

KFK-243

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

Juli 1964

KFK 243

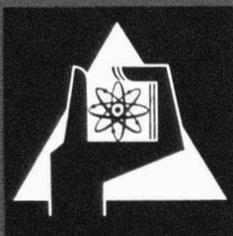
Strahlenchemisches Laboratorium

Zur Co-60- γ -Radiolyse von Isopropanol und seinen Mischungen
Energieleitung im System Benzol-Benzophenon-Isopropanol

Clemens von Sonntag

Gesellschaft für Kernforschung e. V.
Zentralbibliothek

13. Nov. 1964



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Juli 1964

K F K 243

Institut für Radiochemie
Strahlenchemisches Laboratorium

Zur Co-60- γ -Radiolyse von Isopropanol und seinen Mischungen.
Energieleitung im System Benzol - Benzophenon - Isopropanol.

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H.
Zentralbibliothek

13 Nov 1964

von

Clemens von Sonntag

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Seelmann-Eggebert, Direktor des Instituts für Radiochemie im Kernforschungszentrum Karlsruhe, möchte ich für seine Anteilnahme und große Hilfsbereitschaft ausdrücklich danken. Herrn Priv.-Doz. Dr. D. Schulte-Frohlinde, Leiter des Strahlenchemischen Laboratoriums im Institut für Radiochemie, bin ich für das Thema, sein stetes Interesse und viele wertvolle Anregungen zu besonderem Dank verpflichtet.

Herr Dr. R. Schütte und Herr K. Maurer vom Institut für Kernverfahrenstechnik am Kernforschungszentrum Karlsruhe haben in dankenswerter Weise bei den Messungen am Massenspektrographen geholfen. Herr Dr. K.H. Schweer vom Institut für Radiochemie war so freundlich, mir die Apparaturen zur Messung der C-14-Aktivitäten zur Verfügung zu stellen. Herrn Dipl.-Chemiker K. Grohmann vom Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg danke ich für die Bestimmung der Mol-Gewichte, Ertl. G. Steiner für die Hilfe bei der Aufarbeitung der Proben.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	2
Ziel der Arbeit	3
A. Theoretische Grundlagen	4
I. Energieabsorption - Auftreten reaktiver Spezies	4
II. Energieleitung	6
1. Übertragung elektronischer Anregungs- energie	6
2. Ladungsübertragung	7
III. Beispiele für in der Strahlenchemie realisierte Energieübertragungen	8
1. Energieübertragung durch Fluoreszenzemission und Reabsorption	8
2. Strahlungslose Energieübertragung	8
3. Energieübertragung durch Ladungsübertragung (Defektelektronenwanderung)	10
a) Ladungsübertragung bei gleichem Ionisationspotential	10
b) Ladungsübertragung bei unterschied- lichem Ionisationspotential	12
B. Definitionen	13
I. Der Elektronenbruch (F - Wert)	13
II. Der G-Wert	13
III. Die "molekulare" und "radikalische" Ausbeute	14
IV. Die freie Radikalausbeute	17
V. Reaktionspfeile	18

	Seite
C. Experimenteller Teil	19
I. Verwendete Substanzen	19
II. UV-Bestrahlungen	20
III. Co-60- -Bestrahlungen	21
IV. Analytische Hilfsmittel	21
V. Versuche mit C-14 markiertem Isopropanol	22
1) Bestimmung des Isopropanolanteils der bei der γ -Radiolyse von Isopropanol- Benzol-Mischungen entstehenden "Polymeren"	22
2) Aceton-C-14- und Pinakonbildung bei UV- Bestrahlung von Aceton-Isopropanol-C-14- Mischungen	22
D. Ergebnisse	24
I. UV-Bestrahlungen mit $\lambda = 254 \text{ m}\mu$	24
II. Photochemische und strahlenchemische Dar- stellung von Pinakonen	26
1) 4,4'-Difluorbenzpinakon	26
2) 4,4'-Dichlorbenzpinakon	27
3) 4,4'-Dibrombenzpinakon	27
4) 4,4'-Dihydroxybenzpinakon	28
III. Co-60- γ - Radiolyse von Isopropanol und seiner Mischungen	29
1. Isopropanol	29
2. Binäre Mischungen	31
a) Isopropanol-Benzol	31
b) Isopropanol-Naphthalin	35
c) Isopropanol-Benzophenon	37
d) Isopropanol - p-Hydroxybenzophenon	39
e) Isopropanol - Thiophenol	41
f) Isopropanol - Benzylalkohol	41

	Seite
g) Isopropanol - Triphenylmethan	41
h) Isopropanol - Schwefelsäure	43
i) Isopropanol - Wasser	43
k) Isopropanol - Cyclohexan	45
l) Isopropanol - Aceton	45
3. Ternäre Mischungen	46
a) Isopropanol - Benzol - 1% Benzophenon	46
b) Isopropanol - Benzol - 1% p-Hydroxy- benzophenon	48
c) Isopropanol - Benzol - 1% Naphthalin	49
d) Isopropanol - Benzol (variiert) - Benzophenon (variiert)	51
e) Isopropanol - Benzol (variiert) - p-Hydroxybenzophenon (variiert)	51
4. Quarternäre Mischungen	52
a) Isopropanol - Benzol (variiert) - 1% Benzophenon - 1% Naphthalin	52
b) Isopropanol (80%) - Benzol (20%) - 1% Benzophenon - Naphthalin(variiert)	53
c) Isopropanol - Benzol - 1% Benzophenon - $7.2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Schwefelsäure	54
IV. Untersuchungen mit dem Massenspektrometer	55
V. Versuche mit C-14 markiertem Isopropanol	62
1. Bestimmung des Isopropanolanteils der bei der γ -Radiolyse von Isopropanol- Benzol-Mischungen entstehenden "Polymeren"	62
2. Aceton-C-14- und Pinakonbildung bei der UV-Bestrahlung von Aceton-Isopropanol- C-14-Mischungen	63

	Seite
E. Diskussion	65
I. Die Strahlenchemie des Isopropanols	65
1. Vorliegendes Schrifttum. - Eine Zusammenstellung der Produkte und ihrer G-Werte	65
2. "Molekulare" und "radikalische" Ausbeuten. Freie Radikalausbeuten	67
3. Bildung der Produkte	68
a) Die Wasserstoffbildung	68
b) Die Methanbildung	68
c) Die Acetonbildung	68
d) Die Acetaldehydbildung	69
e) Die Pinakonbildung	70
f) Die Butandiol(2,3)bildung	70
4. Reaktionen der Radikale	71
a) Das Wasserstoffradikal	71
b) Das Methylradikal	72
c) Das 2-Hydroxy-propyl-(2)-Radikal	73
d) Das Isopropoxyradikal	76
e) Das 1-Hydroxy-äthyl-(1)-Radikal	77
f) Das solvatisierte Elektron	78
5. Radikalabfangreaktionen	80
6. Materialbilanzen bei der Zersetzung von reinem Isopropanol	83
a) Redoxbilanz	83
b) Berechnung der Radikalausbeuten	84
7. Materialbilanzen bei Zusatz von 1% Benzophenon	88
a) Acetonbilanz in neutralem Medium	88
b) Acetonbilanz im sauren Medium	90
c) Acetaldehydbilanz	91
d) Bilanz der Benzophenonabnahme	92

	Seite
II. Energieleitung im System Benzol - Benzophenon - Isopropanol	94
1. Energieleitung bei der Bestrahlung mit UV-Licht	94
2. Energieleitung bei der Bestrahlung mit Co-60- γ -Strahlen	95
III. Überlegungen zu den Primärprozessen bei der Co-60- γ -Radiolyse des Isopropanols (Bildung der Radikale)	99
1. Energieabsorption	99
2. Ionen-Molekülreaktionen	100
3. Stabilisierungsmöglichkeiten des Isopropanolradikalkations	104
4. Die Rückkehr des Elektrons	105
5. Elektroneneinfangwahrscheinlichkeiten	107
6. Zerfallsschema des Isopropanols	108
IV. Abhängigkeit der Produktbildung vom Aggregatzustand	111
V. Überlegungen zum Zusammenhang zwischen der Struktur einer Verbindung und ihrem strahlenchemischen Verhalten	114
F. Anhang	121
Photoreduktion des Benzophenons	121
1. Substituenteneinfluß	121
2. Hinweise für eine Reaktion aus dem T(n $-\pi^*$). Erniedrigung der Quantenausbeute durch Desaktivierung des angeregten Zustands	123
3. Erniedrigung der Quantenausbeute durch Redox-Systeme	124
4. Verlauf der Radikalreaktionen	125
G. Zusammenfassung	130
H. Literaturzusammenstellung	132

Einleitung

Die Strahlenchemie des Wassers ist in den letzten 20 Jahren bereits ausführlich untersucht worden. Auch über aliphatische Kohlenwasserstoffe liegen eine Reihe von Forschungsergebnissen vor. Im Gegensatz hierzu ist das Verhalten der Alkohole, die chemisch zwischen dem Wasser und den Kohlenwasserstoffen stehen, noch wenig bekannt.

Die Zersetzung des Wassers verläuft im wesentlichen über solvatisierte Elektronen. In der Radiolyse der aliphatischen Kohlenwasserstoffe spielt dagegen nach bisherigen Untersuchungen das solvatisierte Elektron nur eine geringe Rolle. Kohlenwasserstoffe reagieren mit den bei der Radiolyse auftretenden Radikalen - das Wassermolekül dagegen ist Radikalangriffen gegenüber stabil. Die Alkohole vereinigen Eigenschaften des Wassers und der Kohlenwasserstoffe: Sie können Elektronen solvatisieren und reagieren mit Radikalen. Sie stellen demnach ein System dar, in welchem gleichzeitig sowohl die Reaktionen des solvatisierten Elektrons als auch die der auftretenden Radikale untersucht werden können.

In dieser Arbeit wurde als Alkohol das Isopropanol gewählt, da als flüssiges Hauptprodukt das leicht zu messende Aceton entsteht. (Das Wasserstoffatom am C-2 ist besonders schwach gebunden und somit finden Wasserstoffabstraktionsreaktionen bevorzugt an dieser Stelle statt. Die entstehenden 2-Hydroxypropyl-(2)-Radikale können in Aceton und Isopropanol disproportionieren).

Die Strahlenchemie des Isopropanols ist wenig bekannt; sie wird nur in acht Arbeiten erwähnt. Eine auf die Aufklärung der Primärprozesse gerichtete Arbeit ist nicht erschienen. McDonnell und Newton¹⁾ bestrahlten eine Reihe aliphatischer Alkohole mit 28 MeV Heliumionen. Eine Produktanalyse wird

auch für das Isopropanol gegeben. Im Rahmen einer Arbeit über die Radiolyse von Verbindungen mit Isopropylgruppen wurden von Sweeney²⁾ die gasförmigen Produkte des Isopropanols bei der Co-60- γ -Bestrahlung und bei Bestrahlung mit 35 MeV Heliumionen bestimmt. Ferner finden sich vereinzelte Werte bei Adams, Baxendale und Sedgwick³⁾, Johnsen und Becker⁴⁾, Burr und Strong⁵⁾, Cohen, Orman und Laufer⁶⁾ und Peters⁷⁾. Von Lang wurden in seiner Diplomarbeit⁸⁾ die G-Werte der Wasserstoff- und Methanbildung gemessen. Die bisher vorhandenen Angaben über die G-Werte der Produkte sind recht unterschiedlich. Eine Zusammenstellung gibt Tabelle 4 .

Ziel der Arbeit

Es sollte die Co-60- γ -Radiolyse des Isopropanols und seiner Mischungen untersucht werden mit dem Ziel, die bei der Radiolyse auftretenden Reaktionen und Energieleitungsphänomene aufzuklären.

A. Theoretische Grundlagen

=====

I. Energieabsorption - Auftreten reaktiver Spezies

Bei der Co-60- γ -Bestrahlung organischer Verbindungen wird die Energie der γ -Quanten (1.17 und 1.33 MeV) durch den Comptoneffekt an die Materie abgegeben. Dabei entsteht ein Comptonelektron, ein Comptonquant und ein Radikalkation. Sowohl das Comptonelektron als auch das Comptonquant können weitere Elektronen heraus-schlagen. Ein Teil der kinetischen Energie der Elektronen wird in Form von elektronischer und thermischer Anregungsenergie von der Materie aufgenommen. Durch diese Prozesse entstehen folgende reaktive Spezies:

- 1) Freie Elektronen
- 2) Radikalanionen und angeregte Radikalanionen
(aus Elektroneneinfang)
- 3) Radikalkationen und angeregte Radikalkationen
- 4) Ungeladene Radikale (aus dissoziierenden angeregten Zuständen)
- 5) Elektronisch und/oder thermisch angeregte Atome bzw. Moleküle

Die Energieabgabe der γ -Quanten erfolgt nicht gleichmäßig über den Raum verteilt, sondern (in Beträgen von ca. 100 eV) in kleinen Bezirken, die dem englischen Sprachgebrauch folgend "spurs" genannt werden. Bei einer Ausdehnung von 20-50 Å enthält eine "spur" ca 2-12 reaktive Teilchen^{9), 10)}, deren Konzentration demnach etwa 1/Mol/l beträgt. Nach Burton¹¹⁾ befinden sich in einer "spur" im Mittel ungefähr 3 Ionen und vielleicht 1.5 bis 2 primär angeregte Moleküle pro Ion. Einige "spurs" enthalten überhaupt keine Ionen,

sondern nur eine einzige angeregte Molekel.

Betrachtet man den zeitlichen Ablauf der Vorgänge bei der Co-60- γ -Bestrahlung in der flüssigen Phase, so können nach Kuppermann¹²⁾ drei verschiedene Stadien unterschieden werden:

1) Das physikalische Stadium: $< 10^{-13}$ sec.

In dieser Zeit wird die Energie von dem System absorbiert.

2) Das physikochemische Stadium: $< 10^{-11}$ sec.

In dieser Zeit stellt sich ein thermisches Gleichgewicht ein. Ein großer Teil der primären chemischen Produkte wird gebildet.

3) Das chemische Stadium: $> 10^{-8}$ sec.

Die Diffusion beginnt. Die reaktiven Spezies verlassen die "spur" und beginnen, nachdem schon einige innerhalb der "spur" miteinander reagiert haben, außerhalb der "spur" abzureagieren.

Genauere kinetische Berechnungen dieser Diffusionsvorgänge finden sich bei Kuppermann und Belford¹³⁾.

II. Energieleitung

Zwischen der primären Energieabsorption durch den Compton-effekt und dem Auftreten freier Radikale sind häufig Energieübertragungsprozesse eingeschaltet. Die Aufklärung solcher Energieübertragungsprozesse ist deswegen von Wichtigkeit, weil bei Vorliegen von Energieübertragung aus den Produkten nicht mehr auf die Primärprozesse geschlossen werden kann. Zwei Arten dieser sogenannten Energieleitung werden im folgenden unterschieden:

1. Übertragung elektronischer Anregungsenergie.
2. Ladungsübertragung.

1. Übertragung elektronischer Anregungsenergie

Elektronische Anregungsenergie kann entweder

- a) durch Fluoreszenzemission und Reabsorption,
oder
- b) strahlungslos übertragen werden.

Die strahlungslose Übertragung kann durch Stöße zweiter Art¹⁴⁾, ¹⁵⁾ oder durch Resonanzaustausch stattfinden. Hierbei unterscheidet man nach Förster¹⁶⁾ je nach dem Kopplungsgrad drei Mechanismen:

- 1) Die starke Kopplung. Sie ist ein Grenzfall. Dabei erscheint es unmöglich, eine einzelne Molekel anzuregen. Statt dessen wird das ganze gekoppelte System gemeinsam angeregt (kollektive Anregung). Die Anregungsenergie schwingt hin und her in einer Art stehender Anregungswelle. Elektronische Übergänge in einem solchen System sind nicht von Schwingungsanregungen begleitet, da die Kern-Gleichgewichts-Positionen durch die Anregung nahezu nicht geändert werden.

- 2) Bei mittlerer Kopplung ist die Übertragung langsamer. Nach der Anregung des Donors führen die Kerne des Donors erst einige Schwingungen um ihre neuen Gleichgewichtspositionen aus, bevor eine Übertragung stattfinden kann. Die Übertragung ist dann möglich, wenn der Kernschwingungszustand des Donors mit dem des Acceptors übereinstimmt. Im Gegensatz zu Fall 1) wird hier ein bestimmtes Molekül angeregt. Dieses kann seine Anregungsenergie weiterleiten.

- 3) Bei schwacher Kopplung steigt die Wahrscheinlichkeit der Energieübertragung mit wachsender Überlappung des Emissionsspektrums des Donors mit dem Absorptionsspektrum des Acceptors. Sie geht über Entfernungen von 50-70 Å¹⁷⁾.

2. Ladungsübertragung

Die Ladungsübertragung kann nach der Elektronenübertragungstheorie von Marcus¹⁸⁾ in ca. 10^{-15} sec. stattfinden. Der Zeitraum, den das Elektron braucht, um zu seinem positiven Loch zurückzukehren, ist mit $< 10^{-13}$ sec abgeschätzt worden¹⁹⁾. Diese Zeitspanne ist jedoch noch so groß, daß Ladung über mehrere Molekeln hinweg transportiert werden kann.

Die Geschwindigkeit der Energieübertragung hängt vom Kopplungsgrad²⁰⁾ und bei ungleichartigen Partnern von der Differenz der Ionisationspotentiale des Donors und Acceptors ab. Nach Magee²⁰⁾ kann bei einem Kopplungsparameter von $\beta = 0.1$ eV die Energie 4 Molekeln, bei einem $\beta = 2$ eV bis zu 220 Molekeln weit wandern, bevor das Elektron zurückgekehrt ist.

III. Beispiele für in der Strahlenchemie realisierte Energieübertragungen

1. Energieübertragung durch Fluoreszenzemission und Reabsorption

Für die Energieübertragung durch Fluoreszenzemission und Reabsorption sind die flüssigen Szintillatoren die bekanntesten Beispiele^{21), 22)}. Hierbei wird die Energie vom Primärszintillator in Form von Fluoreszenzlicht emittiert und vom Sekundärszintillator ("Wavelengthshifter") absorbiert. Das Emissionsspektrum des Sekundärszintillators liegt in einem für den Photomultiplier günstigeren Bereich, so daß die Anzeigewirksamkeit trotz der Übertragungsverluste größer ist.

Ein weiteres Beispiel ist die strahlenchemische cis \rightleftharpoons trans Umlagerung von p-Nitro-p-methoxystilben (3×10^{-5} Mol/l) in Benzol bei Anwesenheit von Terphenyl (5 g/l)²³⁾. Das Absorptionsspektrum des Stilbens liegt an der selben Stelle wie das Emissionsspektrum des Terphenyls. In reinem Benzol wird das Stilben langsam zerstört, setzt man jedoch Terphenyl zu, so zeigt das Stilben eine cis \rightleftharpoons trans Umlagerung, deren Gleichgewicht der Wellenlänge des Fluoreszenzlichts des Terphenyls entspricht. Die Energieausbeute beträgt (nach Berücksichtigung von Korrekturfaktoren) 1.5 %.

2. Strahlungslose Energieübertragung

Eine besonders weitreichende Energieübertragung findet sich in kristallisierten aromatischen Systemen.

Conlay, Collinson und Dainton²⁴⁾ haben mit Co-60- γ -Strahlen eine Lösung von FeCl_3 in Diphenyläther bestrahlt und die FeCl_3 Konzentrationsabnahme in Abhängigkeit von der Dosis gemessen.

Bei tiefen Temperaturen kann man Diphenyläther sowohl in glasigem als auch kristallinem Zustand erhalten. Im flüssigen und glasigen Zustand ist der $G(-\text{FeCl}_3)$ -Wert von der Temperatur und der Konzentration ($0.5 - 7.5 \times 10^{-4}$ Mol/l) unabhängig und beträgt 0.66. Im kristallinen Zustand aber steigt der $G(-\text{FeCl}_3)$ -Wert stark mit fallender Temperatur und zunehmender Konzentration bis zu $G(-\text{FeCl}_3) = 7.5$.

In aliphatischen Lösungsmitteln wie Dioxan, 2-Methyltetrahydrofuran und Diäthyläther zeigt der G -Wert der FeCl_3 -Abnahme keine Abhängigkeit von der Temperatur und Konzentration, auch nicht in kristallinem Zustand, während in Aromaten wie Benzol und Diphenylmethan im kristallinen Zustand ein starkes Ansteigen des $G(-\text{FeCl}_3)$ -wertes beobachtet wird. Die Autoren deuten die Effekte mit einer mit sinkender Temperatur zunehmenden Ordnung der Kristalle und einer damit steigenden Energieleitung. Die Übertragung der Energie vom Aromaten auf das FeCl_3 folgt nach dem Förster'schen Mechanismus Fall 3. (schwache Kopplung), da hier das Emissionsspektrum mit dem Absorptionsspektrum des FeCl_3 überlappt. Bei den Aliphaten findet keine Energieleitung statt.

Auch in den flüssigen aromatischen Systemen tritt Energieleitung auf. Die Energieübertragung vom aromatischen Lösungsmittel auf Szintillatoren^{25), 26)} ist hierfür das bekannteste Beispiel. Nach Burton¹¹⁾ wird die Energie in Bereichen ("Domänen") von ca. 15 Lösungsmittelmolekülen übertragen.

Berechnungen über die Schutzwirkungen geringer Zusätze zu aliphatischen Kohlenwasserstoffen haben Brodsky et al.²⁷⁾ angestellt. Sie konnten aus Konzentrationsabhängigkeitsuntersuchungen zeigen, daß die Energieleitung nicht nach

einem Mechanismus starker Kopplung (die Autoren sprechen von "idealer Resonanz") und nicht durch Dipol-Dipol-Kopplung stattfindet. Bei "idealer Resonanz" müßte eine lineare Abhängigkeit der Schutzwirkung von $1/c$, bei schwacher Kopplung eine von $1/c^2$ gefunden werden. Experimentell wird jedoch eine Abhängigkeit von $1/c^{2/3}$ gefunden.

Gesichert zu sein scheint die Energieübertragung bei mittlerer Kopplung für die Fluoreszenzübertragung in Anthracenkristallen, welche geringe Mengen Naphthacen enthalten²⁸⁾, 16). Hier nimmt mit abnehmender Temperatur die Fluoreszenzausbeute des Naphthacens ebenfalls ab. Bei tiefen Temperaturen werden in beiden Molekülen in erster Linie nur die C-Schwingungszustände besetzt. Der C, O - Übergang ist aber bei mittelgroßen Molekülen nur von geringer Intensität.

Weinreb²¹⁾ konnte zeigen, daß in Szintillatorlösungen mit zunehmender Sekundärszintillatorkonzentration der Förster-Mechanismus Fall 3 (schwache Kopplung) immer mehr vor der direkten Fluoreszenzemission und Reabsorption an Bedeutung gewinnt.

3. Energieübertragung durch Ladungsübertragung

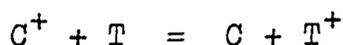
(Defektelektronenwanderung)

a) Ladungsübertragung bei gleichem Ionisationspotential

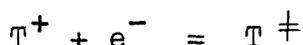
Eine Energieleitung durch Ladungsübertragung findet in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, z.B. Cyclohexan statt. Übertragung elektronischer Anregungsenergie ist bei Cyclohexan nicht möglich, weil die angeregten Zustände des Cyclohexans so kurzlebig sind, daß sie spontan innerhalb einer Schwingungsperiode zerfallen.

