter Umständen bis in die Nähe des Schmelzpunktes des Eisgitters fixiert werden. Die im Eis stabilisierten Alkylradikale dürften innerhalb ihres „Käfigs“ trotz guter Isolierung voneinander bis zu relativ hohen Temperaturen sogar bei $77 \text{ }^\circ\text{K}$ noch frei drehbar sein, wofür die geringen Komponentenbreiten von 3 Gauß ($\text{CH}_3\cdot$) bzw. 4 Gauß ($\text{C}_2\text{H}_5\cdot$) gegenüber 10 Gauß im festen Dimethylthalliumsulfat sprechen.

Herrn Dr. SCHNEIDERREIT danken wir für die Durchführung der Bestrahlungen an der 1 MeV-RÖNTGEN-Anlage des Instituts für Biophysik.

⁸ B. SMALLER, Radiation Res. Suppl. **3**, 153 [1963].
⁹ D. SARRACH, Z. Anorg. Allg. Chem. **330**, 290 [1964].

¹⁰ P. B. AYSCOUGH, R. G. COLLINS u. F. S. DAINTON, Nature **205**, 965 [1965].