Der ionisierte Zustand des Cyclohexans $C_6H_{12}^+$ dagegen hat nach massenspektrometrischen Messungen eine Lebenszeit von 10^{-6} sec. Burton¹¹⁾ nimmt deshalb an, daß die gefundene Energieleitung in Cyclohexan durch Übertragung der Ionisation erfolgt.

Für das Cyclohexan-Terphenyl (Szintillator)-System wird dieser Vorgang von Burton¹¹⁾ folgendermaßen formuliert:

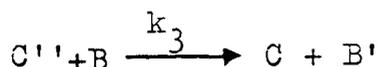
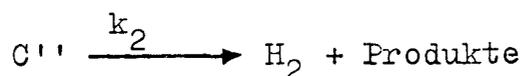
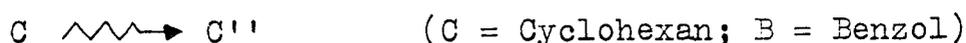


gefolgt von der Neutralisation:



und einer Art innermolekularen Umwandlung: $T^\ddagger = T^*$ und anschließender Lichtemission $T^* = T + h\nu$.

Zur Frage der Energieleitung im Cyclohexan bringt Freeman²⁹⁾ folgendes Argument gegen das Vorliegen der Förster'schen Mechanismen vor: Da der Ordnungsgrad von Cyclohexan (Fp.: $+6.5^\circ C$) und Methylcyclohexan (Fp.: $-126.4^\circ C$) bei Zimmertemperatur unterschiedlich ist, sollte auch die Energieleitung nach dem Förster'schen Mechanismus (Fall 1. und 2.) unterschiedlich sein. Da jedoch für die Reaktionen:



die Verhältnisse k_3/k_2 für Cyclohexan und Methylcyclohexan etwa gleich sind (0.78 bzw. 0.64), so folgt unter der Annahme, daß k_2 für beide Verbindungen nicht sehr verschieden ist, daß auch die k_3 -Werte sich gleichen. Das dürften sie aber nach der Förster'schen Theorie nicht, und so schließt Freeman daraus, daß ein anderer (Ladungsübertragungs-)Mechanismus in diesem Falle wirksam wird.

b) Ladungsübertragung bei unterschiedlichem Ionisationspotential

Bei unterschiedlichem Ionisationspotential kann das Defektelektron von einem Molekül mit höherem Ionisationspotential auf ein anderes mit niedrigerem Ionisationspotential übertragen werden. Hardwick³⁰⁾ z.B. untersuchte die Wasserstoffausbeuten von Kohlenwasserstoffmischungen. Er fand - unter der Voraussetzung, daß die $G(H_2)$ -Werte der reinen Kohlenwasserstoffe verschieden sind - häufig einen dem Mischungsverhältnis nicht entsprechenden Gang der Wasserstoffausbeuten. Hardwick deutet diesen Befund mit einer Ladungsübertragung von einem Molekül mit höherem auf ein solches mit niedrigerem Ionisationspotential.

Die Schutzwirkung des Methylnaphthalins auf das Brombenzol kann sowohl als Ladungs- als auch als Anregungsübertragung angesehen werden, da Ionisationspotential und Anregungsenergie des Methylnaphthalins niedriger liegen³¹⁾.

B. Definitionen

=====

I. Der Elektronenbruch (F-Wert):

Die Energieabsorption von Co - 60 - γ - Strahlen ist der Elektronendichte der Substanz proportional. Bei der Bestrahlung von Mischungen wird der von den einzelnen Komponenten absorbierte Energieanteil über den von ihrem Elektronenbruch gelieferten Beitrag an der Energieabsorption berechnet. Der Elektronenbruch einer Komponente in einer Mischung ist definiert als:

$$F_1 = \frac{E_1 \cdot V_1}{\sum_{1-i} E_i \cdot V_i}$$

wobei für die Komponente (1) E_1 die Zahl der Elektronen pro Volumeneinheit, V_1 , das von ihr eingenommene Volumen ist.

II. Der G-Wert:

Die strahlenchemische Ausbeute, der G-Wert, ist definiert als:

$$G = \frac{\text{Zahl der umgewandelten Moleküle}}{100 \text{ eV absorbierte Energie}}$$

Das entstehende Produkt steht hinter dem Symbol G in Klammern; z.B. wird die strahlenchemische Acetonausbeute mit G(Aceton) bezeichnet.

Bei gewöhnlichen strahlenchemischen Reaktionen nehmen die G-Werte Zahlenwerte von < 10 an. Steigt der G-Wert über 10, so sind Kettenreaktionen im Spiel.

III. Die "molekulare" und "radikalische" Ausbeute:

In der Literatur findet sich keine einheitliche Definition der molekularen Ausbeute. Manche Autoren verstehen darunter Ausbeuten von Prozessen, die rein intramolekular ein Produkt bilden, z.B. die Abspaltung eines Wasserstoffmoleküls aus einem Kohlenwasserstoff. Radikalfänger können diese Reaktion nicht beeinflussen. Das Auftreten einer solchen Reaktion ist für die Gasphase bewiesen^{32), 33)}.

Zur Bestimmung der wahren molekularen Ausbeute wurden von Dyne die entsprechenden deuterierten Verbindungen in geringen Konzentrationen zugesetzt³⁴⁾ und aus der D₂-Ausbeute die molekularen Prozesse bestimmt. Neuere Messungen von Dyne und Denhartog³⁵⁾ haben allerdings erbracht, daß auch diese Methode nicht exakt ist, da wegen der verschiedenen Ionisationspotentiale Energieleitung von nicht deuterierten zu deuterierten Verbindungen oder umgekehrt stattfindet.

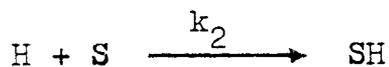
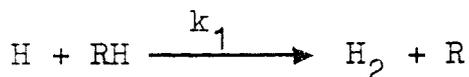
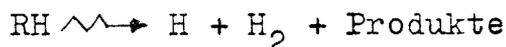
Nach einer anderen Definition wird unter der "molekularen Ausbeute" die Menge verstanden, deren Bildung durch geringe Radikalfängerkonzentration nicht mehr verhindert werden kann. Der Mechanismus der Bildung dieser "molekularen" Produkte ist ungeklärt (Reaktion der sog. "heissen" Radikale oder Spurreaktionen). Über den Anteil der wirklich molekularen Prozesse gibt diese Bestimmungsmethode keinen Aufschluß, da viele Radikalfänger die wirklich molekularen Ausbeuten dadurch herabsetzen, daß die Anregungsenergie auf den "Radikalfänger" übertragen wird und auf diese Weise das Molekül vor dem Zerfall geschützt wird.

In dieser Arbeit soll die molekulare Ausbeute nach der zweiten Definition im Unterschied zur wirklichen molekularen Ausbeute in Anführungsstriche gesetzt werden. Sie wird im folgenden mit G_{mol} bezeichnet; für den abfangbaren Teil, die sogenannte "radikalische" Ausbeute, wird das Symbol G_{rad} verwendet.

Die "molekulare" und "radikalische" Ausbeute wird mit Hilfe der Messung der G-Werte der Produkte bei verschiedenen Radikalfängerkonzentrationen bestimmt.

Aus dem aufgestellten Reaktionsschema wird eine Gleichung abgeleitet und die gefundenen Meßwerte entsprechend graphisch aufgetragen. Aus der Extrapolation auf unendlich große Radikalfängerkonzentration läßt sich die "molekulare" und "radikalische" Ausbeute berechnen³⁾. Als Beispiel diene die Wasserstoffbildung; andere Reaktionen können analog behandelt werden.

Bestrahlt man einen Kohlenwasserstoff, so bildet sich H_2 "molekular" und "radikalisch". Die Ausbeuten werden mit $G_{\text{mol}}(H_2)$ und $G_{\text{rad}}(H_2)$ bezeichnet. S sei der Radikalfänger.



Daraus folgt

$$G(H_2) = G_{\text{mol}}(H_2) + k_1(RH) \cdot G_{\text{rad}}(H_2) / (k_1(RH) + k_2(S))$$

für $(S) = 0$ gilt

$$G(H_2) = G(H_2)_{\text{max}} = G_{\text{mol}}(H_2) + G_{\text{rad}}(H_2)$$

Daraus folgt

$$1 / (G(H_2)_{\max} - G(H_2)) = 1/G_{\text{rad}}(H_2) + k_1(RH)/k_2 \cdot (S)G_{\text{rad}}(H_2)$$

Die graphische Darstellung von

$$1/(G(H_2)_{\max} - G(H_2)) \text{ gegen } 1/(S)$$

ergibt eine Gerade, aus deren Extrapolation gegen

$$1/(S) = 0 \text{ man } G_{\text{rad}}(H_2) \text{ und } G_{\text{mol}}(H_2)$$

berechnen kann.

IV. Die freie Radikalausbeute

Als freie Radikalausbeute wird die Zahl der mit geringen Radikalfängerkonzentrationen insgesamt abfangbaren Radikale pro 100 eV absorbiertes Energie berechnet. Als geeignete Radikalfänger haben sich andere Radikale, z.B. DPPH oder 5.12-Diphenyl-7-oxyl-dinaphtho-furan³⁶⁾ erwiesen.

Da Radikale Polymerisationen initiieren können, wurde die freie Radikalausbeute verschiedener Lösungsmittel auch über die Messung des Polymerisationsverlaufs von Styrol bestimmt³⁷⁾.

Die freie Radikalausbeute ist eine untere Grenze für die Zahl der gebildeten Radikale, da die in der "spur" kombinierenden Radikale wegen der geringen Radikalfängerkonzentrationen (10^{-5} - 10^{-2} Mol/l) nicht erfasst werden können.

V. Reaktionspfeile

Ausgangs- und Endprodukte einer durch Strahlen-Energie-absorption ausgelösten Reaktion werden in der Strahlen-chemie mit einem gezackten Pfeil (\rightsquigarrow) verbunden. Bei einer Reaktion, die mit diesem Symbol beschrieben wird, soll über den Mechanismus nichts ausgesagt werden, wogegen definierte chemische Reaktionen mit einem geraden Pfeil (\longrightarrow) bezeichnet werden.

C. Experimenteller Teil
=====

I. Verwendete Substanzen

Das Isopropanol wurde von der Firma Merck, Darmstadt, bezogen. Sowohl das Isopropanol "für UV-Spektroskopie" als auch das "für Chromatographie" enthielten einen Rest Aceton (6.5×10^{-4} Mol/l), der durch Destillation und durch Kochen mit Dinitrophenylhydrazin und anschließende Destillation nicht entfernt werden konnte. Da aber bei der γ -Radiolyse sehr viel größere Mengen Aceton entstehen und das im Ausgangsmaterial vorhandene Aceton an der Grenze der Nachweisbarkeit lag, wurde keine weitere Mühe darauf verwandt, diese Spuren zu entfernen.

Benzol "für UV-Spektroskopie" der Firma Merck wurde durch Destillation von höhersiedenden Anteilen gereinigt.

Naphthalin wurde über eine Al_2O_3 -Säule gereinigt und aus Alkohol umkristallisiert.

Benzophenon der Firma Merck Fp. 48° wurde direkt verwendet.

p-Hydroxybenzophenon (purum) der Firma Flucka, Buchs (Schweiz), wurde mehrmals aus Alkohol-Wasser und Essigester (bei tiefen Temperaturen) umkristallisiert Fp. 132° .

p-Fluorbenzophenon (purum), p-Chlorbenzophenon (purum), p-Brombenzophenon (purum) und p-Aminobenzophenon (purum) der Firma Flucka, Buchs (Schweiz), Aceton und Cyclohexan (für UV-Spektroskopie) und Benzylalkohol (purissimum) der Firma Merck, Darmstadt, wurde ohne weitere Reinigung verwendet. Methanol-D₃ (CD_3OH) und Methanol-d₁ (CH_3OD) wurde von der Firma Roth, Karlsruhe, bezogen.

C-14 markiertes Isopropanol wurde von The Radiochemical Centre, Amersham, Buckinghamshire, England, geliefert. Die chemische Reinheit betrug 98 %.

Acetaldehyddiisopropylacetal wurde als Vergleichssubstanz dargestellt.

Eine Lösung von Acetaldehyd in Isopropanol wurde mehrere Stunden über Calciumchlorid am Rückfluß gekocht und anschließend fraktioniert destilliert. Kp.: 121 °C.

II. UV-Bestrahlungen

- 1) Zur photochemischen Darstellung der Pinakone wurden 200-400 mg Benzophenon in 7 ml Isopropanol gelöst und in Ampullen mit Stickstoff der Firma Höchst-Griesheim eine halbe Stunde begast und unter Reinst-Stickstoff abgeschmolzen. Der Stickstoff wurde vorher über erhitzten BTS - Katalysator der Firma BASF, Ludwigshafen, geleitet und von letzten Spuren Sauerstoff gereinigt und über Phosphor-pentoxyd getrocknet. Die Ampullen wurden 12 bis 24 Stunden mit dem Hg-Hochdruckbrenner HBO 200 der Firma Osram, Mannheim, bestrahlt. Das Licht wurde nicht gefiltert.
- 2) Zur Bestimmung der Energieübertragung von Benzol auf Benzophenon wurden Lösungen von 1 % Benzophenon in Isopropanol bzw. Isopropanol-Benzol (1:4) mit dem Hg-Niederbrenner NK 25/7 der Firma Quarzlampen-Gesellschaft m.b.H., Hanau, bestrahlt. Auf die Quarzküvetten der Firma Hellma, GmbH, Müllheim/Baden waren Hähne aufgesetzt, so daß man die Lösungen in den Küvetten durch eine Kapillare begasen konnte. Damit durch die Einwirkung des Fremdlichtes (der Hg-Niederdruckbrenner emittiert neben der Linie 254 m μ noch 10% längerwelliges Licht) auf das Benzophenon keine Energieleitung vorgetäuscht wurde, wurde das Fremdlicht mit einem Interferenzfilter 254 m μ der Firma Deutsche Balzers A.G., Weizenheim/Rhein herausgefiltert.

III. Co-60- γ -Bestrahlungen

Die Ampullen für die Co-60- γ -Bestrahlungen wurden in gleicher Weise wie die Ampullen für die UV-Bestrahlungen hergestellt und in Cobaltquellen vom Typ Gammacell 220 der Firma Atomic Energy of Canada Limited bestrahlt. Die Dosisleistung der Quellen wurde mit dem Frickedosimeter ermittelt und kann mit $\pm 5\%$ genau angegeben werden. Sie betrug am 1.12.1963 3.5×10^5 r/h bzw. 7.6×10^5 r/h. Bei größeren präparativen Ansätzen wurden 4-6 g Benzophenon (bzw. seine Derivate) in 300 ml Isopropanol bestrahlt. Durch Begasen mit Stickstoff waren die Lösungen sauerstofffrei gemacht worden. Der durch die Bestrahlung entstehende Überdruck konnte durch ein Quecksilberventil entweichen.

IV. Analytische Hilfsmittel

- 1) Die Analysen der flüchtigen Produkte wurden mit dem Gaschromatographen GC-2 der Firma Beckmann, München, durchgeführt. Zur Trennung wurden Carbowax-Silicon-, Emulphor- und Resoflexsäulen verwendet. Als Trägergas diente Wasserstoff mit einem Durchfluß von 70-80 ml/min. Acetaldehyd und Aceton konnten bei 70° , Pinakon bei 160° Säulentemperatur bestimmt werden. Die eingespritzte Menge betrug $100 \mu\text{l}$; die Konzentration der Produkte wurde einer Eichgeraden entnommen.

Die Eichung des Acetaldehyds ist mit einem Fehler $\approx 5\%$ behaftet, da der hohe Dampfdruck (K_p 21°C) und das Polymerisationsbestreben dieser Verbindung der Eichung gewisse Schwierigkeiten bereitete.

- 2) Die Abnahme der Benzophenonkonzentration wurde über die Ketobande bei 1650 cm^{-1} bestimmt. Zur Messung wurde ein IR-Spektrograph, Modell 21 der Firma Bodenseewerke Perkin-Elmer verwendet. Die Messungen sind auf 10% genau.

- 3) Die Molekulargewichte wurden mit dem Vaporpressure Osmometer 301 A der Mechrolab. Inc., Mountainview, California (USA) bestimmt. Die Werte wurden in Aceton gemessen.
- 4) Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden an dem Massenspektrographen CH-3 der Firma Atlaswerke, Bremen, durchgeführt.

V. Versuche mit C-14 markiertem Isopropanol

- 1) Bestimmung des Isopropanolanteils der bei der γ -Radiolyse von Isopropanol-Benzol-Mischungen entstehenden "Polymeren".

Mischungen aus C-14 markiertem Isopropanol und Benzol (1:1) wurden durch Begasen mit Stickstoff sauerstofffrei gemacht und die abgeschmolzenen Ampullen mit ca. $7 \cdot 10^7$ r bestrahlt. Isopropanol und Benzol wurden abdestilliert. Die öligen "Polymeren" (Rückstand) wurden in inaktivem Isopropanol gelöst und das Isopropanol nochmals abdestilliert. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt, um zu gewährleisten, daß kein radioaktives Isopropanol im Rückstand blieb. Dieser wurde 75 h im Vakuum bei 100° getrocknet (bei 70° im Vakuum sind bei bestrahltem reinem Isopropanol sämtliche Produkte flüchtig). Der Rückstand wurde in Aceton gelöst, auf Papier aufgebracht, getrocknet, ausgewogen, nach Schöninger verbrannt und in einem Tracerlab LSC 20 der Firma Tracerlab, Limited, Richmond, Calif., USA, gezählt.

- 2) Aceton C-14- und Pinakonbildung bei UV-Bestrahlung von Aceton-Isopropanol-C-14-Mischungen.

Aceton-Isopropanol-C-14-Mischungen wurden in einer Quarzampulle durch wiederholtes Einfrieren, Abpumpen und Auftauen sauerstofffrei gemacht, abgeschmolzen und mit $\lambda = 313 \text{ m}\mu$ bestrahlt (s.o.).

Das entstandene Finakon wurde gaschromatographisch bestimmt.

Das Aceton wurde als Dinitrophenylhydrazon gefällt, dieses mehrfach umkristallisiert und die spezifische Aktivität gemessen (s.o.).

Reinigung des eingesetzten aktiven Isopropanols:

Da das eingesetzte markierte Isopropanol 2% aktives Aceton enthielt und dieser Anteil für den Blindwert zu hoch war, wurde dem Isopropanol inaktives Aceton zugesetzt und dieses zusammen mit dem aktiven Aceton im Stickstoffstrom bei Zimmertemperatur herausdestilliert. Der noch verbleibende Acetongehalt wurde gaschromatographisch bestimmt.

D. Ergebnisse

I. UV-Bestrahlung mit $\lambda = 254 \text{ m}\mu$

Bestrahlt man Benzophenon in Isopropanol mit UV-Licht, so reagiert das Benzophenon aus seinem angeregten Zustand mit dem Isopropanol, und es entsteht Benzpinakon und Aceton (s. Anhang).

Zwei verschiedene Lösungen wurden mit Licht der Wellenlänge $254 \text{ m}\mu$ bestrahlt und die Acetonausbeute bestimmt:

- 1) 1 % Benzophenon in Isopropanol.

Das Licht wurde vollständig vom Benzophenon absorbiert.

- 2) 1 % Benzophenon in einer Mischung aus 80 % Benzol und 20 % Isopropanol.

Das Licht wurde fast vollständig vom Benzol absorbiert (mehr als 95 %).

Die Meßwerte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Quantenausbeute der Acetonbildung in reinem Isopropanol wurde gleich Q (normiert) = 1 (Mol/einstein) gesetzt und die Quantenausbeute in der Benzol-Isopropanolmischung darauf bezogen. Sie beträgt $Q(\text{normiert}) = 0.9 \pm 0.1$ (Mol/einstein).

Tabelle 1

1 % Benzophenon in Isopropanol		1 % Benzophenon in Isopropanol - Benzol (1 : 4)	
Bestrahlungszeit (h)	Acetonbildung mol/l.h x 10 ⁴	Bestrahlungszeit (h)	Acetonbildung Mol/l x 10 ⁴
	Q normiert		Q normiert
0.7	3.9	1.5	5.2
2.8	7.8	4.1	10.4
4.0	37.7	4.25	37.4
2.1	37.7	3.17	66.3
			21.0
			gemittelt
			0.98

II. Photochemische und strahlenchemische Darstellung von Pinakonen

Die Analysen zeigen meist zu hohe Kohlenstoffwerte, da das Lösungsmittel (Benzol) beim Trocknen im Vakuum nicht vollständig entfernt werden konnte. Aus Methanol umkristallisierte Pinakone zeigen entsprechend einen zu niedrigen Kohlenstoffwert. Eine schärfere Trocknung war nicht möglich, da bei 60 °C die Zersetzung der Pinakone beginnt. Diastereomere (meso und racemische Formen) sind zu erwarten, wurden aber nicht getrennt. Die Pinakone schmelzen unter Zersetzung. Die Schmelzpunkte sind nicht scharf und blieben unkorrigiert.

1. 4,4'-Difluorbenzpinakon.

photochemisch:

400 mg p-Fluorbenzophenon wurden in 7 ml Isopropanol gelöst und ca 12 h bestrahlt (s.o.). Die Rohausbeute betrug 55% d.Th. Das Pinakon wurde aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Weiße Kristalle, Fp.: 170 °C.

strahlenchemisch:

1 g p-Fluorbenzophenon wurden in 300 ml Isopropanol gelöst und mit einer Dosis von $3.7 \cdot 10^6$ r Co-60- γ bestrahlt. Rohausbeute ca. 75% d.Th. Das Pinakon wurde aus Benzol umkristallisiert. Weiße Kristalle, Fp.: 169 °C.

$C_{26}H_{20}O_2F_2$	Ber.	Molgew.	404.5	C	77.2	H	5.23	F	9.4
	Gef.	Molgew.	437.7	C	76.79	H	4.95	F	10.04

Die IR-Spektren der beiden Produkte waren identisch. Der Mischschmelzpunkt betrug 170 °C.

Ein von Bradlow und Vander Werf³⁸⁾ über die Clemmensen-Reduktion dargestelltes Pinakon zeigte einen Fp von 174.8 - 175.8 °C (korr.).

2. 4.4'-Dichlorbenzpinakon

Photochemisch:

200 mg p-Chlorbenzophenon wurden in 7 ml Isopropanol 18 h bestrahlt (s.o.). Rohausbeute ca. 65 % d.Th.. Das Pinakon wurde aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Weiße Kristalle, Fp.: 178 °C.

Strahlenchemisch:

6 g p-Chlorbenzophenon wurden in 300 ml gelöst und mit $2.2 \cdot 10^7$ r Co-60- γ bestrahlt. Der beim Einengen ausfallende Niederschlag wurde abfiltriert. Rohausbeute ca. 75 % d.Th. Das Pinakon wurde aus Benzol umkristallisiert. Weiße Kristalle Fp.: 177 °C.

$C_{26}H_{20}O_2Cl_2$	Ber.	Molgew. 435.4	C 71.7	H 4.67	Cl 16.3
	Gef.	Molgew. 444.1	C 72.76	H 5.2	Cl 15.64

Die IR-Spektren der beiden Produkte waren identisch. Der Mischschmelzpunkt betrug 179 °C.

Dieses Pinakon wurde ebenfalls durch Clemmensen-Reduktion von Bradlow und Vander Werf³⁸⁾ als auch von Mihalescu durch Reduktion mit Magnesium dargestellt³⁹⁾.

Die angegebenen Schmelzpunkte betragen Fp.: 175 - 176° (korr.) bzw. Fp.: 169° .

3. 4.4'-Dibrombenzpinakon

Photochemisch:

200 mg p-Brombenzophenon wurden in 7 ml Isopropanol gelöst und 24 h bestrahlt (s.o.). Rohausbeute ca. 70 % d.Th. Das Pinakon wurde aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Weiße Kristalle, Fp.: 181 °C.

Strahlenchemisch:

6 g p-Brombenzophenon wurden in 300 ml Isopropanol gelöst und mit $2.2 \cdot 10^7$ r Co-60- γ bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde bis auf 50 ml eingeeengt. Rohausbeute ca. 50 % d.Th. Das Pinakon wurde aus Benzol umkristallisiert. Weiße Kristalle, Fp.: 180 °C.

$C_{26}H_{20}O_2Br_2$	Ber.	Molgew.	524	C	60.3	H	4.11	Br	29.7
	Gef.	Molgew.	546.7	C	61.26	H	4.09	Br	29.03

Die IR-Spektren der beiden Produkte sind identisch. Der Mischschmelzpunkt betrug 180 °C.

Das Pinakon wurde schon von Mihalescu³⁹⁾ und Gomberg und Bailar⁴⁰⁾ durch Reduktion mit Magnesium hergestellt. Die Schmelzpunkte werden mit Fp.: 178 °C bzw. 178 °C (korr.) angegeben.

4. 4.4'-Dihydroxybenzpinakon

Photochemisch:

Photochemisch ist die Verbindung nicht herstellbar (s. Anhang).

Strahlenchemisch:

6 g p-Hydroxybenzophenon wurden in 300 ml Isopropanol gelöst und mit $2.2 \cdot 10^7$ r Co-60 γ bestrahlt.

Nach dem Entfernen des Isopropanols blieb ein gelbes hochviskoses Öl zurück, das nach einigen Tagen erstarrte. Das Öl wurde in einer gerade ausreichenden Menge Benzol in der Siedehitze gelöst und das beim Abkühlen ausfallende Produkt abgesaugt. Rohausbeute 40 - 70 % d.Th. Durch wiederholtes Umkristallisieren wurde das Pinakon rein weiß erhalten. Fp.: 159 °C.

$C_{26}H_{22}O_4$	Ber.	Molgew.	398.4	C	78.37	H	5.57
	Gef.	Molgew.	413.2	C	79.74	H	5.74

Eines der bei der thermischen Zersetzung des Hydroxybenz-pinakons entstehenden Produkte konnte als p-Hydroxybenzophenon durch Schmelzpunkt und IR-Spektrum identifiziert werden.

Aus den bei der Clemmensen-Reduktion entstehenden Harzen wurde von Bradlow und Vander Werf³⁸⁾ p-Hydroxydiphenylmethan isoliert (40 % Ausbeute). Pinakon wurde nicht gefunden³⁸⁾. Auf nicht strahlenchemischem Wege ist die Verbindung noch nicht dargestellt worden.

III. Co-60- γ -Radiolyse von Isopropanol und seiner Mischungen.

1. Isopropanol

In reinem Isopropanol beträgt der G-Wert für die Acetonbildung 3.0 ± 0.15 . Es ist in dem untersuchten Bereich (1.5 bis $5 \cdot 10^{20}$ eV/ml) von der Dosis unabhängig (Abb. 1). Bei geringerer Dosis wird die Meßgenauigkeit sehr viel kleiner, so daß in diesem Gebiet keine ausreichend genauen Werte angegeben werden können.

Ein Teil des bei der Bestrahlung entstehenden Acetaldehyds findet sich als Acetaldehyddiisopropylacetal. Die Ausbeute variiert von Versuch zu Versuch, die Summe an Acetalaldehyd und seinem Acetal ist jedoch konstant und beträgt $G(\text{Acetaldehyd}) = 0.88 \pm 0.08$.

Die Wasserstoff- und Methan-G-Werte lassen sich schon bei geringerer Dosis bestimmen. Sie sind in dem Bereich von 3 bis $35 \cdot 10^{18}$ eV/ml von der Dosis unabhängig und betragen $G(\text{H}_2) = 3.1 \pm 0.1$ bzw. $G(\text{CH}_4) = 1.62 \pm 0.1$ ⁸⁾.

Pinakon wird mit einem G-Wert von 0.41 ± 0.04 gebildet, eine weitere im Gaschromatogramm gefundene Verbindung ist mit großer Wahrscheinlichkeit dem Butandiol-(2,3) zuzuordnen. Ein G-Wert für dieses Produkt kann mit 0.21 ± 0.03 abgeschätzt werden.

Eine Messung des Aethanols ist schwierig, der G-Wert kann mit ≤ 0.1 nur sehr grob abgeschätzt werden.

Tabelle 2 Co-60- γ -Radiolyse von Isopropanol
G-Werte der Produkte

Wasserstoff	3.1	\pm	0.1	nach Lang ⁸⁾ .
Methan	1.62	\pm	0.1	nach Lang ⁸⁾
Aceton	3.0	\pm	0.15	
Acetaldehyd	0.88	\pm	0.08	
Pinakon	0.41	\pm	0.04	
Butandiol	0.21	\pm	0.03	
Aethanol	≤ 0.1			

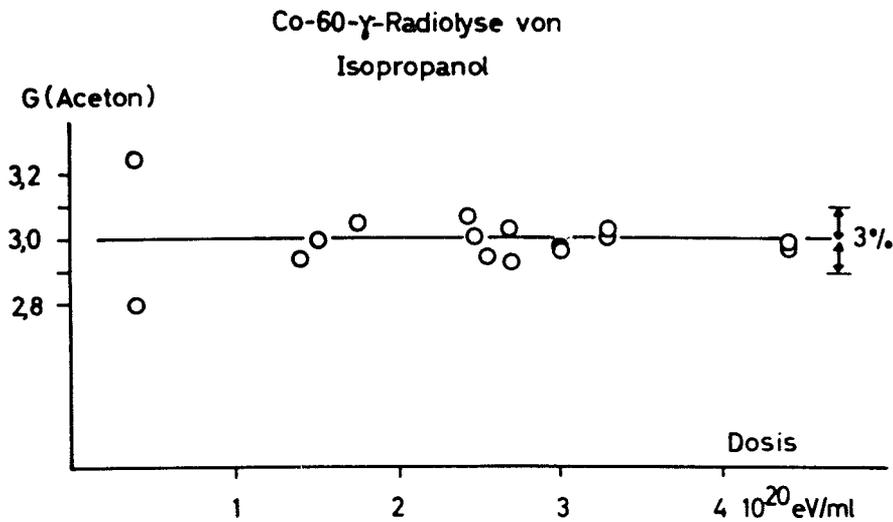


Abb. 1 Acetonausbeute - $G(\text{Aceton})$ - in reinem Isopropanol in Abhängigkeit von der Dosis.

2. Binäre Mischungen

a) Isopropanol - Benzol

Setzt man dem Isopropanol Benzol zu, so nimmt der G-Wert der Acetonbildung stärker ab, als es dem Mischungsverhältnis entspricht (Abb. 2). Das gleiche gilt für die Wasserstoffausbeute (Abb. 3). Für reines Benzol beträgt der $G(\text{H}_2)$ -Wert 0,038. Die Methanbildung wird durch Benzolzusatz nicht beeinflusst, sie folgt in Mischungen mit Benzol einer Verdünnungsgeraden (Abb. 4). In Isopropanolmischungen hat die Acetaldehydausbeute ein Maximum bei 20 % Benzol und nimmt bei weiterem Benzolzusatz etwa einer Verdünnungsgeraden folgend ab (Abb. 5).

Benzol bildet bei der Bestrahlung mit Co-60- γ -Strahlen Produkte, die bei 70° im Vakuum nicht flüchtig sind. Der G-Wert dieser "Polymeren" beträgt $G(\text{"Polymere"})=0,8$

(bezogen auf Benzoleinheiten) (s.a. Gäumann⁴¹)).

Isopropanol bildet keine Produkte, die unter diesen Bedingungen nicht flüchtig sind. In Mischungen von Benzol mit Isopropanol steigt jedoch der Anteil dieser Fraktion bis auf einen G-Wert von 2.9 (berechnet in Benzoleinheiten) bei gleichen Teilen Benzol - Isopropanol (Abb. 6).

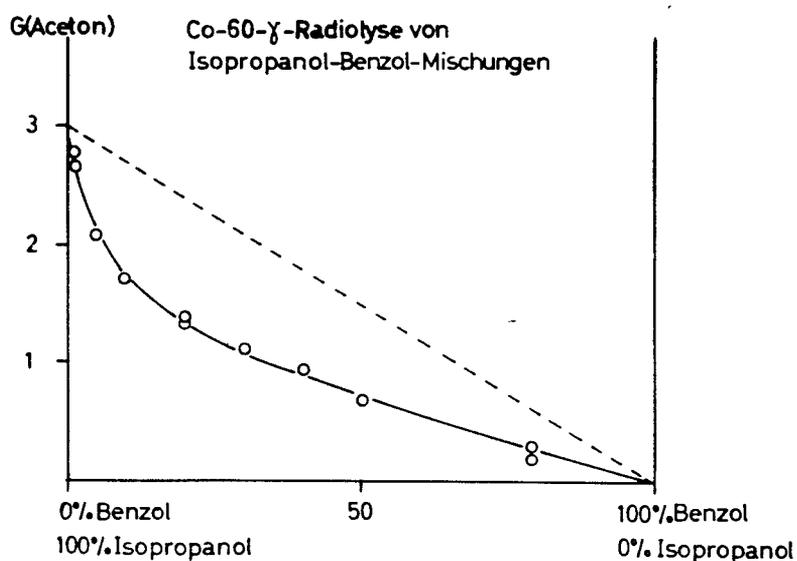


Abb. 2 G-Wert der Acetonausbeute in Abhängigkeit von der Zusammensetzung einer Mischung von Isopropanol und Benzol.

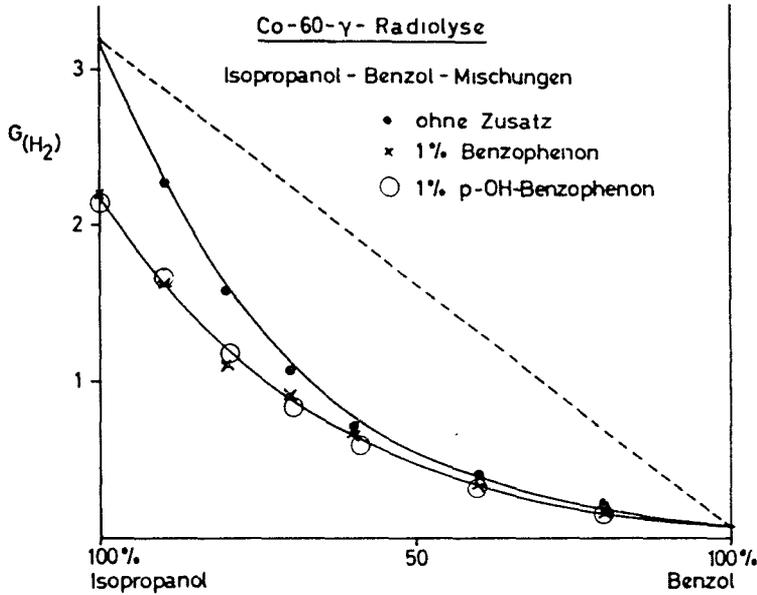


Abb. 3 G-Wert der Wasserstoffausbeute in Abhängigkeit von der Zusammensetzung einer Mischung von Isopropanol und Benzol nach Lang⁸⁾.

. = ohne Zusatz, x = bei Zusatz von 1 % Benzophenon, o = bei Zusatz von 1 % p-Hydroxybenzophenon.

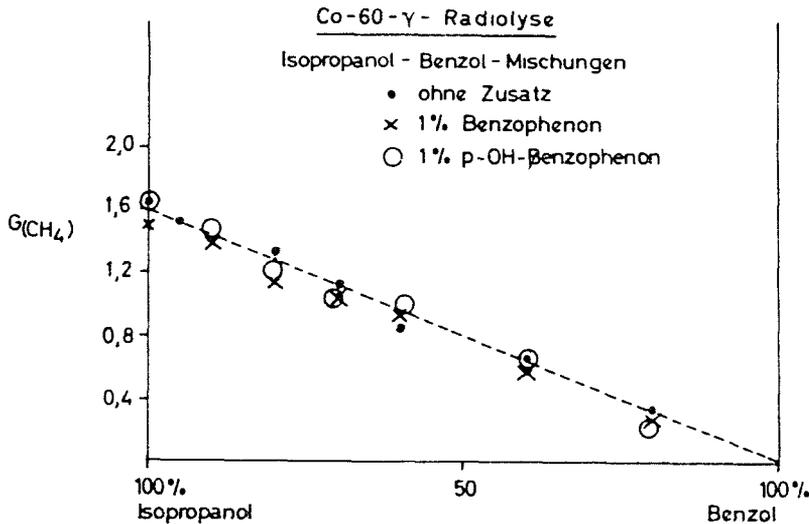


Abb. 4 G-Wert der Methanausbeute in Abhängigkeit von der Zusammensetzung einer Mischung von Isopropanol und Benzol nach Lang⁸⁾.

. = ohne Zusatz, x = bei Zusatz von 1 % Benzophenon, o = bei Zusatz von 1 % p-Hydroxybenzophenon.

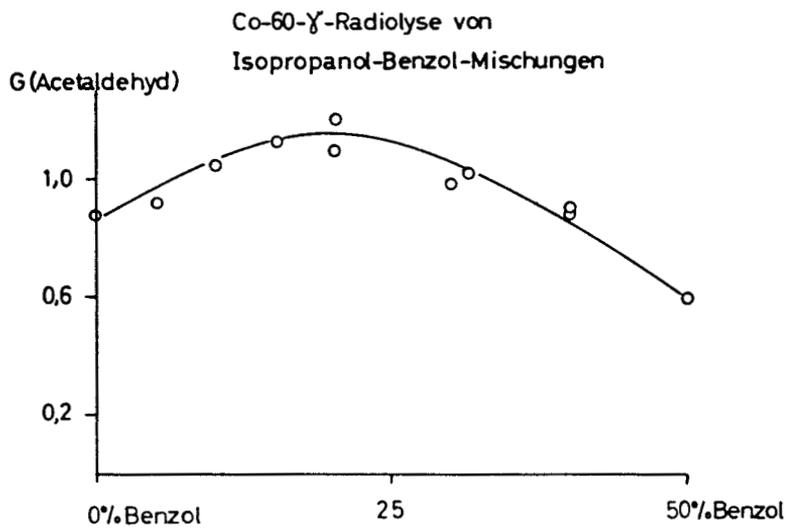


Abb. 5 G-Wert der Acetaldehydausbeute in Abhängigkeit von der Zusammensetzung einer Mischung von Isopropanol und Benzol.

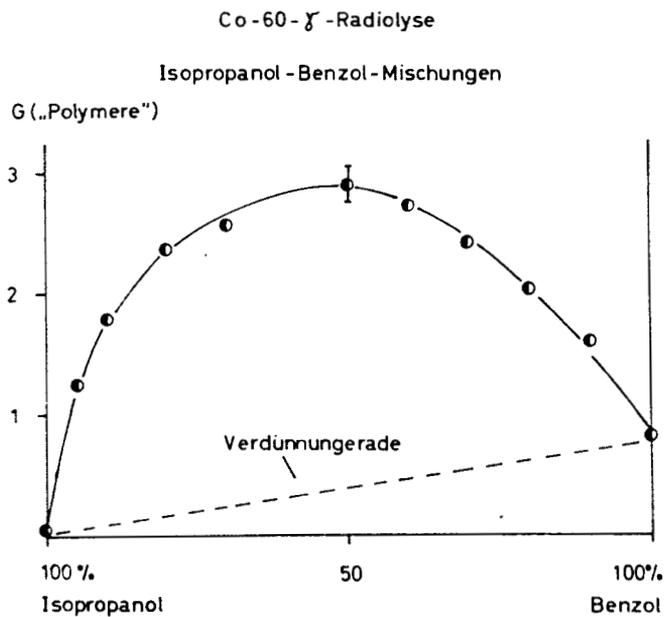


Abb. 6 G-Wert der "Polymeren"ausbeute in Abhängigkeit von der Zusammensetzung einer Mischung von Isopropanol und Benzol.

b) Isopropanol - Naphthalin

Aceton, Wasserstoff, Acetaldehyd nehmen bei Naphthalinzusatz stärker ab als der Verdünnung entspricht, während die Methanbildung durch Naphthalinzusatz nicht beeinflusst wird (Abb. 7 - 9). Pinakon und Butandiol sind bei Zusatz von 1 % Naphthalin nicht mehr nachzuweisen.

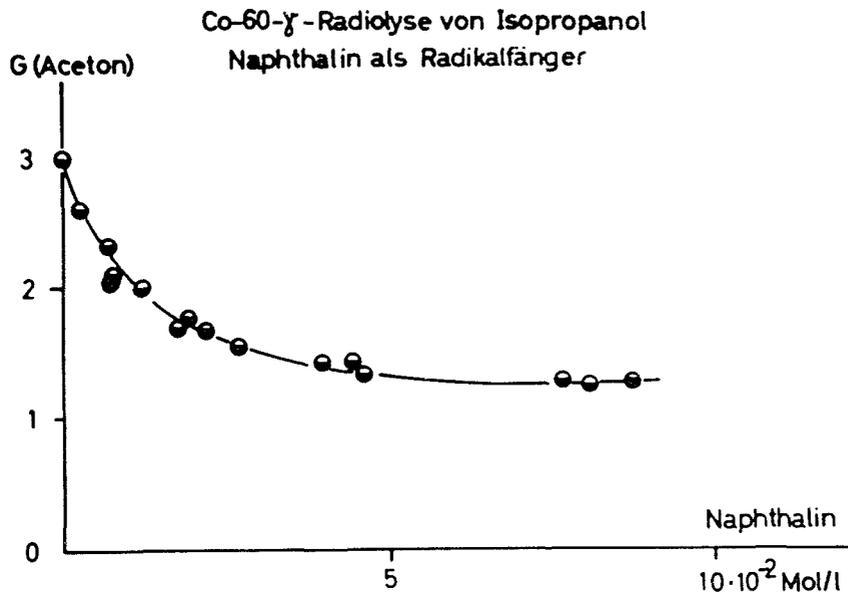


Abb. 7 G-Wert der Acetonausbeute in Abhängigkeit von der Naphthalinkonzentration.

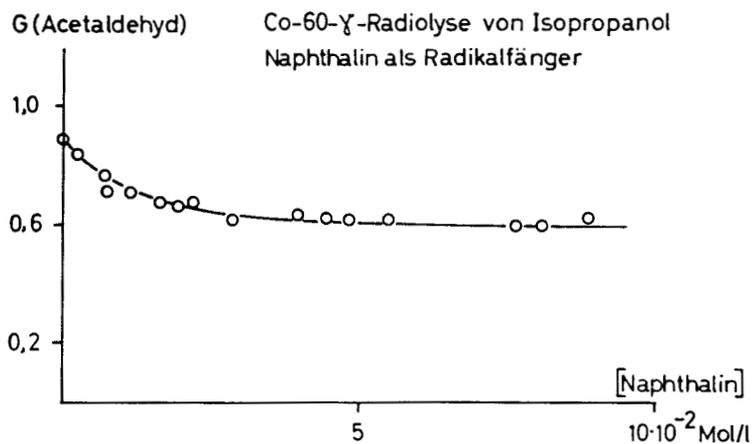


Abb. 8 G-Wert der Acetaldehydausbeute in Abhängigkeit von der Naphthalinkonzentration.

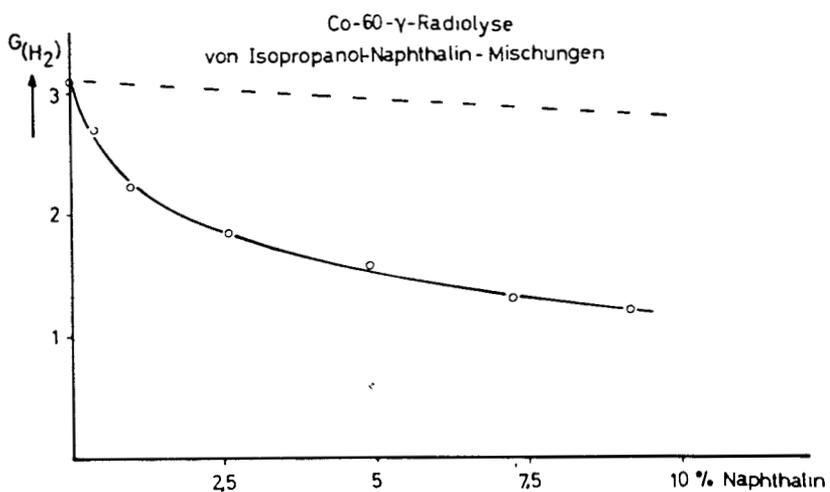


Abb. 9 G-Wert der Wasserstoffausbeute in Abhängigkeit von der Naphthalinkonzentration nach Lang⁸⁾.

c) Isopropanol - Benzophenon

Der G-Wert der Acetonbildung steigt bei Zusatz von 1 % Benzophenon von $G(\text{Aceton}) = 3$ auf 5,75 und nimmt bei höheren Benzophenonkonzentrationen dem Mischungsverhältnis entsprechend ab (Abb. 10).

Der G-Wert der Wasserstoffausbeute sinkt bei Zusatz von Benzophenon, bei 1 % schon um 0,9 bis 1,0 Einheiten (Abb. 11).

Benzophenon beeinflusst die Methanbildung nicht, die daher bei höheren Benzophenonkonzentrationen entsprechend der Verdünnung des Isopropanols abnimmt (Abb. 12).

Die Acetaldehydausbeute steigt bei Zusatz von 1 % Benzophenon von $G(\text{Acetaldehyd}) = 0,88$ auf 1.4 und nimmt bei höheren Benzophenonkonzentrationen ebenfalls entsprechend der Verdünnung ab (Abb. 10).

Durch Zusatz von 1 % Benzophenon wird die Pinakonbildung bis an die Grenze der Nachweismöglichkeit unterdrückt: $G(\text{Pinakon}) \leq 0.05$. Butandiol ist nicht mehr nachzuweisen.

Bei 1 % Benzophenon beträgt die Benzophenonabnahme in Isopropanol $G(-\text{Benzophenon}) = 7.9$.

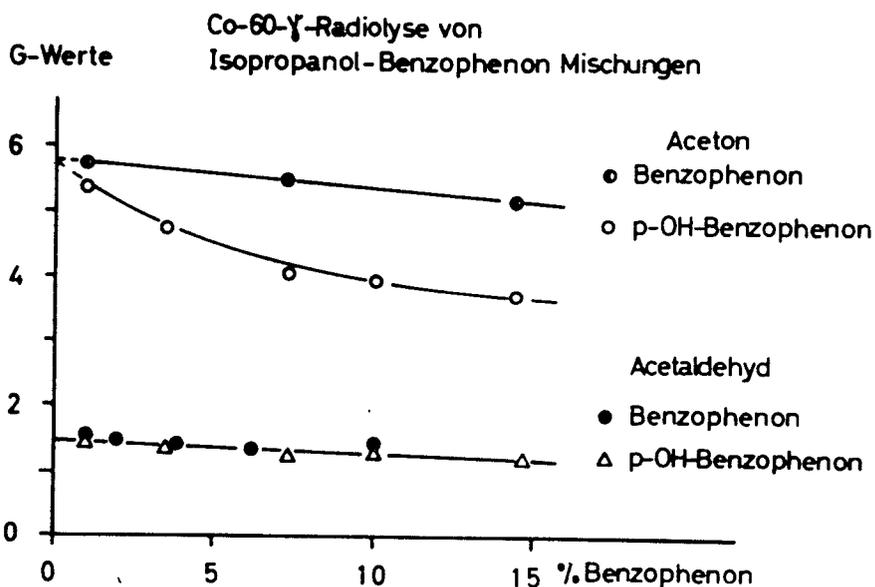


Abb. 10 G-Wert der Aceton- und Acetaldehydausbeute in Abhängigkeit von der Benzophenonkonzentration.
 Aceton: ● = Benzophenon, ○ = p-Hydroxybenzophenon
 Acetaldehyd: ● = Benzophenon, △ = p-Hydroxybenzophenon.

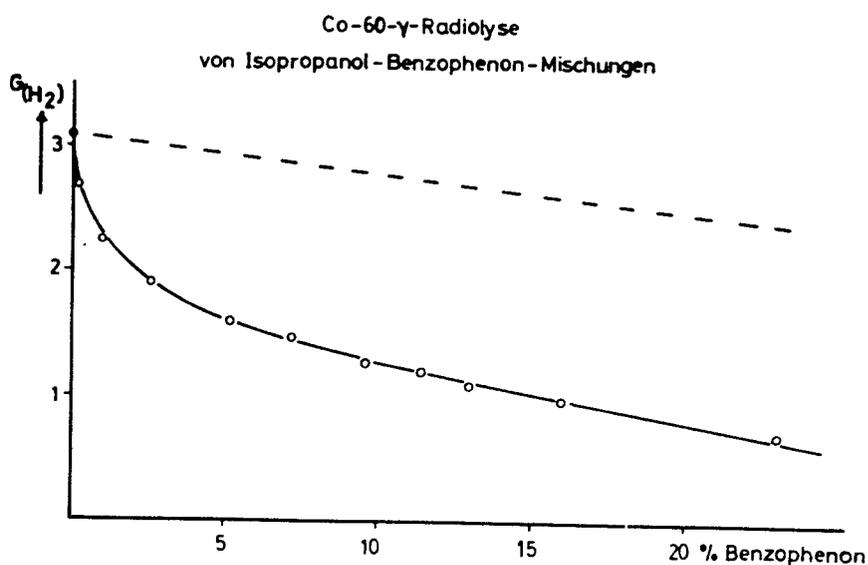


Abb. 11 G-Wert der Wasserstoffausbeute in Abhängigkeit von der Benzophenonkonzentration nach Lang⁸⁾.

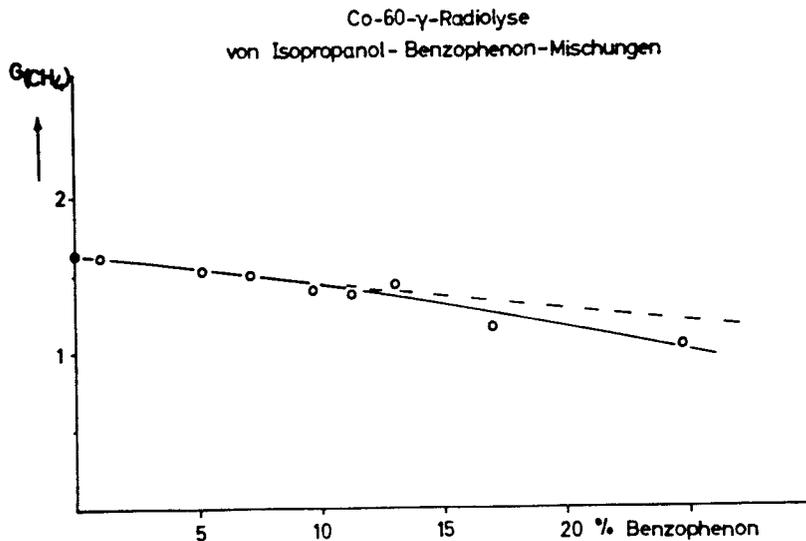


Abb. 12 G-Wert der Methanausbeute in Abhängigkeit von der Benzophenonkonzentration nach Lang⁸⁾.

d) Isopropanol - p-Hydroxybenzophenon

Bei der Zugabe von 1 % p-Hydroxybenzophenon steigt der G-Wert der Acetonbildung auf $G(\text{Aceton}) = 5.6$ und nimmt bei höheren p-Hydroxybenzophenonkonzentrationen stärker ab, als es der Verdünnung des Isopropanols entspricht (Abb. 10). Die Ausbeuten an Wasserstoff, Methan und Acetaldehyd verlaufen bei Zusatz von p-Hydroxybenzophenon analog denjenigen bei Zusatz von Benzophenon (Abb. 10, 13 und 14).

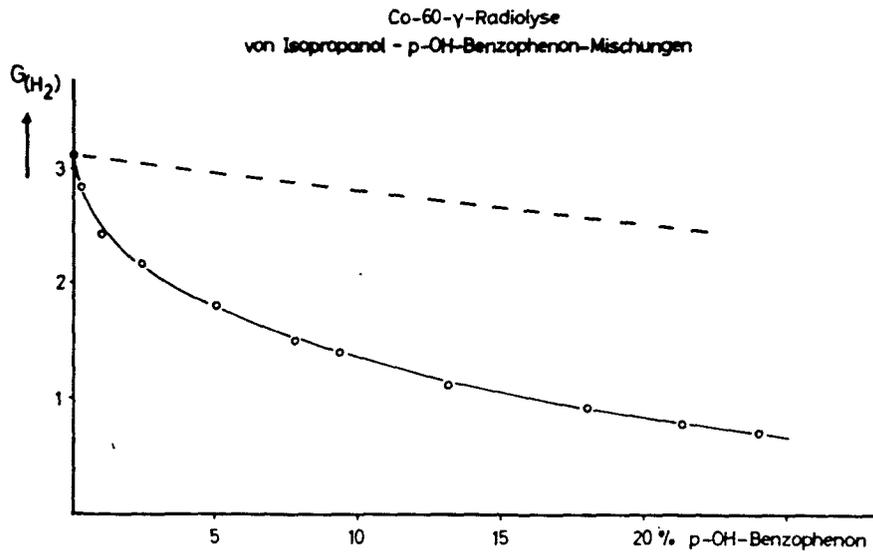


Abb. 13 G-Wert der Wasserstoffausbeute in Abhängigkeit von der p-Hydroxybenzophenonkonzentration nach Lang⁸⁾.

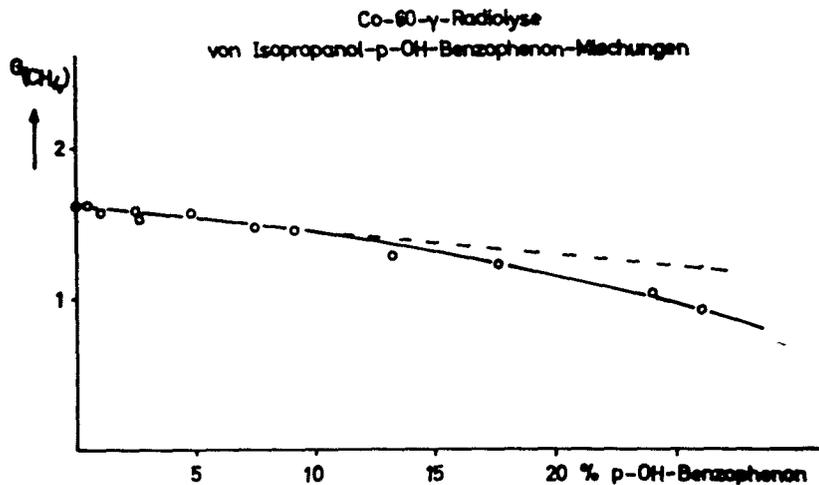


Abb. 14 G-Wert der Methanausbeute in Abhängigkeit von der p-Hydroxybenzophenonkonzentration nach Lang⁸⁾.

e) Isopropanol - Thiophenol

Die Acetonausbeute nimmt schon bei geringen Zusätzen von Thiophenol stark ab (z . 10^{-2} Mol/l um 1.5 G-Werte) (s. Abb. 15).

Acetaldehyd-, Methan- und Wasserstoffausbeuten wurden nicht gemessen.

f) Isopropanol - Benzylalkohol

Der G-Wert der Acetonausbeute nimmt mit zunehmender Benzylalkoholkonzentration ab, der des Acetaldehyds steigt dagegen an. Wasserstoff- und Methanausbeuten wurden nicht gemessen (s. Abb. 16).

g) Isopropanol - Triphenylmethan

Während der G-Wert der Acetonausbeute bei Zugabe von Triphenylmethan abnimmt, steigt derjenige der Acetaldehydausbeute schwach an (s. Abb. 17); Methan und Wasserstoffausbeuten wurden nicht gemessen.

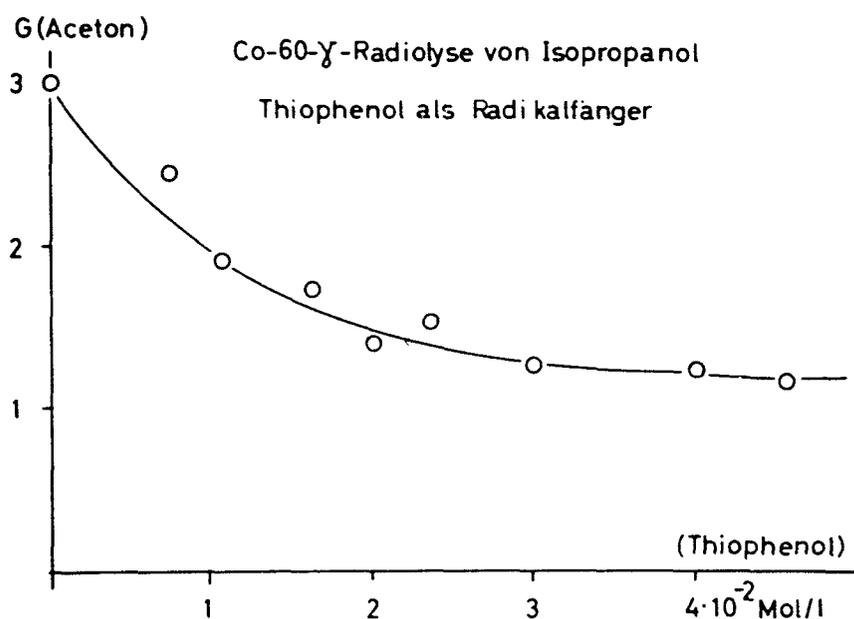


Abb. 15 G-Wert der Acetonausbeute in Abhängigkeit von der Thiophenolkonzentration

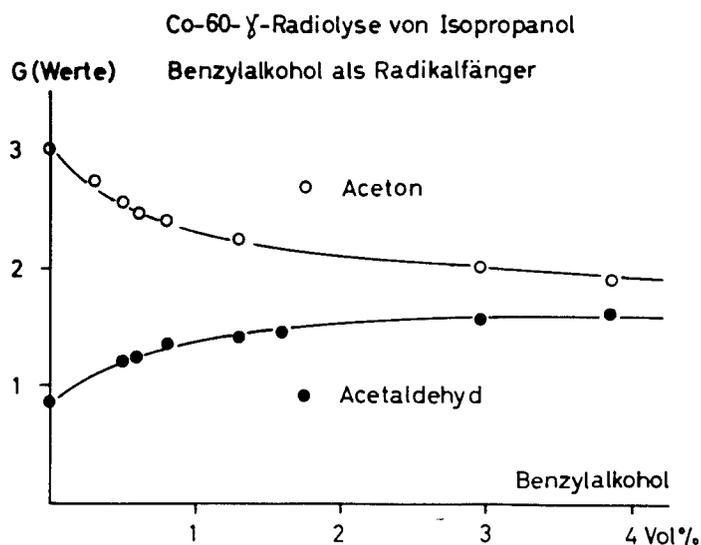


Abb. 16 G-Wert der Aceton- und Acetaldehydausbeute in Abhängigkeit von der Benzylalkoholkonzentration

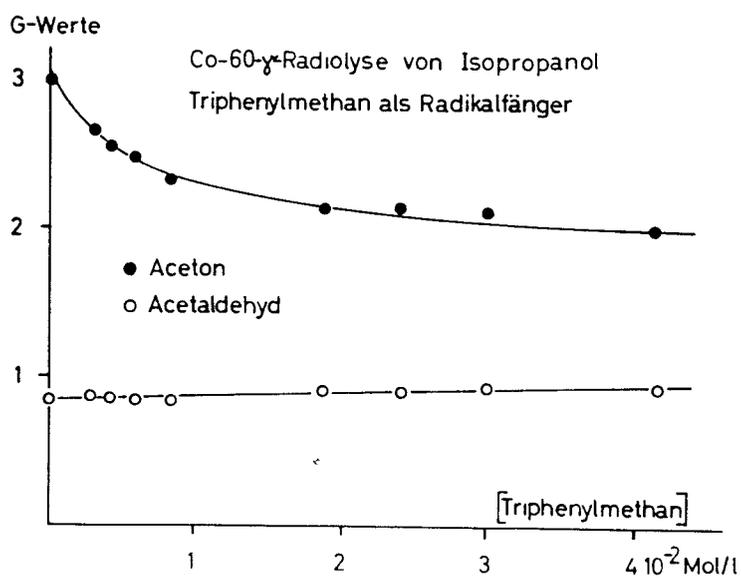


Abb. 17 G-Wert der Aceton- und Acetaldehydausbeute in Abhängigkeit von der Triphenylmethankonzentration

h) Isopropanol - Schwefelsäure

Der G-Wert der Acetonausbeute steigt bei Säurezusatz an und erreicht bei 0.15 Mol/l H_2SO_4 einen Wert von $G(\text{Aceton}) = 6.0$ (Abb. 18).

Der Acetaldehyd konnte unter diesen Bedingungen nicht gemessen werden. Der G-Wert der Wasserstoffbildung wurde nur bei $5.43 \cdot 10^{-2}$ Mol/l H_2SO_4 bestimmt. Der Wert beträgt $G(H_2) = 4.80$.

Aus der Differenz zwischen der Wasserstoffausbeute des neutralen Isopropanols und der Wasserstoffausbeute bei Zusatz von $5.34 \cdot 10^{-2}$ Mol/l H_2SO_4 resultiert ein $G(e^-)$ -Wert von 1.7 für die angegebene Säurekonzentration.

Die Methanausbeute ändert sich bei Zusatz von $5.34 \cdot 10^{-2}$ Mol/l H_2SO_4 nicht.

Die Messungen im sauren Medium sind mit größeren Fehlern behaftet ($\geq 10\%$). Durch die Säureeinwirkung entsteht Propylen und Diisopropyläther. Da Propylen als Wasserstoffradikalfänger reagiert, sind die gemessenen $G(H_2)$ -Werte vielleicht etwas zu klein. Zur Bestimmung des Acetongehaltes wurden die Proben zur Entfernung der Säure über Calciumoxyd destilliert und das Destillat in einer Trockeneis-Methanol gekühlten Vorlage aufgefangen. Durch Blindversuche konnte gezeigt werden, daß die Fehler, die durch diesen zusätzlichen Arbeitsgang auftreten, $\leq 5\%$ sind.

i) Isopropanol - Wasser

Der Aceton-G-Wert ändert sich mit steigendem Wassergehalt des Isopropanols nicht. Dagegen steigt der Acetaldehyd-wert bei Wasserzusatz an (s. Abb. 19).

Wasserstoff und Methan wurden nicht gemessen.

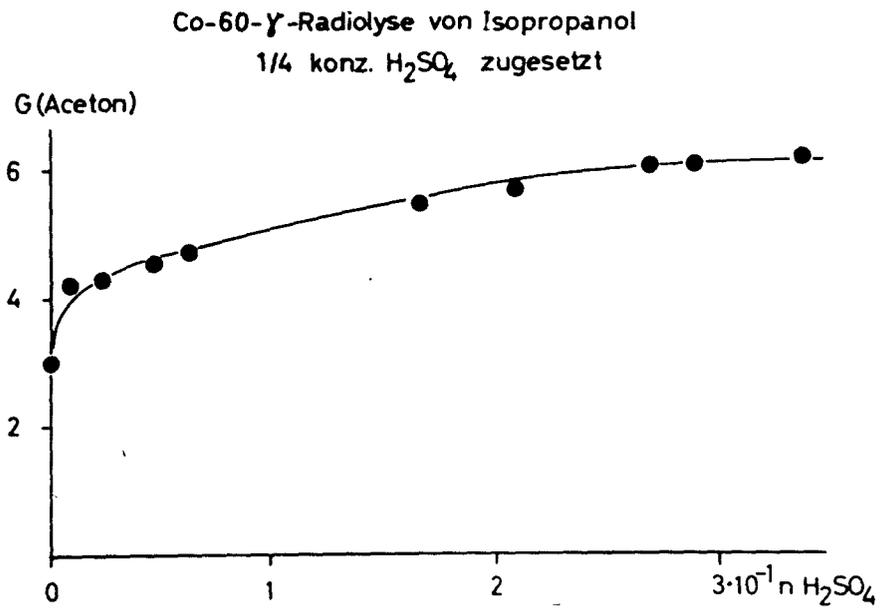


Abb. 18 G-Wert der Acetonausbeute in Abhängigkeit von der Säurekonzentration.

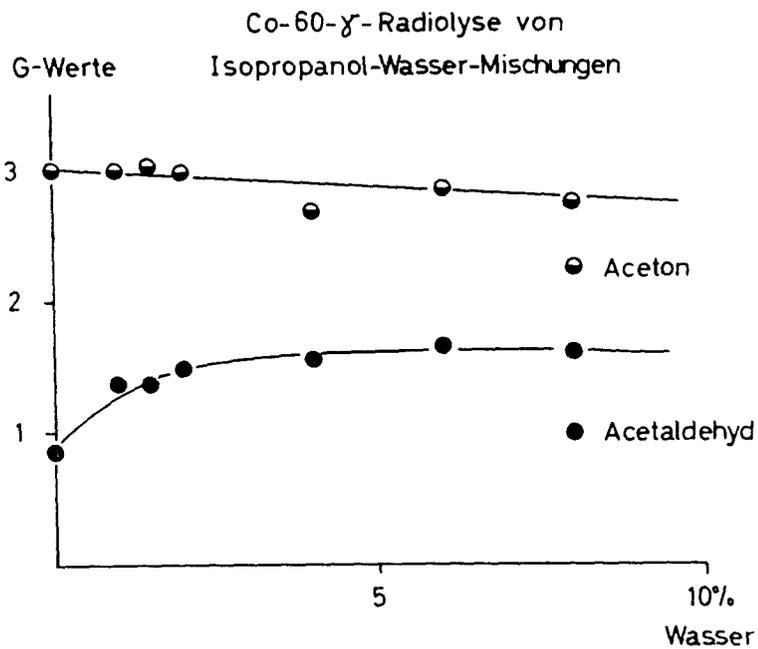


Abb. 19 G-Werte der Aceton- und Acetaldehydausbeuten in Abhängigkeit vom Wassergehalt.

k) Isopropanol - Cyclohexan

Der G-Wert der Acetonbildung nimmt bei Cyclohexan-Zusatz der Verdünnung entsprechend ab (s. Abb. 20). Acetaldehyd, Methan und Wasserstoff wurden nicht gemessen.

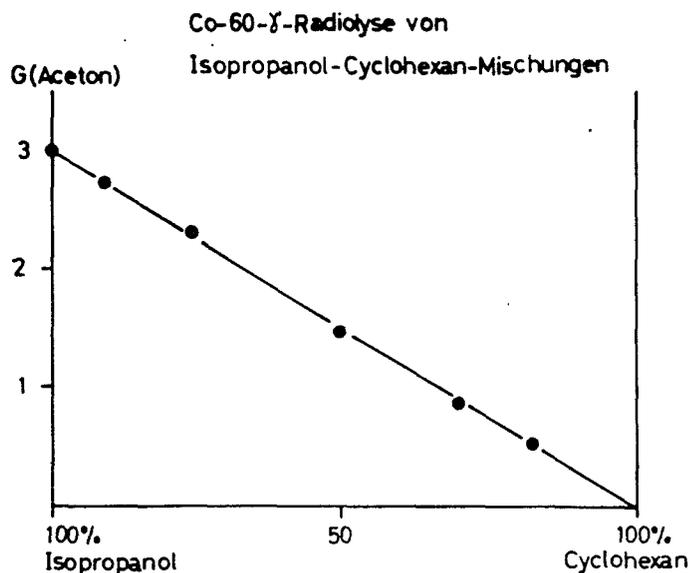


Abb. 20 G-Wert der Acetonausbeute in Abhängigkeit von der Cyclohexankonzentration.

l) Isopropanol - Aceton

In reinem Isopropanol bildet sich Pinakon mit einem G-Wert von 0.41. Mit steigendem Acetongehalt der Mischungen bleibt der Wert zuerst konstant, um dann bei hohen Acetonkonzentrationen gegen Null abzusinken (s. Abb. 21).

Einige andere Substanzen konnten gaschromatographisch nachgewiesen werden, wurden jedoch nicht näher identifiziert.

Wasserstoff- und Methanausbeuten wurden von Burr und Strong⁵⁾ gemessen.

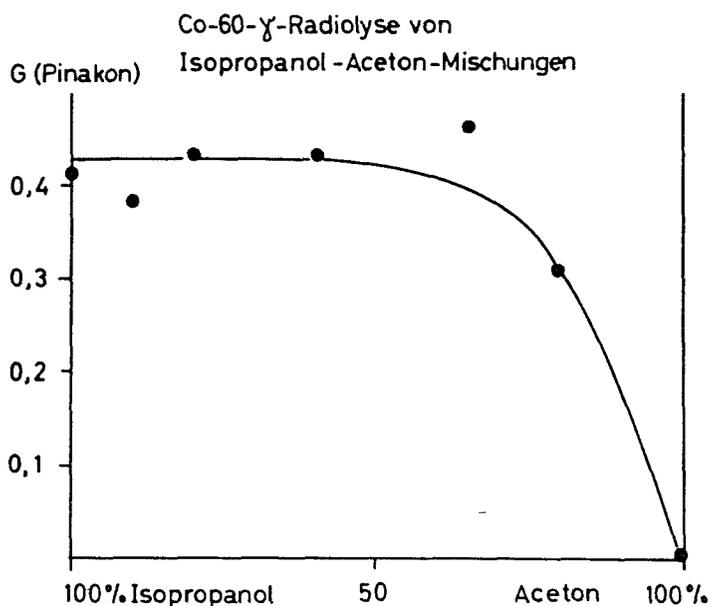


Abb. 21 G-Wert der Pinakonbildung in Abhängigkeit von der Acetonkonzentration.

3. Ternäre Mischungen

a) Isopropanol - Benzol - 1 % Benzophenon

Setzt man dem Isopropanol 1 % Benzophenon zu, so steigt der G(Aceton)-Wert von 3.0 auf 5.75. In Mischungen mit Benzol nimmt die Acetonausbeute jedoch höhere Werte an, als der Verdünnung entspricht (s. Abb. 22).

Die Wasserstoffausbeute sinkt bei Zusatz von 1 % Benzophenon auf $G(H_2) = 2.2$ und nimmt in Mischungen mit Benzol weiterhin stärker ab, als es dem Mischungsverhältnis entspricht (s. Abb. 3).

Die Acetaldehydausbeute steigt bei Zugabe von 1 % Benzophenon zum reinen Isopropanol von $G(\text{Acetaldehyd}) = 0.88$ auf 1.40 und nimmt in Mischungen mit Benzol der Verdünnung entsprechend ab (s. Abb. 23).

Die Methanausbeute im reinen Isopropanol bleibt durch Benzophenonzusatz unverändert. In Mischungen mit Benzol folgt sie einer Verdünnungsgeraden (s. Abb. 4).

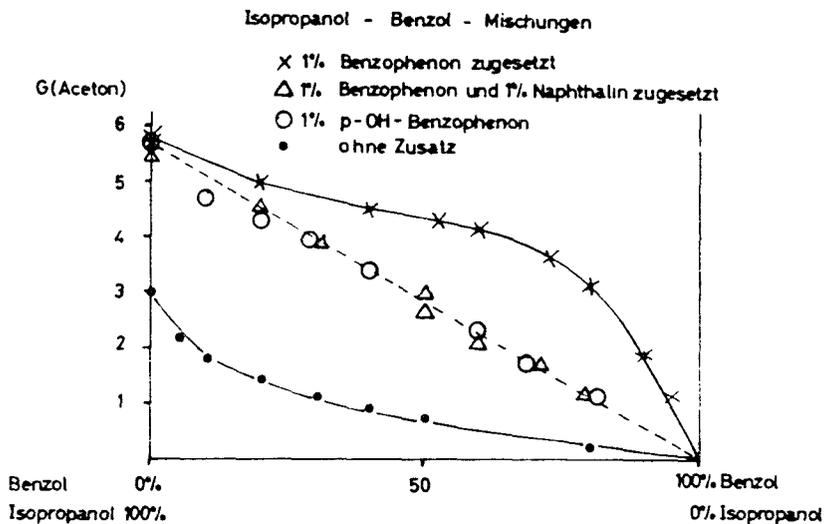


Abb. 22 G-Werte der Acetonausbeute in Abhängigkeit von der Benzolkonzentration

- ohne Zusatz
- x Zusatz: 1 % Benzophenon
- Δ Zusatz: 1 % Benzophenon, 1 % Naphthalin
- Zusatz: 1 % p-Hydroxybenzophenon

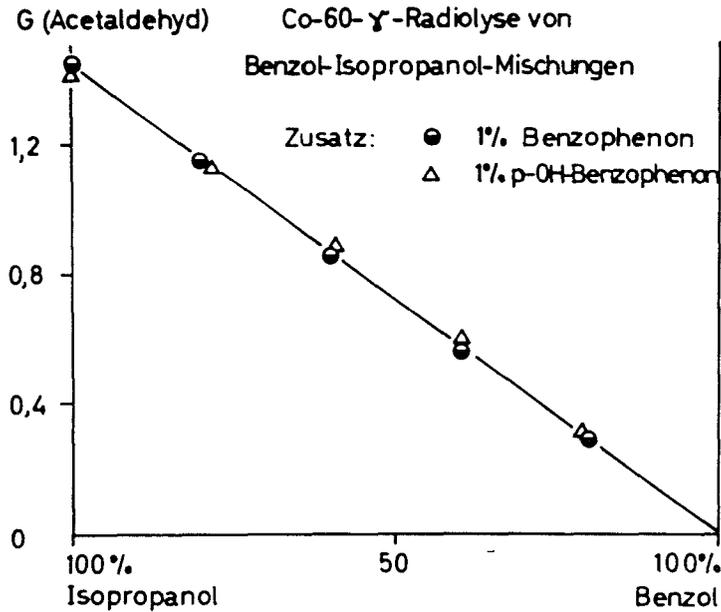


Abb. 23 G-Werte der Acetaldehydausbeute in Abhängigkeit von der Benzolkonzentration.

- Zusatz: 1 % Benzophenon
- △ Zusatz: 1 % p-Hydroxybenzophenon

b) Isopropanol - Benzol - 1 % p-Hydroxybenzophenon

Die Acetonausbeute steigt in reinem Isopropanol bei Zusatz von 1 % p-OH Benzophenon auf $G(\text{Aceton}) = 5.6$ und nimmt einer Verdünnungsgeraden folgend mit zunehmender Benzolkonzentration ab (s. Abb. 22). Wasserstoff-, Methan- und Acetaldehydausbeuten verhalten sich analog zu den Mischungen mit Benzophenonzusatz (s. Abb. 3, 4 und 23).

c) Isopropanol - Benzol - 1 % Naphthalin

In reinem Isopropanol erniedrigt 1 % Naphthalin die Acetonausbeute von $G(\text{Aceton}) = 3,0$ auf 1,35. Bei Zusatz von Benzol nimmt der G-Wert der Verdünnung entsprechend ab (s. Abb. 24).

Bei Zusatz von 1 % Naphthalin werden nicht alle Wasserstoffradikale abgefangen. Der $G(\text{H}_2)$ -Wert sinkt in reinem Isopropanol von 3.1 auf 2.2. Bei steigendem Benzolzusatz nimmt die Wasserstoffausbeute stärker ab, als der Verdünnung entspricht (s. Abb. 25).

In reinem Isopropanol sinkt die Acetaldehydausbeute bei Zusatz von 1 % Naphthalin von $G(\text{Acetaldehyd}) = 0.88$ auf $G = 0.5$ und durchläuft in Mischungen mit Benzol ein Maximum bei 20 % Benzol (s. Abb. 26).

Die Methanausbeute wird durch 1 % Naphthalin nicht geändert und nimmt bei Benzolzusatz der Verdünnung entsprechend ab (s. Abb. 27).

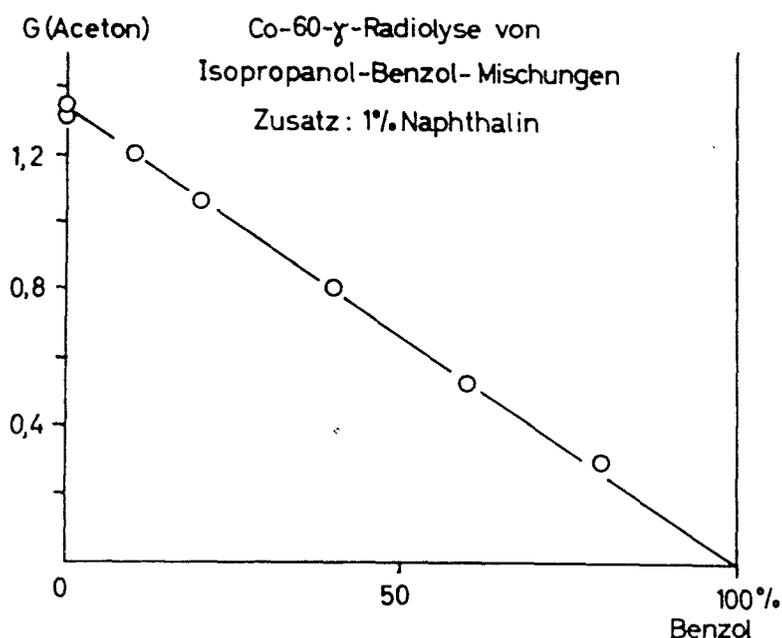


Abb. 24 G-Wert der Acetonausbeute in Abhängigkeit von der Benzolkonzentration bei Zusatz von 1 % Naphthalin.

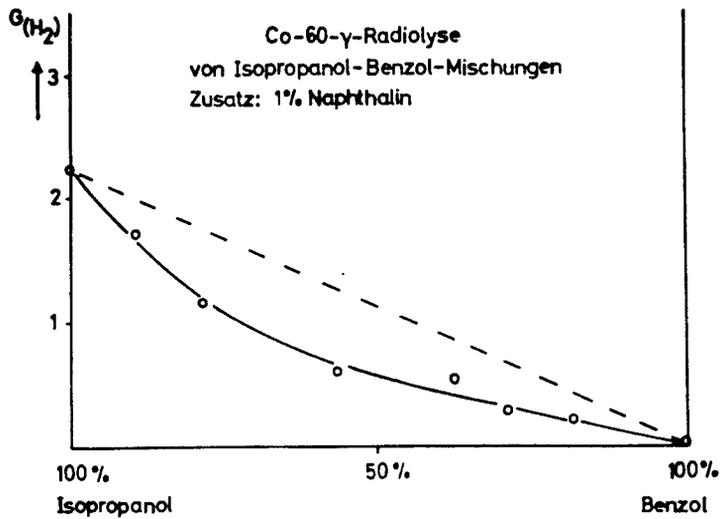


Abb. 25 G-Wert der Wasserstoffausbeute in Abhängigkeit von der Benzolkonzentration bei Zusatz von 1 % Naphthalin nach Lang⁸⁾.

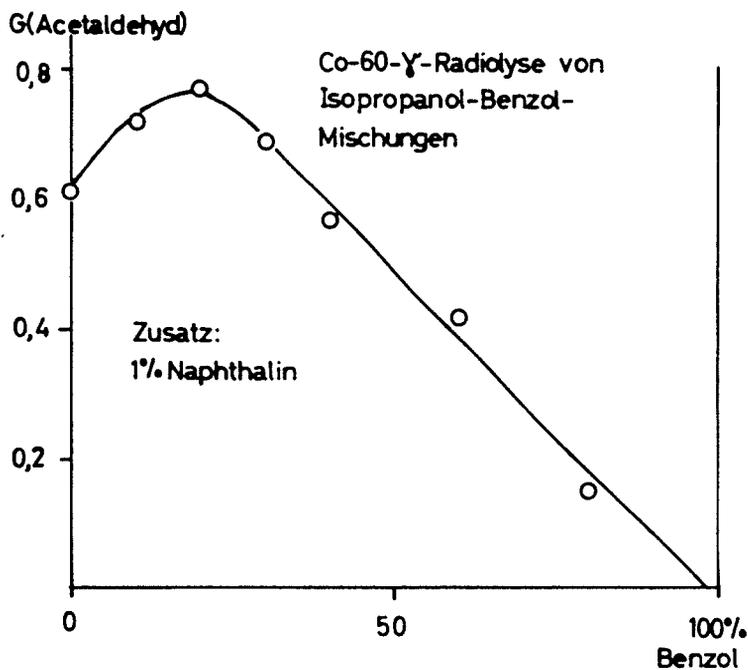


Abb. 26 G-Wert der Acetaldehydausbeute in Abhängigkeit von der Benzolkonzentration bei Zusatz von 1 % Naphthalin

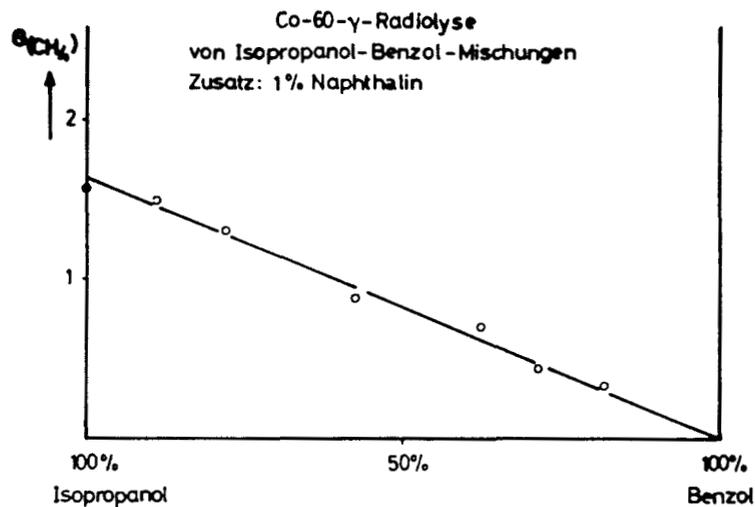


Abb. 27 G-Wert der Methanausbeute in Abhängigkeit von der Benzolkonzentration bei Zusatz von 1 % Naphthalin nach Lang⁸⁾

d) Isopropanol - Benzol (variiert) - Benzophenon (variiert)

Die Acetonausbeute wurde bei konstanter Isopropanol-konzentration (5 %) bestimmt. Das Benzol wurde sukzessive durch Benzophenon ersetzt. Die Acetonausbeute steigt von $G(\text{Aceton}) = 1,2$ (bei 1 % Benzophenon) auf $G(\text{Aceton}) = 1,75$ (bei 15 % Benzophenon) an (Abb. 28).

e) Isopropanol - Benzol (variiert) p-Hydroxybenzophenon-Benzophenon (variiert)

Wird im Versuch 3. d Benzophenon durch p-OH-Benzophenon ersetzt, so bleibt der G-Wert für die Acetonbildung konstant (Abb. 28).

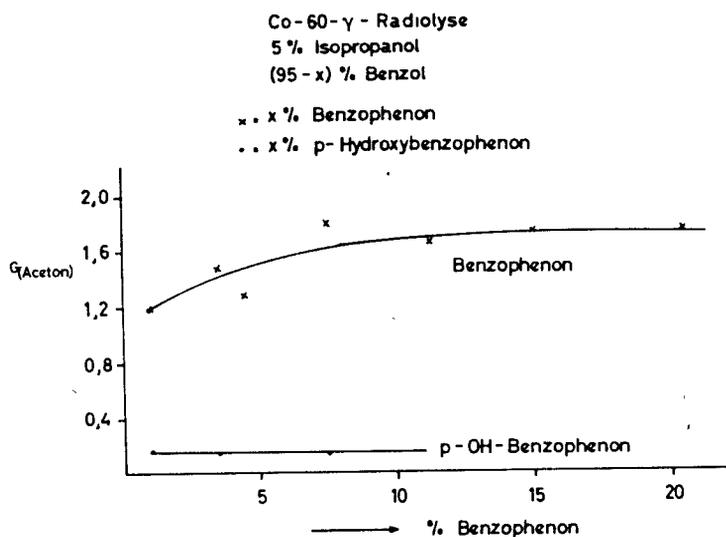


Abb. 28 G-Werte der Acetonausbeute in Abhängigkeit von der Benzol- und (x) Benzophenonkonzentration bzw. (o) p-Hydroxybenzophenonkonzentration bei konstanter Isopropanolkonzentration (5 %).

4. Quaternäre Mischungen

- a) Isopropanol (variiert) - Benzol (variiert) -
1 % Benzophenon - 1 % Naphthalin

Die Acetonausbeute in reinem Isopropanol steigt bei Zugabe von 1 % Benzophenon und 1 % Naphthalin auf $G = 5.6$ an und folgt bei wachsendem Benzolzusatz einer Verdünnungsgeraden (s. Abb. 22).

Die Wasserstoffausbeute sinkt durch den Zusatz von 1% Benzophenon und 1% Naphthalin auf 2.0. In Mischungen mit Benzol nimmt sie stärker ab, als es dem Mischungsverhältnis entspricht (s. Abb. 29).

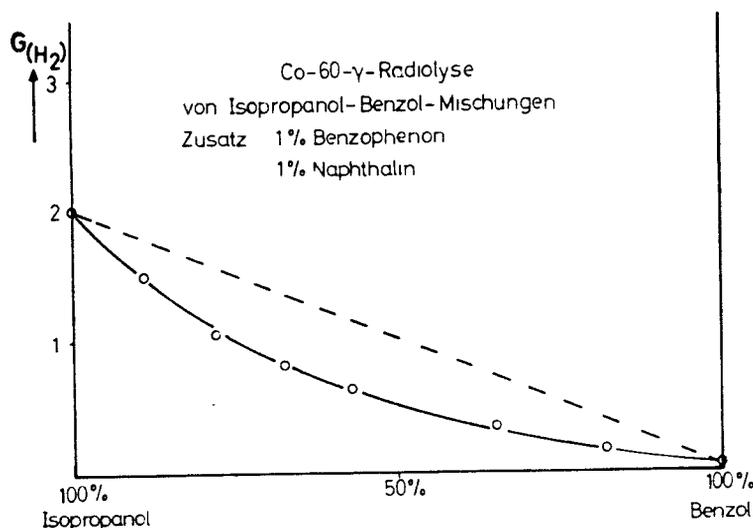


Abb. 29 G-Werte der Wasserstoffausbeute in Abhängigkeit von der Benzolkonzentration bei Zusatz von 1 % Benzophenon und 1 % Naphthalin nach Lang⁸⁾.

b) Isopropanol (20%) - Benzol (80%) - 1% Benzophenon - Naphthalin (variiert)

Bei Zugabe von Naphthalin zu dem System Isopropanol (20%) - Benzol (80%), dem 1% Benzophenon zugesetzt ist, sinkt die Acetonausbeute von $G(\text{Aceton}) = 2,75$ auf 1,22. Die Halbwertskonzentration beträgt $4,5 = 10^{-3}$ Mol/l Naphthalin (s. Abb. 30).

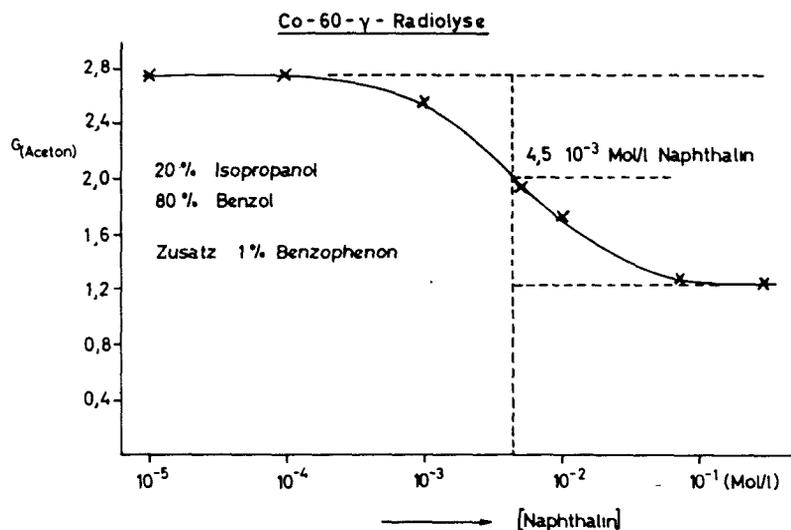


Abb. 30 G-Werte der Acetonausbeute bei konstanter Isopropanol-, Benzol- und Benzophenonkonzentration (20 : 80 : 1) in Abhängigkeit von der Naphthalinkonzentration.

c) Isopropanol - Benzol - 1% Benzophenon - $7,2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Schwefelsäure.

Der $G(\text{Aceton})$ -Wert steigt bei Zusatz von 1% Benzophenon und $7,2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l H_2SO_4 in reinem Isopropanol auf $G(\text{Aceton}) = 8,8$ und nimmt bei Benzolzusatz einen 3.a analogen Verlauf (s. Abb. 31).

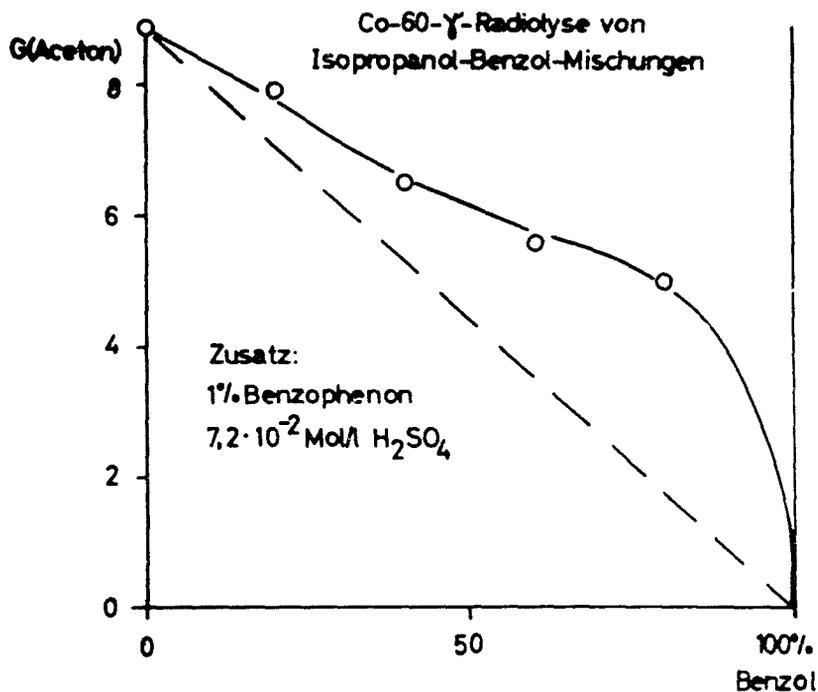
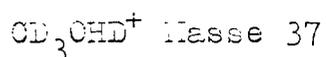
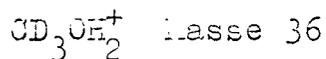


Abb. 31 G-Wert der Acetonausbeute in Abhängigkeit von der Benzolkonzentration bei Zusatz von 1 % Benzophenon und $7,2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Schwefelsäure.

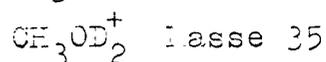
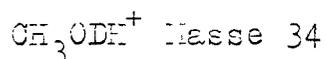
IV. Untersuchungen mit dem Massenspektrometer

Zur Aufklärung der Ionen-Molekülreaktionen des Isopropanols wurde die Druckabhängigkeit der Massenverteilung im Massenspektrometer untersucht. Die Intensitäten der verschiedenen Ionen sind in Tabelle 3 zusammengestellt; sie sind nicht auf isotopische Reinheit korrigiert (1,1 % C-13; 0,2 % O-18). Die Intensität der Ionen nimmt linear mit dem Druck zu (s. Abb. 32). Eine Ausnahme macht die Masse 61 (= Muttermasse + 1); sie wächst quadratisch mit dem Kammerdruck. Trägt man demnach das Verhältnis M/e 61 zu M/e 60 gegen den Kammerdruck auf, so erhält man eine Gerade (s. Abb. 33).

Da kein ausreichend reines deuteriertes Isopropanol zu erhalten war, wurden als Vergleich die deuterierten Methanole herangezogen. Auch beim Methanol steigt die Masse 33 (Muttermasse + 1) quadratisch, das Verhältnis M/e 33 zu M/e 32 linear mit dem Druck an. Bei den deuterierten Methanolen CD_3OH (Masse 35) und CH_3OD (Masse 33) sind folgende Ionen zu erwarten:



bzw.



Alle Ionen treten in der Tat bei höheren Kammerdrücken auf. Die Verhältnisse M/e 36 zu M/e 35, M/e 37 zu M/e 35, M/e 34 zu M/e 33 und M/e 35 zu M/e 33 steigen gleichermaßen linear mit dem Kammerdruck an (Abb. 34 bis 37). Die Ionen wurden auf isotopische Reinheit reduziert.

Aus den Steigungsmassen der Geraden läßt sich der prozentuale Anteil der verschiedenen Reaktionen bestimmen:

M/e 36	61.5 %	M/e 34	73 %
M/e 37	38.5 %	M/e 35	27 %.

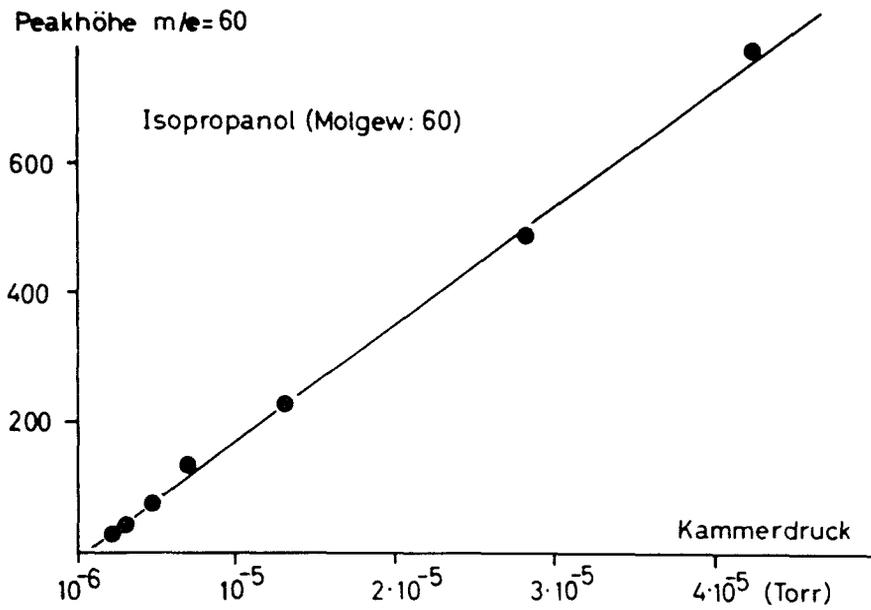


Abb. 32 Intensität der Ionen $M/e = 60$ in Abhängigkeit vom Kammerdruck.

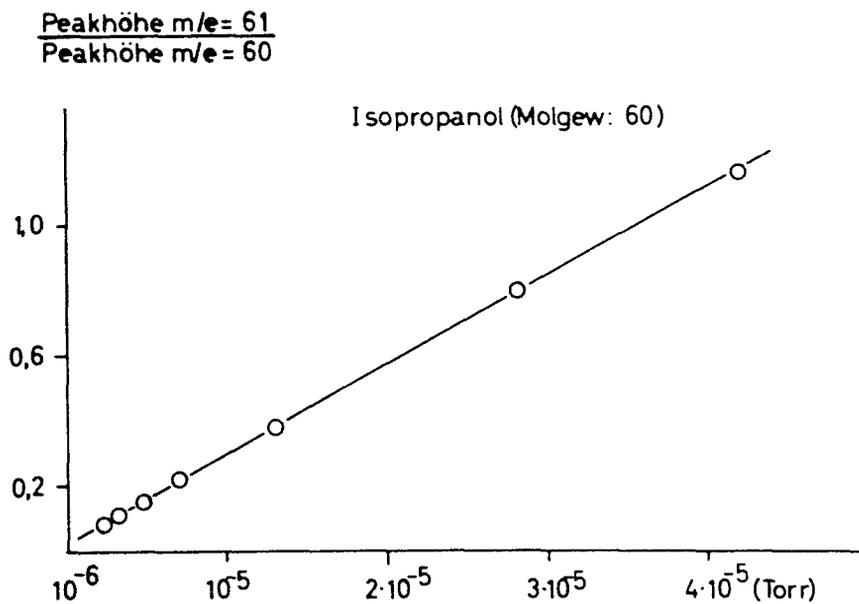


Abb. 33 Das Verhältnis der Intensitäten der Ionen $M/e = 61$ zu $M/e = 60$ in Abhängigkeit vom Kammerdruck.

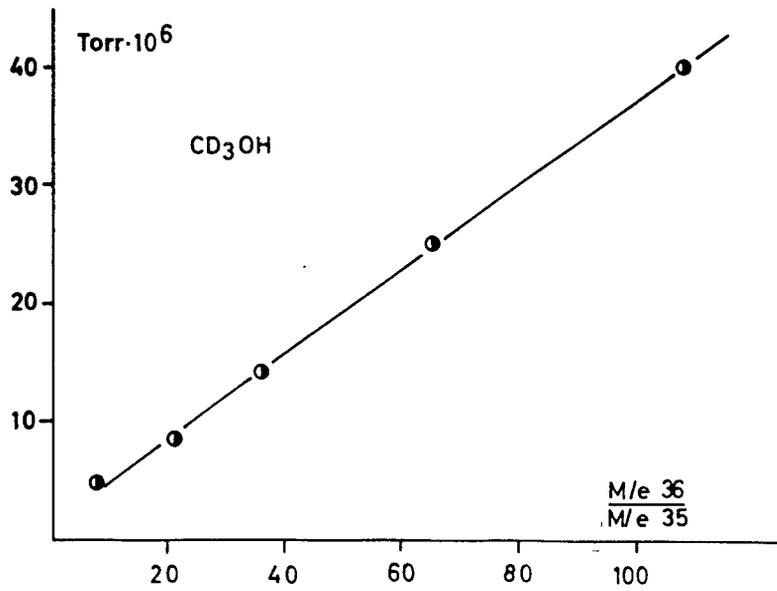


Abb. 34 Das Verhältnis der Intensitäten der Ionen $M/e = 36$ zu $M/e = 35$ in Abhängigkeit vom Kammerdruck.

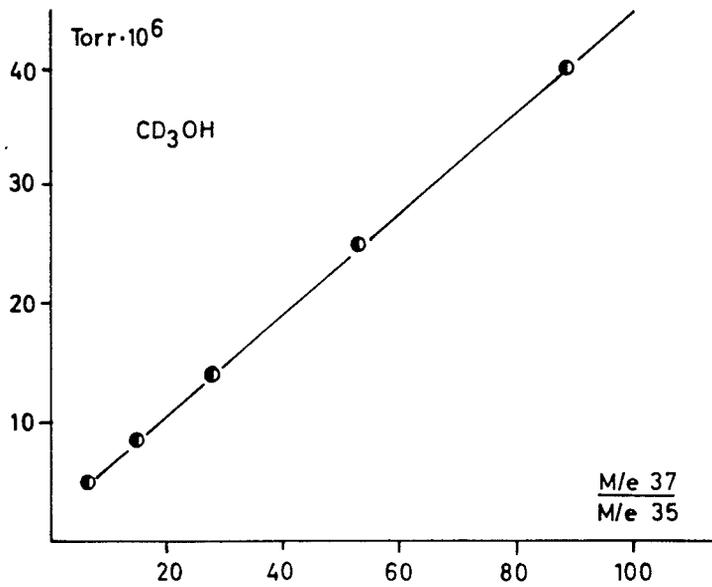


Abb. 35 Das Verhältnis der Intensitäten der Ionen $M/e = 37$ zu $M/e = 35$ in Abhängigkeit vom Kammerdruck.

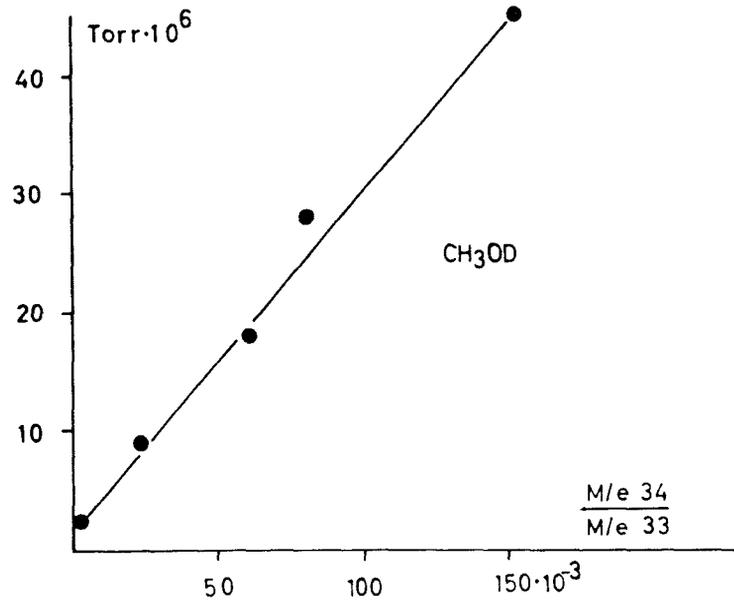


Abb. 36 Das Verhältnis der Intensitäten der Ionen $M/e = 34$ zu $M/e = 33$ in Abhängigkeit vom Kammerdruck.

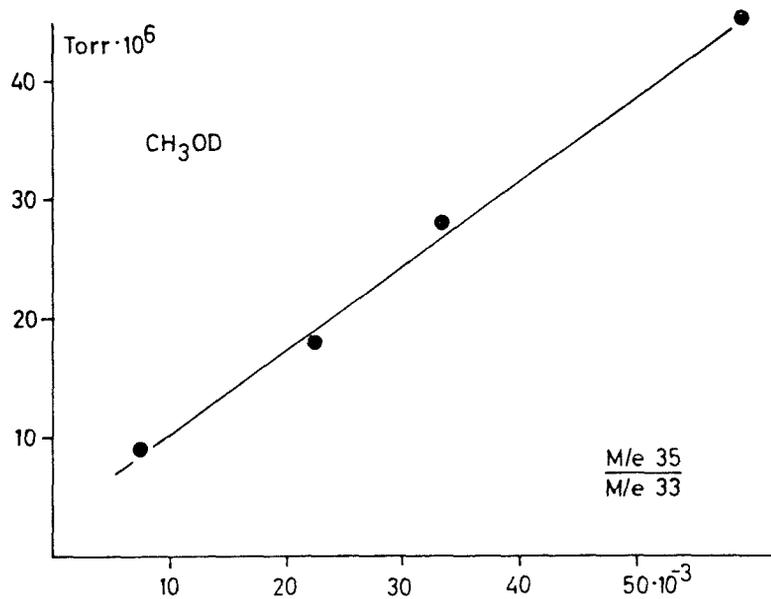


Abb. 37 Das Verhältnis der Intensitäten der Ionen $M/e = 35$ zu $M/e = 33$ in Abhängigkeit vom Kammerdruck.

Tabelle 3 Massenspektren des Isopropanols in Abhängigkeit vom Kammerdruck.

M/e	Druck						
	$2.4 \cdot 10^{-6}$ Torr	$3 \cdot 10^{-6}$ Torr	$4.7 \cdot 10^{-6}$ Torr	$7 \cdot 10^{-6}$ Torr	$13 \cdot 10^{-6}$ Torr	$28 \cdot 10^{-6}$ Torr	$45 \cdot 10^{-6}$ Torr
61	3	5	12	31	87	390	890
60	34	44	81	139	229	485	770
59	130	170	345	555	875	1830	3000
58	5	7	15	30	40		
57	16	20	30	48	70	171	
56	6	7	12	15	10	30	
55	8	10	15	24	40	81	
54	1	1	2	9	10	18	
53	4	5	9	16	30	60	
47	9	11	20	36	65		
46	86	107	230	300	640	1800	
45	3450	4410	8600	11700	22800	50400	
44	210	267	520		1410	3300	
43	633	740	1570	2400	4600	7300	
42	156	183	380	570	1100	2280	
41	261	333	640	920	1800	3750	
40	48	60	110	160	300	660	
39	225	282	550	850	1650	3090	
38	69	90	170	270	510	960	
37	45	57	100	180	330	660	
32	36	45	65	70	30	90	

Fortsetzung von Tabelle 3

I./e	2.4 · 10 ⁻⁶		3 · 10 ⁻⁶		4.7 · 10 ⁻⁶		7 · 10 ⁻⁶		13 · 10 ⁻⁶		28 · 10 ⁻⁶		45 · 10 ⁻⁶	
	Torr		Torr		Torr		Torr		Torr		Torr		Torr	
31	139	255	430	680	1350	2900	4680							
30	27	30	50	100	150	330								
29	345	450	850	1320	2520	4860								
28	162	210	300	300	330	690	1050							
27	456	581	1100	1640	3210	6480								
26	75	90	170	260	480	870								
25	12	15	20		90	150								
19	267	345	630	900	1870	4050	6900							
18	66	72	65	70	130	240								
17	18	27	25	40	60	120								
16	18	24	35	60	110	270								
15	255	339	630	970	1870	3360	5010							
14	75	96	180	280	500	900								
13	15	15	30	60	90	150								
1	25	33	60	94	167	282	381							

V. Versuche mit C-14 markiertem Isopropanol

1. Bestimmung des Isopropanolanteils der bei der γ -Radiolyse von Isopropanol-Benzol-Mischungen entstehenden "Polymeren".

Da der "Polymeren"anteil des Benzols bei Zugabe von Isopropanol von $G = 0.8$ auf nahezu $G = 3$ (Isopropanol-Benzol (1:1) ansteigt, Isopropanol selbst jedoch keine "Polymeren" bildet, mußte geklärt werden, ob Anteile des Kohlenstoffgerüsts des Isopropanols mit in diese "Polymeren" eingebaut werden. Die Analyse ergab einen Sauerstoffwert von 7 %, d.h. daß in den "Polymeren" pro Benzoleinheit eine Isopropanoleinheit eingebaut wird. Indessen bildet Chlorbenzol auch ohne Isopropanol-zusatz sauerstoffhaltige "Polymeren"⁴²⁾, da sie autoxydabel sind. Es war daher nicht sicher, ob auch hier der Sauerstoffgehalt einen Einbau von Isopropanol-anteilen nur vortäuschte.

Mit Hilfe von C-14 markiertem Isopropanol kann diese Frage gelöst werden:

Die spezifische Aktivität des Isopropanols-C-14 betrug $9.5 \cdot 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{mg}$. Die spezifische Aktivität der "Polymeren" wurde in fünf Versuchen bestimmt.

Sie betrug:

Versuch 1.	$5.6 \cdot 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{mg}$
2.	$3.7 \cdot 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{mg}$
3.	$3.8 \cdot 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{mg}$
4.	$5.1 \cdot 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{mg}$
5.	$4.8 \cdot 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{mg}$
gemittelt:	$4.6 \cdot 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{mg}$

Daraus folgt, daß etwa ein Isopropanolmolekül pro Benzol-einheit in den "Polymeren" mit eingebaut sein muß. Die Struktur ist noch unklar.

2. Aceton-C-14- und Pinakonbildung bei der UV-Bestrahlung von Aceton-Isopropanol-C-14-Mischungen.

Bestrahlt man Isopropanol-Aceton-Mischungen mit UV-Licht, so entsteht Pinakon⁴³⁾. Die Disproportionierung der intermediär auftretenden 2-Hydroxypropyl-(2)-Radikale ist dabei nicht nachweisbar, weil wieder die Ausgangsprodukte, Aceton und Isopropanol, entstehen. Hinweise für eine Disproportionierung dieser Radikale ergaben sich aus den Versuchen von Ciamician und Silber⁴³⁾, Yang und Yang⁴⁴⁾, Shima und Tsutsumi⁴⁵⁾, Barker⁴⁶⁾ und Kuçera⁴⁷⁾.

Direkt nachweisen kann man die Disproportionierung neben der Dimerisierung der 2-Hydroxypropyl-(2)-Radikale, indem man die eine Komponente der Mischung radioaktiv markiert - in diesen Versuchen das Isopropanol.

Pinakon wurde nach der Bestrahlung gaschromatographisch nachgewiesen, die gebildete Acetonmenge (als Dinitrophenylhydrazon gefällt) mittels der Verdünnungsanalyse bestimmt.

Versuch 1.: Mischung: 58 % Isopropanol-C-14, 42% Aceton
Spezifische Aktivität des Isopropanols:
 $57 \cdot 10^{-2} \mu\text{Ci/mMol}$

Spezifische Aktivität des Dinitrophenylhydrazons:
 $2 \cdot 10^{-2} \mu\text{Ci/mMol}$

Pinakon: 0,4 %.

Versuch 2.: Mischung: 59 % Isopropanol-C-14, 41 % Aceton
Spezifische Aktivität des Isopropanols:
 $57 \cdot 10^{-2} \mu\text{Ci/mMol}$

Spezifische Aktivität des Dinitrophenyl-
hydrazons:
 $1.8 \cdot 10^{-2} \mu\text{Ci/mMol}$

Pinakon: 0,4 %.

Daraus folgt:

Versuch 1. 2.5 % Aceton, 0.4 % Pinakon

Versuch 2. 1.8 % Aceton, 0.4 % Pinakon

Im Versuch 2. war ein relativ hoher Aceton-Blindwert von 0.4 % abzuziehen, im Versuch 1. das aktive Restaceton aus dem Ausgangsmaterial zu vernachlässigen.

Die Genauigkeit der Messungen beträgt schätzungsweise $\pm 25 \%$.

Aus diesen Versuchen kann geschlossen werden, daß die 2-Hydroxy-propyl-(2)-Radikale 4-6 mal schneller disproportionieren als dimerisieren. Bei der Co-60- γ -Radiolyse von Isopropanol findet sich ein Verhältnis Aceton zu Pinakon von ca. 7 : 1. Dieses Ergebnis stimmt gut mit dem bei der UV-Bestrahlung gefundenen überein, zumal man annehmen muß, daß ein Teil des Acetons bei der Radiolyse molekular gebildet wird.

E. Diskussion =====

I. Die Strahlenchemie des Isopropanols

1) Vorliegendes Schrifttum - Eine Zusammenstellung der Produkte und ihrer G-Werte

Die Co-60- γ -Radiolyse des Isopropanols ist noch wenig untersucht. Quantitative Angaben über die gebildeten Gase finden sich bei Sweeney²⁾, daneben wurden Methylisopropyläther, Diisopropyläther, Hexan, Acetaldehyd, Propionaldehyd und Aceton gefunden, jedoch nicht quantitativ bestimmt. Die von Johnsen und Becker⁴⁾, Adams, Baxendale und Sedgwick³⁾, Burr und Strong⁵⁾, S. Cohen et al.⁶⁾ und Peters⁷⁾ gefundenen G-Werte sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

McDonnell und Newton¹⁾ bestrahlen das Isopropanol mit 28 MeV, Sweeney²⁾ mit 35 MeV Heliumionen. Diese Werte sind wegen des höheren LET der Strahlung nur annähernd mit den bei Co-60- γ -Bestrahlung erhaltenen vergleichbar. Sie sind in Tab. 4 in einer eigenen Rubrik aufgeführt.

In der vorliegenden Arbeit wurden die flüssigen Hauptprodukte, Aceton, Acetaldehyd, Pinakon und Butandiol-(2,3), bestimmt (s. Tab. 4, letzte Spalte). Materialbilanzen und manche theoretischen Überlegungen stützen sich auf die von G. Lang⁸⁾ gemessenen Wasserstoff- und Methan-G-Werte.

Die von den verschiedenen Autoren gefundenen G-Werte differieren. Die Ursache dieser Unterschiede mag in den verwendeten Analysemethoden, der Reinheit des Ausgangsmaterials (geringe pH-Unterschiede können die G-Werte beeinflussen) oder an der Dosimetrie liegen.

Tabelle 4 Radiolyse von Isopropanol. G-Werte der Produkte.

Produkte	He - Ionen		Co - 60 - γ							Diese Arbeit
	28 MeV	35 MeV	2)	3)	4)	5)	6)	7)	8)	
Wasserstoff	2.17	3.48	3.08	4.91	3.74	3.0				3.1
Methan	1.14	1.35	1.68	1.45	1.54	1.8				1.62
Äthan	0.17	0.16	0,08							
Äthylen	0.02	0.02	-							
Acetylen	0.02	0.02	-							
Propan	0.09	0.10	0.11							
Propen	0.27	0.37	0.25							
C ₂ - C ₃					0.51					
Isobutan	0.04	0.05	0.03							
Isobuten	0.01	0.01	-							
Kohlenmonoxyd	0.08	0.04	0.03		0.19					
Acetaldehyd	0.94				0.3					0.88
Aceton	2.02				1.47		1.8	3.5		3.0
Pinakon	0.39									0.41
Butandiol										0.21
Glykol ges.	0.40				0.2					0.62
Wasser	0.89				Spuren					
Isopropyläther					0.1					
andere Äther					0.15					

2) "Molekulare" und "radikalische" Ausbeuten. - Freie Radikalausbeute

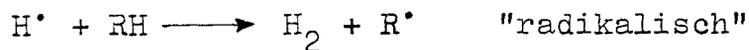
Bei der Berechnung der "molekularen" und "radikalischen" Ausbeuten erhält man keine einheitlichen Ergebnisse, sondern die Werte schwanken von Radikalfänger zu Radikalfänger. Die Verwendung von Radikalfängern ähnlicher Struktur (Benzol, Naphthalin) führt zu gleichen Werten.

Auch die freie Radikalausbeute zeigt eine Abhängigkeit vom jeweils eingesetzten Radikalfänger. So wurden mit verschiedenen Chinonen⁴⁸⁾ mit Tetranitromethan⁴⁹⁾ und mit Eisen(III)chlorid³⁾ Werte von $G(R) = 5-6$, $G(R) = 6.8$ bzw. $G(R) = 6.7$ gefunden.

3. Bildung der Produkte

a) Die Wasserstoffbildung

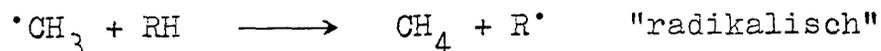
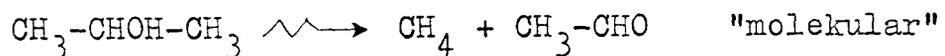
Der Wasserstoff wird in einer "molekularen" und in einer "radikalischen" Reaktion gebildet:



Mit Naphthalin als Radikalfänger findet man eine "molekulare" Wasserstoffausbeute von $G(\text{H}_2)_{\text{mol}} = 1.6$ und eine "radikalische" Ausbeute von $G(\text{H}_2)_{\text{rad}} = 1.5$. Verwendet man dagegen Chinon als Radikalfänger, so betragen die Werte $G(\text{H}_2)_{\text{mol}} = 2.25$ bzw. $G(\text{H}_2)_{\text{rad}} = 0.85^8$.

b) Die Methanbildung

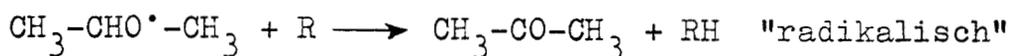
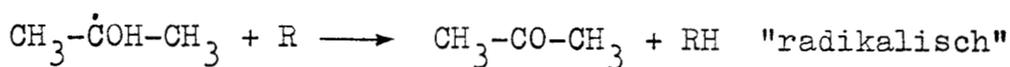
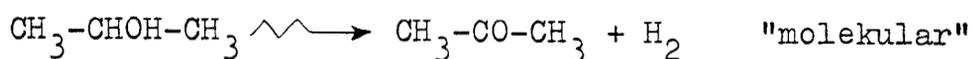
Das Methan entsteht ebenfalls in einer "molekularen" und einer "radikalischen" Reaktion:



Durch Chinon wird die Methanausbeute herabgesetzt. Aus den Messwerten wurde eine "molekulare" Ausbeute von $G(\text{CH}_4)_{\text{mol}} = 0.37$, eine "radikalische" Ausbeute von $G(\text{CH}_4)_{\text{rad}} = 1.25$ berechnet⁸⁾.

c) Die Acetonbildung

Auch das Aceton bildet sich in einer "molekularen" und einer "radikalischen" Reaktion:

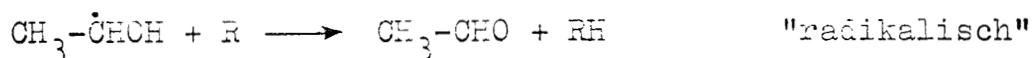
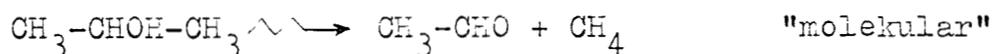


Die Radikalabfangversuche mit Naphthalin und Benzol (letzteres allerdings sehr viel höhere Konzentrationen als 2 % eingesetzt) ergeben für Aceton eine "molekulare" Ausbeute von $G(\text{Aceton})_{\text{mol}} = 1.15$. Aus den Messungen mit Triphenylmethan erhält man einen Wert von 1.85, aus denen mit Thiophenoleinen Wert von 0.95 und mit Benzylalkohol einen solchen von 1.77.

Als entsprechende Werte für die "radikalische" Ausbeute werden $G(\text{Aceton})_{\text{rad}} = 1.85$ bzw. 1.15, 2.05 und 1.23 gefunden.

d) Die Acetaldehydbildung

In ähnlicher Weise verläuft die Acetaldehydbildung. Auch hier können "molekulare" und radikalische Anteile unterschieden werden:

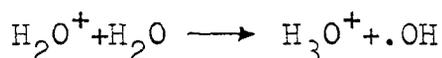
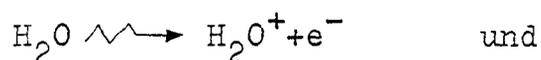


Aus der Acetaldehydabnahme bei Naphthalinzusatz kann eine "molekulare" Acetaldehydausbeute von $G(\text{Acetaldehyd})_{\text{mol}} = 0.5 - 0.6$ abgeschätzt werden.

Ein Teil des gebildeten Acetaldehyds liegt als Acetaldehyddiisopropylacetal vor. Ein G-Wert kann für dieses Produkt nicht angegeben werden, da die Ausbeute von Versuch zu Versuch schwankt. Die Summe dieser beiden Komponenten bleibt jedoch konstant.

Die primären Alkohole Methanol und Äthanol bilden mit Acetaldehyd leicht Acetale, wohingegen beim Isopropanol selbst nach mehrstündigem Stehen kein Acetal gefunden wird. Es muß also durch eine strahlenchemische Reaktion entstanden sein. Die rückläufige Reaktion, die Acetalspaltung, wurde in der Strahlenchemie des Wassers schon beobachtet und folgendermaßen gedeutet⁵⁰⁾:

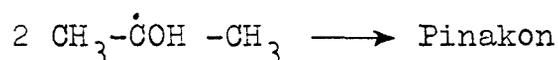
In den "spurs" herrscht infolge der Reaktionen



eine hohe Protonenkonzentration. Da die Acetalspaltung säure-katalysiert ist, wird angenommen, daß in diesen Bereichen das Acetal gespalten wird. Überträgt man diese Vorstellungen auf unseren Fall, so sieht man, daß die Acetalbildung (ebenfalls säure-katalysiert) in gleicher Weise in den "spurs" auftreten könnte. Die variierenden Ausbeuten sind damit jedoch noch nicht erklärt.

e) Die Pinakonbildung

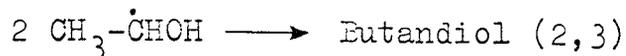
Die Pinakonbildung scheint eine rein radikalische Reaktion zu sein:



Durch Radikalfänger wird die Pinakonbildung im Rahmen der Meßgenauigkeit vollständig unterdrückt.

f) Die Butandiol(2,3)bildung

Die Butandiolbildung verläuft ebenfalls rein radikalisch:



Auch hier entsteht bei Zusatz von Radikalfängern kein Butandiol.

Neben dem Butandiol mag auch noch aus der Dimerisierung der 2-Hydroxy-propyl-(2)-Radikale und der 2-Hydroxy-äthyl-(1)-Radikale 2-Methylbutandiol(2,3) entstehen. Diese Verbindung ist vielleicht im Gaschromatogramm unter einem der beiden Glykole verborgen.

4. Reaktionen der Radikale

Aus den Produkten und aus den Änderungen der Ausbeuten bei Zusatz von Radikalfängern kann auf folgende intermediär auftretende Radikale geschlossen werden:

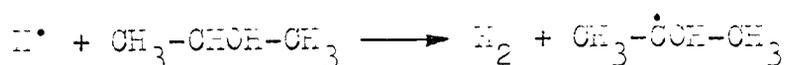
- a) Das Wasserstoffradikal (H^\bullet)
- b) Das Methylradikal ($\bullet\text{CH}_3$)
- c) Das 2-Hydroxy-propyl-(2)-Radikal ($\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{OH}-\text{CH}_3$)
- d) Das Isopropoxyradikal ($\text{CH}_3-\text{CHO}^\bullet-\text{CH}_3$)
- e) Das 1-Hydroxy-äthyl-(1)-Radikal ($\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{HOH}$)

Aus den Radikalabfangversuchen mit Protonen und Benzophenon folgt eine weitere wichtige Spezies:

- f) Das solvatisierte Elektron.

- a) Das Wasserstoffradikal:

Das Wasserstoffradikal kann durch seine Reaktionen mit Radikalfängern (Addition an Doppelbindungen) nachgewiesen werden. Mit dem Isopropanol reagiert es unter Wasserstoffabstraktion:

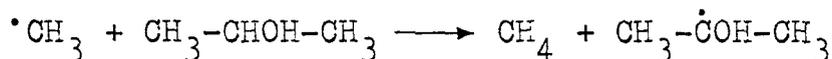


Eine Dimerisierung zweier Wasserstoffradikale ist unwahrscheinlich, weil das Wasserstoffradikal mit dem Isopropanol abreagiert, bevor es dimerisiert. Die Aktivierungsenergie für die Reaktion des Wasserstoffradikals mit dem Isopropanol wird sehr viel weniger als 7.3 kcal/Mol betragen, eine Aktivierungsenergie, die für die Reaktion des Methylradikals mit dem Isopropanol gemessen wurde⁵¹⁾.

b) Das Methylradikal

Das Auftreten von Methylradikalen kann durch Radikalfängerreaktionen nachgewiesen werden. Auch die Bildung von Äthan²⁾ und Äthern^{2), 4)} kann als Hinweis dienen.

Das Methylradikal reagiert mit dem Isopropanol unter Wasserstoffabstraktion:



Die Aktivierungsenergie für diese Reaktion beträgt 7.3 kcal/Mol⁵¹⁾.

Die mittlere Lebenszeit der Methylradikale ist größer als die der Wasserstoffradikale. Auch ist die Diffusionsgeschwindigkeit geringer. Daher können die Methylradikale auch im Gegensatz zu den Wasserstoffradikalen mit sich selbst und mit anderen Radikalen reagieren. So bildet sich z.B. Äthan mit einem G-Wert von 0.08 (ca 5% der Methan- ausbeute)²⁾.

Reaktionen wie:



und



sind ebenfalls in Betracht zu ziehen. Sie werden in dieser Arbeit nicht berücksichtigt.

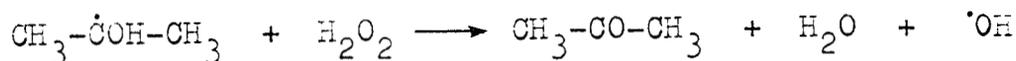
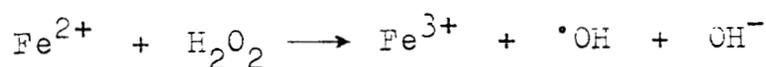
c) Das 2-Hydroxy-propyl-(2)-Radikal

Durch einen Radikalangriff auf das Isopropanol bildet sich das 2-Hydroxy-propyl-(2)-Radikal. Wegen der geringeren Bindungsenergie wird in erster Linie das Wasserstoffatom am C-2 angegriffen.

Die Bindungsenergie einer C-H-Bindung wird herabgesetzt, wenn sich am gleichen Kohlenstoffatom noch eine Hydroxylgruppe befindet⁵²⁾. Die Hyperkonjugation der Methylgruppen wirkt in der gleichen Richtung. So ist die C-H-Bindungsenergie am C-2 des Isopropanols kleiner als 80 kcal/mol⁵³⁾. Die Bindungsenergien der C-H-Bindungen an den Methylgruppen werden nicht sehr von den mittleren Bindungsenergien abweichen, die von Pitzer⁵⁴⁾ für das Methan berechnet wurden; sie betragen 98.5 kcal/Mol. Die mittlere O-H-Bindungsenergie wird mit 110 kcal/Mol angegeben⁵⁴⁾.

Beispiele für diese Reaktion:

Die durch $\cdot\text{OH}$ - Radikale in wässriger $\text{Fe(II)} - \text{H}_2\text{O}_2$ Lösung ausgelöste Oxydation des Isopropanols führt in einer Kettenreaktion über das 2-Hydroxy-propyl-(2)-Radikal zu Aceton⁵⁵⁾.



Die intermediär auftretenden 2-Hydroxy-propyl-(2)-Radikale können bei tiefer Temperatur im eingefrorenen Zustand stabilisiert und mit ESR nachgewiesen werden. Belichtet man eine feste Lösung von H_2O_2 in Isopropanol bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs, so greifen die durch die Spaltung des H_2O_2 entstandenen Hydroxylradikale das Isopropanol nach obiger Gleichung an.

Das ESR-Spektrum ist ein symmetrisches 7-Linien-Spektrum, das dem 2-Hydroxy-propyl-(2)-Radikal zugeordnet werden kann⁵⁶⁾.

Bei verschiedenen Reaktionen bildet sich intermediär das 2-Hydroxy-propyl-(2)-Radikal, so z.B. bei der Spaltung von Pinakon mit Mn-(III)-Phosphat. Diese Reaktion läuft im Gegensatz zu anderen Glycolspaltungen^{57), 58)} über Radikale ab⁵⁹⁾. Als Endprodukt entsteht Aceton; intermediär jedoch tritt das 2-Hydroxy-propyl-(2)-Radikal auf, das die Acrylnitrilpolymerisation initiieren kann.

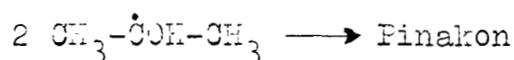
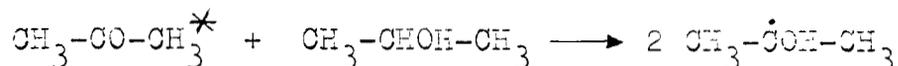
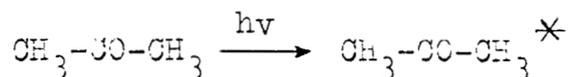
Bei der Co-60- γ -Radiolyse des Isopropanols wurde das 2-Hydroxy-propyl-(2)-Radikal mit Hilfe der ESR-Spektroskopie nachgewiesen. Bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs bestrahltes Isopropanol zeigt ein symmetrisches 7-Linien-Spektrum^{60), 61)}. Ein Vergleich mit dem Spektrum, das man bei der Reaktion des Isopropanols mit Hydroxylradikalen erhält, zeigt, daß die auftretenden Radikale identisch sind.

Das 2-Hydroxy-propyl-(2)-Radikal kann

- α) dimerisieren
- β) disproportionieren.

α) Bei der Dimerisierung entsteht Pinakon. Diese Reaktion ist seit Ciamician und Silber⁴³⁾ bekannt. Bestrahlt man Aceton in Isopropanol mit UV-Licht, so entsteht inter-

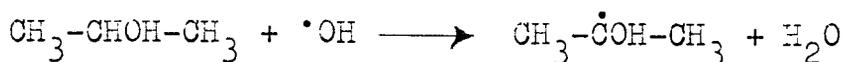
mediär das 2-Hydroxy-propyl-(2)-Radikal. Als Reaktionsprodukt findet sich Pinakon:



(β) Disproportionieren die 2-Hydroxy-propyl-(2)-Radikale, so entsteht Isopropanol und Aceton.

Hinweise für diese Reaktion erhält man aus folgenden Versuchen:

- 1) Wird Aceton in Gegenwart von Methanol oder Ethanol mit UV-Licht bestrahlt, so bildet sich u.a. auch Isopropanol⁴³⁾.
- 2) Beim Bestrahlen von Aceton in Cyclohexan mit UV-Licht entsteht 53 % Isopropanol, 15 % Pinakon, 8 % Acetylaceton und 12 % Cyclohexyldimethylcarbinol⁴⁴⁾. Bestrahlungen von Aceton in Methylcyclohexan zeigen ähnliche Ergebnisse⁴⁵⁾.
- 3) Auch bei der Bestrahlung von Aceton mit Co-60- γ -strahlen wird Isopropanol gefunden⁴⁶⁾, ⁴⁷⁾, das gleichfalls nur aus einer Disproportionierung entstanden sein kann.
- 4) Bestrahlt man eine Lösung von Isopropanol in Wasser mit Co-60- γ -Strahlen, so entsteht Aceton⁶²⁾. Jedoch könnte die Acetonbildung nicht nur aus einer Disproportionierung der 2-Hydroxy-propyl-(2)-Radikale, sondern auch aus einer Reaktion mit dem "molekular" gebildeten H_2O_2 stammen nach:



- 5) In der vorliegenden Arbeit konnte die Disproportionierung der 2-Hydroxy-propyl-(2)-Radikale durch UV-Bestrahlung einer Mischung von Aceton und C-14 markiertem Isopropanol bewiesen werden. Aus der Disproportionierung der markierten 2-Hydroxy-propyl-(2)-Radikale entsteht markiertes Aceton. Die 2-Hydroxy-propyl-(2)-Radikale disproportionieren 4-6 mal rascher als sie dimerisieren (s.Kap.D, V, 2).

d) Das Isopropoxyradikal.

Neben dem 2-Hydroxy-propyl-(2)-Radikal kann auch das Isopropoxyradikal entstehen (s. Primärprozesse). Ein Hinweis für das Auftreten dieses Radikals findet sich in der Bildung von Methylisopropyläther²⁾, dessen Entstehen durch die Reaktion eines Isopropoxyradikals mit einem Methylradikal erklärt werden kann.

Über die Reaktionsweise des Isopropoxyradikals ist wenig bekannt (Zusammenstellung bei Gray und Williams⁶³⁾). Man kann sie aber wohl mit der des Methoxyradikals ($\text{CH}_3\text{-O}^\bullet$) vergleichen. Nach den Arbeiten von Wijnen⁶⁴⁾, ⁶⁵⁾ beträgt die Aktivierungsenergie der Wasserstoffabstraktion von Methylacetat durch die Methoxyradikale 4.5 kcal/Mol, diejenige für Wasserstoffabstraktion durch Methylradikale

11 kcal/Mol. Eine ähnliche Reaktionsfreudigkeit ist wohl auch dem Isopropoxyradikal zuzuschreiben. Die Reaktion der Isopropoxyradikale mit dem Isopropanol ($-\Delta H = 12$ kcal nach ⁶³) wird einer noch geringeren Aktivierungsenergie bedürfen, da für die Reaktion der Methylradikale mit dem Isopropanol eine solche von 7.3 kcal/Mol gemessen wurde⁵¹). Die Methoxyradikale zeichnen sich durch ein ungewöhnlich großes Disproportionierungsbestreben aus. So reagieren Methylradikale mit dem Methoxyradikal 1.4 mal rascher zu Formaldehyd und Methan als zu Dimethyläther⁶⁴), ⁶⁵). Ähnlich mag sich auch das Isopropoxyradikal verhalten.

e) Das 1-Hydroxy-äthyl-(1)-Radikal

Auf sein Auftreten kann aus der Bildung von Butandiol-(2,3) und der Unterdrückung dieser Reaktion durch Radikalfänger geschlossen werden.

Das 1-Hydroxy-äthyl-(1)-Radikal kann

- α) dimerisieren
- β) disproportionieren
- γ) dehydriert werden.

α) Bei der Dimerisierung dieser Radikale bildet sich Butandiol-(2,3). Diese Reaktion ist aus der Strahlenchemie des Äthanol bekannt⁶⁶), ⁶⁷).

β) Eine Disproportionierung ist weniger wahrscheinlich. Aus der Äthanolausbeute bei der Co-60-γ-Radiolyse des Isopropanols kann als obere Grenze für diese Reaktion ein G-Wert von 0.1 abgeschätzt werden.

γ) Ein Teil des Acetaldehyds bildet sich nach einem radikalischen Mechanismus. Wenn er aus dem 1-Hydroxy-äthyl-(1)-Radikal entsteht, so muß dieses Radikal dehydriert werden. Folgende Reaktion wäre denkbar:



f) Das solvatisierte Elektron

Das Auftreten des solvatisierten Elektrons in der Strahlenchemie wurde zum ersten Mal 1953 von Weiss⁶⁸⁾ vermutet. 1958 konnte es von Hayon und Weiss⁶⁹⁾ durch seine spezifische Reaktion mit der Chloressigsäure nachgewiesen werden. Das solvatisierte Elektron reagiert mit Protonen zu Wasserstoffradikalen. Von diesen unterscheidet es sich dadurch, daß es mit der Chloressigsäure zu dem $\cdot\text{CH}_2\text{-COOH}$ Radikal und Chloridion, das Wasserstoffradikal jedoch zu dem ClCH-COOH -Radikal und Wasserstoff reagiert. Bei konstanter Chloressigsäurekonzentration nimmt mit steigendem pH die Chloridionenausbeute zu, da mit abnehmender Protonenkonzentration die solvatisierten Elektronen nicht mehr durch die Protonen, sondern von der Chloressigsäure abgefangen werden. Im gleichen Maße wie die Chloridionenausbeute steigt, sinkt die Wasserstoffausbeute.

Boag und Hart⁷⁰⁾ konnten die solvatisierten Elektronen mit der Methode der Puls-Radiolyse nachweisen. Sie fanden für das solvatisierte Elektron in neutralem Wasser ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 700 \text{ m}\mu$.

Die Möglichkeit, diese Spezies in alkalischem Eis bei tiefen Temperaturen zu stabilisieren, wurde 1962 gleichzeitig von Schulte-Frohlinde und Eiben⁷¹⁾ und Jortner und Sharf⁷²⁾ gefunden. Durch die geringe Protonenkonzentration wird die Reaktion $e^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}\cdot$ verhindert und

die Elektronen in bestimmten, vorgebildeten "Löchern" eingefangen. Das Absorptionsmaximum der solvatisierten Elektronen liegt in alkalischem Eis bei 580 m μ . Es wird beim Übergang von alkalischem Eis zu Alkoholaten verschoben, ist jedoch von der Art des Kations unabhängig. Die ESR-Spektren des alkalischen Eises wurden von Schulte-Frohlinde und Eiben⁷³⁾ und Ersov et al.⁷⁴⁾ gemessen und gedeutet.

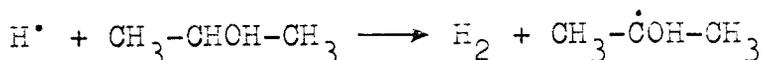
Daß dieser neuen Spezies wirklich eine negative Ladung zuzuordnen ist, konnte von Collinson et al.⁷⁵⁾ und Czapski und Schwarz⁷⁶⁾ durch den kinetischen Salzeffekt nachgewiesen werden.

Kinetische Untersuchungen mit Hilfe der Puls-Radiolyse wurden u.a. von Dorfman⁷⁷⁾, Hart⁷⁸⁾ und Gordon et al.⁷⁹⁾,⁸⁰⁾ durchgeführt.

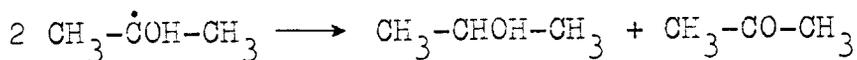
In Isopropanol kann das solvatisierte Elektron durch das Ansteigen des G(H₂)- und G(Aceton)-wertes in saurem Medium nachgewiesen werden. Durch die Reaktionen:



und



gefolgt von

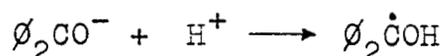
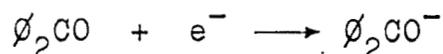


steigt sowohl die Wasserstoff- als auch die Acetonausbeute.

Das thermalisierte Isopropanolradikalkation stabilisiert sich durch Protonenabspaltung zum Isopropoxyradikal oder geht durch eine Wasserstoffabstraktionsreaktion in das

2-Hydroxy-propyl-(2)-Radikal über (s. Kap. Primärprozesse).

Gleich dem Proton fängt auch das Benzophenon solvatisierte Elektronen ein. Es bildet sich das resonanzstabilisierte Ketyl. Dieses übernimmt aus der Lösung ein Proton und bildet das Diphenylhydroxymethylradikal:



Auf diesem Wege entsteht das gleiche Produkt wie beim Wasserstoffradikalabfang.

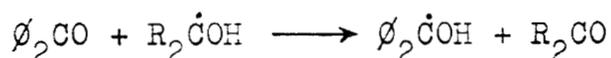
5. Radikalabfangreaktionen

Schon geringe Zusätze an Benzol (10^{-3} Mol/l) setzen die G-Werte der strahlenchemischen Zersetzung des n-Hexans um 10-20 % herab, da dissoziierende Zustände des Hexans über das stabilere Benzol desaktiviert werden⁸¹⁾. Da die Methanbildung bei der Co-60- γ -Radiolyse des Isopropanols durch Benzolzusatz nicht beeinflusst wird, tritt hier keine Desaktivierung dissoziierender Zustände ein. Benzol wirkt nur als Radikalfänger. Mit Wasserstoffradikalen reagiert es zu Cyclohexadienylradikalen⁸²⁾, die im Reaktionsverlauf dimerisieren oder durch weitere Anlagerungen polymerisieren können. In reinem Benzol entstehen bei der Co-60- γ -Radiolyse Polymere mit einem G-Wert von 0.8. Setzt man dem Benzol Isopropanol zu, so steigt die polymerenausbeute und nimmt bei gleichen Teilen Isopropanol - Benzol ein Maximum an ($G(\text{Polymere}) = 2,9$), doch ist die Struktur dieser Polymere eine andere, da Isopropanolanteile mit eingebaut werden, wie durch Versuche mit C-14 markiertem Isopropanol gezeigt werden konnte. Der Reaktionsverlauf ist nicht aufgeklärt.

Methylradikale lagern sich im Gegensatz zu den Trifluormethylradikalen nicht an den Benzolring an⁸³⁾. Die Vorläufer des Acetaldehyds reagieren in undurchsichtiger Weise mit dem Benzol oder seinen Reaktionsprodukten. Die Acetaldehydausbeute durchläuft ein Maximum bei einer Mischung aus 80 % Isopropanol und 20 % Benzol.

Naphthalin ist ein weit besserer Radikalfänger als Benzol und daher schon in sehr viel kleineren Konzentrationen wirksam. Im ganzen unterscheidet sich das Naphthalin nur wenig vom Benzol, außer in seinem Verhalten gegenüber dem Vorläufer des Acetaldehyds; ein Maximum tritt hier nicht auf. Die Acetaldehydausbeute nimmt bei Naphthalinzusatz ab.

Ganz anders reagieren die Benzophenone. Da sie ein mesomeriestabilisiertes Hydroxymethylradikal bilden können, dehydrieren sie die 2-Hydroxy-propyl-(2)- und 2-Hydroxy-äthyl-(1)-Radikale:

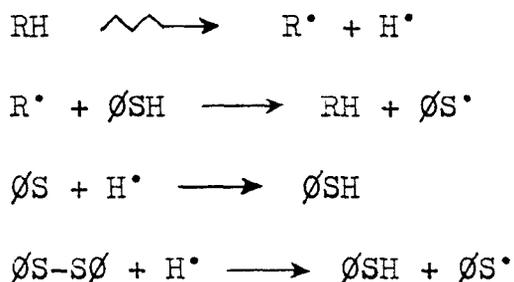


Durch diesen Prozess steigt bei Zusatz von Benzophenon die Aceton- und die Acetaldehydausbeute, während die Pinakon- und Butandiolausbeute abnimmt.

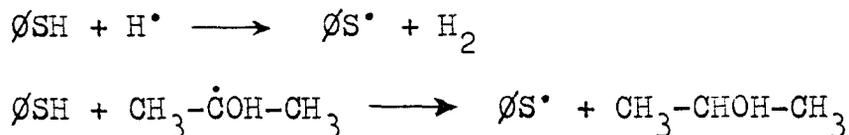
Wasserstoffradikale addieren entweder an die Ketogruppe oder an den Benzolring, so daß die Wasserstoffausbeute mit steigender Benzophenonkonzentration sinkt. Methylradikale reagieren dagegen kaum mit den Benzophenonen. Die aus den eben erwähnten Reaktionen entstehenden Diphenylhydroxymethylradikale dimerisieren zu Benzpinakon. Über den Mechanismus s. Anhang.

Die Thiophenole bilden mit ihren Disulphiden reversible Systeme, da die Thiophenole und die Disulphide leicht dehydriert bzw. hydriert werden. Schwefelhaltige Verbindungen schützen die Zelle im Organismus vor Strahlenschäden. Auch

hier wird die Fähigkeit dieser Verbindungen, langlebige inerte Radikale zu bilden, die Ursache für diesen Schutzeffekt sein. S. Cohen et al.⁶⁾, 84) haben im Isopropanol-Benzophenonsystem die Redox-Reaktionen genauer untersucht, und man kann daraus folgende allgemeinere Formulierung gewinnen:



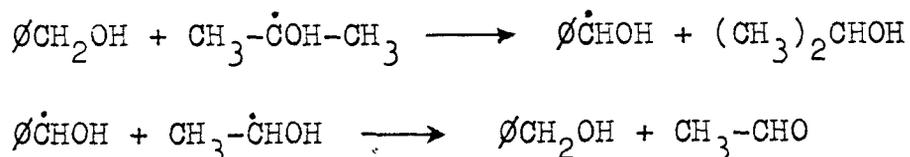
Bei der Radiolyse des Isopropanols wirkt das Thiophenol wahrscheinlich als Wasserstoffdonator:



Durch beide Reaktionen wird die Acetonausbeute herabgesetzt.

Die Reaktionsweise des Benzylalkohols ist nicht ganz durchsichtig. Während mit steigendem Benzylalkoholzusatz die Acetonbildung abnimmt, steigt die Acetaldehydbildung.

Denkbar wäre folgender Verlauf:



Über den Verlauf der Radikalabfangreaktionen von Triphenylmethan kann mangels der dazugehörigen Wasserstoffwerte wenig gesagt werden. Die Wasserstoffradikale mögen sowohl mit dem Wasserstoff am aliphatischen Kohlenstoff unter Wasserstoff-

bildung als auch mit den Benzolkernen unter Anlagerung abreagieren. Die Versuche mit Thiophenol, Benzylalkohol und Triphenylmethan sollten nur weitere Abfangreaktionen zeigen. Für die Fragen der Energieleitung genügen die der Benzophenone, des Benzols und des Naphthalins.

6. Materialbilanzen bei der Zersetzung von reinem Isopropanol

a) Redoxbilanz

Für das reine Isopropanol kann eine Materialbilanz aufgestellt werden, weil die G-Werte aller Hauptprodukte gemessen worden sind. Die G-Werte der Nebenprodukte sind um eine Größenordnung kleiner. Dem Aceton, Acetaldehyd, Pinakon und Butandiol als "oxydierten" Produkten stehen als "reduzierte" Produkte der Wasserstoff und das Methan gegenüber. Die Summe der G-Werte der einen Gruppe sollte der der zweiten entsprechen.

Tabelle 5 Redoxbilanz

<u>"Oxydierte" Produkte</u>		<u>"Reduzierte" Produkte</u>	
G(Aceton)	= 3.00	G(Wasserstoff)	= 3.10
G(Acetaldehyd)	= 0.88	G(Methan)	= <u>1.62</u>
G(Pinakon)	= 0.41	Summe	4.72
G(Butandiol)	= <u>0.21</u>		
Summe	4.50		

Diese Werte zeigen eine recht gute Übereinstimmung, die sonst nicht immer erreicht wird (z.B. nach Johnsen und Becker⁴⁾ für das Isopropanol:

$$\begin{aligned} G(\text{Aceton}) + G(\text{Acetaldehyd}) + G(\text{Pinakon}) &= 1.97; \\ G(\text{Wasserstoff}) + G(\text{Methan}) &= 5.27, \text{ oder nach McDonell} \\ \text{und Newton}^1) \text{ Summe der "oxydierten" Produkte} &= 3.4, \\ \text{Summe der "reduzierten" Produkte} &= 4.0 . \end{aligned}$$

b) Berechnung der Radikalausbeuten

Zu einer Berechnung der Radikalausbeuten müssen die durch die verschiedenen Radikalabfangreaktionen erhaltenen "molekularen" und "radikalischen" Ausbeuten herangezogen werden. Wie oben gezeigt, variieren die Werte je nach dem verwendeten Radikalfänger. Der Berechnung der Radikalausbeuten wurden die durch Naphthalinzusatz gefundenen "molekularen" und "radikalischen" Ausbeuten zugrunde gelegt. Dies war bei Wasserstoff und Aceton sowie Acetaldehyd, Pinakon und Butandiol möglich. Da jedoch Naphthalin Methylradikale nicht abfängt, wurde die "molekulare" und "radikalische" Methanausbeute mit Chinon bestimmt.

Aus den folgenden Gleichungen lassen sich die in Tab. 6 zusammengestellten Radikalausbeuten berechnen:

$$\begin{aligned} 1. \quad G(\text{H}_2) &= G(\text{H}_2)_{\text{mol}} + G(\text{H}_2)_{\text{rad}} \\ 3.1 &= 1.6 \quad + \quad 1.5 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2. \quad G(\text{Aceton}) &= G(\text{Aceton})_{\text{mol}} + G(\text{Aceton})_{\text{rad}} \\ 3.0 &= 1.15 \quad + \quad 1.85 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 3. \quad G(\text{Acetaldehyd}) &= G(\text{Acetaldehyd})_{\text{mol}} + G(\text{Acetaldehyd})_{\text{rad}} \\ 0.84 &= 0.5 + 0.38 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 4. \quad G(\text{Methan}) &= G(\text{Methan})_{\text{mol}} + G(\text{Methan})_{\text{rad}} \\ 1.62 &= 0.37 + 1.25 \end{aligned}$$

$$5. \quad G(\text{Pinakon}) = 0.41$$

$$6. \quad G(\text{Butandiol}) = 0.21$$

$$\begin{aligned} 7. \quad G(\text{Wasserstoffradikale}) &= G(\text{Wasserstoff})_{\text{rad}} \\ 1.5 &= 1.5 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 8. \quad G(2\text{-Hydroxy-propyl-(2)-bzw. Isopropoxyradikale}) &= \\ &= 2 G(\text{Pinakon}) + 2 G(\text{Aceton})_{\text{rad}} + 2 G(\text{Acetaldehyd})_{\text{rad}} \\ 4.9 &= 0.82 + 3.7 + 0.38 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 8a. \quad &= 2 G(\text{Wasserstoffradikale}) + G(\text{Methylradikale}) \\ 4.25 &= 3.0 + 1.25 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 9. \quad G(1\text{-Hydroxy-äthyl-(1)-Radikale}) &= G(\text{Methylradikale}) \\ 1.25 &= 1.25 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 9a. \quad &= G(\text{Acetaldehyd})_{\text{rad}} + 2 G(\text{Butandiol}) \\ 0.8 &= 0.38 + 0.42 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 10. \quad G(\text{Methylradikale}) &= G(\text{Methan})_{\text{rad}} \\ 1.25 &= 1.25 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 11. \quad G(\text{Radikale gesamt}) &= 2 G(\text{Acetaon})_{\text{rad}} + G(\text{Acetaldehyd})_{\text{rad}} + \\ &+ 2 G(\text{Pinakon}) + 2 G(\text{Butandiol}) \\ 5.32 &= 3.7 + 0.38 + 0.82 + 0.42 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 12. \quad G(-\text{Isopropanol}) &= G(\text{Aceton} + 2 G(\text{Pinakon}) + \\ &+ G(\text{Acetaldehyd}) + 2 G(\text{Butandiol}) \\ 5.12 &= 3.0 + 0.82 + 0.88 + 0.42 \end{aligned}$$

Tabelle 6

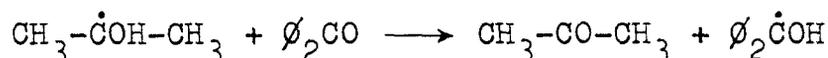
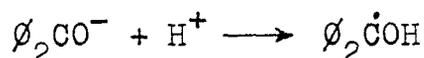
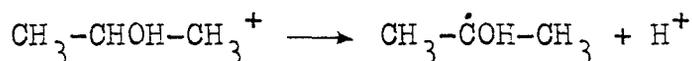
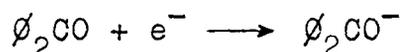
G-Werte der Radikale und Produkte bei der Co-60- γ -Radiolyse von Isopropanol bei 25 °.

Radikale und Produkte	G-Werte
Wasserstoff	3.1
Wasserstoff mol.	1.6
Wasserstoff rad.	1.5
Wasserstoffradikale	1.5
Methan	1.62
Methan mol.	0.37
Methan rad.	1.25
Metylradikale	1.25
Aceton	3.0
Aceton mol.	1.15
Aceton rad.	1.85
2-Hydroxy-propyl-(2)- und Isopropoxy-Radikale	4.25 - 4.9
Acetaldehyd	0.88
Acetaldehyd mol.	0.5
Acetaldehyd rad.	0.38
1-Hydroxy-äthyl-(1)-Radikale	0.8 - 1.25
Pinakon	0.41
Butandiol-(2,3)	0.21
Radikale gesamt	5.3
Isopropanolabnahme	5.1

7. Materialbilanz bei Zusatz von 1 % Benzophenon

a) Acetonbilanz im neutralen Medium

Setzt man dem Isopropanol Benzophenon zu, so sinkt die Wasserstoffausbeute und die Acetonausbeute steigt an. Um zu einer geeigneten Acetonbilanz zu kommen, muß angenommen werden, daß die Benzophenone etwa halb so gut wie Protonen solvatisierte Elektronen einfangen, eine Annahme, die nach den Messungen von Gordon et al.⁸⁰⁾ berechtigt ist. Aus einem abgefangenen solvatisierten Elektron entsteht dann ein Acetonmolekül nach den Reaktionen:



1 % Benzophenon entspricht einer Konzentration von $4.65 \cdot 10^{-1}$ Mol/l (40 mg/5 ml). Durch die korrespondierende Protonenkonzentration wird die Acetonausbeute um 1.2 G-Werte erhöht, d.h. durch die Protonen werden solvatisierte Elektronen mit einem G-Wert von 1.2 abgefangen.

Bei einem Elektroneneinfang durch Benzophenon sollte ebenfalls zusätzliches Aceton mit einem G-Wert von 1.2 entstehen. Die "molekulare" Acetonausbeute wurde mit Benzol und Naphthalin als Radikalfängern zu $G = 1.15$ bestimmt. Nach Messungen von Burr und Strong⁵⁾ wird durch 1 % Benzophenon der $G(\text{H}_2)$ -Wert um 0.5 Einheiten erniedrigt. Um den gleichen Betrag sollte auch die Acetonausbeute sinken.

Aus der Disproportionierung der 2-Hydroxy-propyl-(2)-Radikale entsteht die "radikalische" Acetonausbeute. Da bei der Disproportionierung aus zwei Radikalen eine Acetonmolekel, bei der Dehydrierung dieser Radikale durch Benzophenon jedoch zwei Acetonmoleküle entstehen, muß dieser Betrag mit dem Faktor zwei multipliziert werden. Diesen Überlegungen folgend kann der G-Wert der Acetonbildung berechnet werden. Er wird etwas zu hoch liegen, da durch 1 % Benzophenon die Radikale noch nicht bis zur "molekularen" Ausbeute abgefangen werden, da diese - nach ihrer Definition - erst bei unendlich hoher Radikalfängerkonzentration erreicht wird.

Die Bilanz wird in Tabelle 7 aufgestellt:

Tabelle 7 Acetonbilanz
Co-60- γ -Radiolyse von Isopropanol.
Zusatz: 1 % Benzophenon

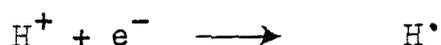
	G(Aceton)
aus dem e ⁻ Einfang	1.2
aus Pinakon	0.8
"molekulares Aceton"	1.2
Aceton "radikalisch" (2x 1.8)	<u>3.6</u>
	6.8
Acetonabnahme durch abgefangene H-Radikale:	<u>-0.5</u>
berechnet	6.3
gefunden	5.75

b) Acetonbilanz im sauren Medium.

Eine ähnliche Materialbilanz läßt sich für das Aceton bei Benzophenonzusatz in saurer Lösung aufstellen:

Durch die Protonen werden die solvatisierten Elektronen abgefangen. Dabei entstehen Wasserstoffradikale, die ihrerseits mit dem Isopropanol unter Wasserstoffabstraktion zu Wasserstoff und 2-Hydroxy-propyl-(2)-Radikalen reagieren.

Die 2-Hydroxy-propyl-(2)-Radikale werden von dem anwesenden Benzophenon zu Aceton dehydriert, so daß aus einem abgefangenen solvatisierten Elektron zwei Acetonmoleküle entstehen:



Durch eine Protonenkonzentration von 0.14 Mol/l wird in reinem Isopropanol der G(Aceton) von 3.0 auf 5.25 erhöht, d.h. 2.25 G-Werte sind auf den Elektroneneinfang durch die Protonen zurückzuführen. Der Elektroneneinfang durch das Benzophenon ist bei dieser Protonenkonzentration in erster Näherung zu vernachlässigen. Daraus ergibt sich, wenn man den Wasserstoffabfang durch das Benzophenon noch berücksichtigt, folgende Bilanz (Tabelle 8):

Tabelle 8 Acetonbilanz
 Co-60- γ -Radiolyse von Isopropanol.
 Zusatz: 1 % Benzophenon,
 $7.2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Schwefelsäure

	G(Aceton)
Aus dem Pinakon (2 x 0.41)	0.84
"Aceton"mol"	1.2
aus dem Aceton"rad." (2 x 1.8)	3.6
aus dem e ⁻ Einfang (2 x 2.25)	<u>4.5</u>
Acetonabnahme durch	10.1
abgefangene H-Radikale	<u>- 0.5</u>
	9.6
gefunden	8.8

c) Acetaldehydbilanz

Eine ähnliche Bilanz kann man für den Acetaldehyd aufstellen (Tab. 9). In diesem Fall spielt der Elektroneneinfang des Benzophenons keine Rolle, da die Vorläufer des Acetaldehyds nicht durch diese Reaktion gebildet werden. Es muß also nur die "radikalische", die "molekulare" und die "Butandiol"-Ausbeute berücksichtigt werden.

Tabelle 9 Acetaldehydbilanz
Co-60- γ -Radiolyse von Isopropanol
Zusatz: 1 % Benzophenon

	G(Acetaldehyd)	
Acetaldehyd "molekular"	0.5	0.5
Acetaldehyd "radikalisch" (0.38-0.76)	0.38	0.76
"Butandiol" (2 x 0.21)	0.42	<u>0.42</u>
berechnet	1.30	1.63
gefunden	1.40	

Nach der Methanausbeute sollte die maximale Acetaldehyd-
ausbeute 1.64 betragen.

Um die Materialbilanz zu vervollständigen, muß noch eine
Betrachtung über die Benzophenonabnahme angeschlossen wer-
den.

d) Bilanz der Benzophenonabnahme

Für 1 % Benzophenonzusatz ergibt sich folgende Bilanz:
(Siehe Tab. 10)

Tabelle 10 Bilanz der Benzophenonabnahme
Co-60- γ -Radiolyse von Isopropanol.
Zusatz: 1 - 3 % Benzophenon.

	G(Benzophenon)
Durch Wasserstoffradikalabfang	0.5
Aus der Acetonzunahme	5.5
Aus der Acetaldehydzunahme	<u>1.0</u>
berechnet:	7.0
bei einem Zusatz von 3 % Benzophenon:	
Durch Wasserstoffradikalabfang	1.0
Aus der Acetonzunahme	5.4
Aus der Acetaldehydzunahme	<u>1.0</u>
berechnet:	7.4

Im Bereich zwischen 1 und 3 % wurde die Benzophenonabnahme zu $G = 7.8$ und $G = 8.6$ bestimmt.

II. Energieleitung im System Benzol - Benzophenon - Isopropanol

1. Energieleitung bei der Bestrahlung mit UV-Licht

Absorbiert ein Benzophenonmolekül ein Lichtquant, so reagiert es aus seinem angeregten Zustand mit Isopropanol. Es bilden sich Benzpinakon und Aceton (s. Anhang). Die direkte Lichtabsorption kann durch einen anderen (Energie-Übertragungs-)Mechanismus ersetzt werden: Durch die Energieübertragung von angeregtem Benzol auf das Benzophenon. Sowohl der angeregte Singlett- als auch der Triplett-Zustand des Benzols liegen energetisch höher als die entsprechenden Übergänge des Benzophenons, so daß die elektronische Anregungsenergie vom Benzol auf das Benzophenon übertragen werden kann. Durch die lange Lebenszeit des Benzoltripletts ($3.3 \cdot 10^{-8}$ sec) wird die Wahrscheinlichkeit der Energieübertragung noch begünstigt (s. Kapitel Energieleitung).

Die Energieleitung von Benzol auf Benzophenon kann dadurch nachgewiesen werden, daß man die gesamte Lichtenergie vom Benzol absorbieren läßt und die gebildete Acetonmenge mit einer Probe, bei der die Lichtenergie nur vom Benzophenon absorbiert wurde, vergleicht. Benzol und Benzophenon absorbieren bei $254 \text{ m}\mu$, Isopropanol dagegen nicht. Eine 1%ige Lösung von Benzophenon in Isopropanol absorbiert in einer Schichtdicke von 1 cm die gesamte Lichtenergie. In einer Lösung von 1 % Benzophenon in Isopropanol-Benzol (1 : 4) wird über 95 % des Lichtes vom Benzol absorbiert. Der Quotient der pro Zeiteinheit gebildeten Acetonmengen dieser beiden Lösungen ergibt den Anteil der übertragenen Energie. Aus den Messungen

ist eine Energieübertragung mit einer Ausbeute von 80 - 100 % zu entnehmen.

2. Energieleitung bei der Bestrahlung mit Co-60- γ - Strahlen

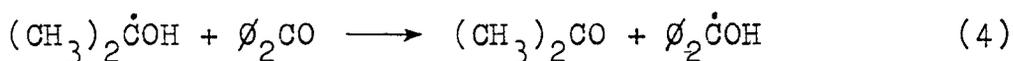
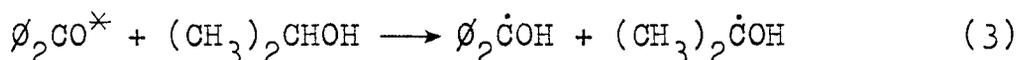
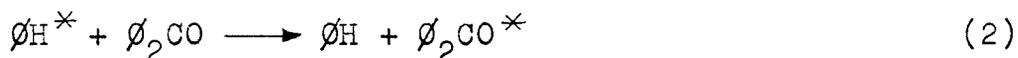
Bestrahlt man Isopropanol-Benzol-Mischungen mit Co-60- γ -Strahlen, so sieht man, daß mit wachsendem Benzolanteil

- a) die Methanausbeute entsprechend der Verdünnung des Isopropanols abnimmt (Abb. 3),
- b) die Acetaldehydausbeute, wenn der Mischung 1 % Benzophenon als Radikalfänger zugesetzt war, ebenfalls einer Verdünnungsgeraden folgt (Abb. 23).

Daraus muß geschlossen werden, daß die Fragmentierung des Isopropanols durch das Benzol nicht geschützt wird, obwohl dieser Effekt von aliphatischen Kohlenwasserstoffen/Benzol-Mischungen her bekannt ist⁸¹⁾. In diesem System tritt in Bezug auf die Fragmentierung keine Energieleitung auf. Ganz anders verläuft dagegen die Acetonausbeute: In Mischungen von Isopropanol-Benzol, die 1 % Benzophenon enthalten, nimmt die Acetonausbeute bei Zusatz von Benzol höhere Werte an, als der Verdünnung des Isopropanols durch Benzol entsprechen würde (Abb. 22). Diese Erscheinung kann durch Energieleitung vom Benzol auf das Benzophenon mit anschließender photochemischer Reaktion des Benzophenons nach folgendem Schema erklärt werden:

Das Benzol absorbiert einen Teil der von der γ -Strahlung abgegebenen Energie und wird dabei in elektronisch angeregte Zustände überführt (Reaktion 1). Diese Anregungsenergie vermag es fast quantitativ auf das Benzophenon zu übertragen, welches dadurch in seinen angeregten Zustand übergeht (Reaktion 2). Aus seinem angeregten Zustand

reagiert das Benzophenon mit dem Isopropanol (Reaktion 3). Das dabei entstehende 2-Hydroxy-propyl-(2)-Radikal wird durch ein weiteres (nicht angeregtes) Benzophenonmolekül zu Aceton dehydriert (Reaktion 4). Die Diphenylhydroxymethylradikale dimerisieren - wahrscheinlich über einen komplizierteren Mechanismus (s. Anhang) - zu Benzpinakon (Reaktion 5).



Die gegebene Deutung konnte durch drei Kriterien gestützt werden:

- 1) Versuche mit UV-Licht zeigten, daß diese Übertragung möglich ist. Sie beträgt 80 - 100 % der vom Benzol absorbierten Quanten.
- 2) p-Hydroxybenzophenon ist photochemisch inaktiv. Es gibt keine erhöhte Acetonausbeute (s. Abb. 22).
- 3) Naphthalin vermag den elektronisch angeregten Zustand des Benzophenons zu löschen und verhindert dadurch die Photo-reaktion⁸⁵⁾ (s. Anhang).

Wird einer Mischung von Isopropanol-Benzol-1% Benzophenon 1 % Naphthalin zugesetzt, so folgt die Acetonausbeute mit wachsendem Benzolanteil einer Verdünnungsgeraden (s. Abb. 22).

Die Löschhalbwertkonzentration des Naphthalins (gemessen bei 80 % Benzol, 20 % Isopropanol, 1 % Benzophenon) entspricht der von Porter und Wilkinson⁸⁵⁾ gefundenen. Sie beträgt $4.5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l. Porter und Wilkinson geben einen

Wert von $5 \pm 2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l an.

Übertragene Energiemenge:

Zur Berechnung der übertragenen Energiemenge kann entweder die Energie der längstwelligsten Absorptionsbande des Donormoleküls ($\lambda = 270 \text{ m}\mu = 106 \text{ kcal/Mol}$) oder die Energie des mit dem Isopropanol reagierenden Benzophenon Triplett ($\lambda = 415 \text{ m}\mu = 67 \text{ kcal/Mol}$) herangezogen werden. Da wohl der primär gebildete angeregte Zustand des Benzols ein Singlett sein wird, so erscheint es sinnvoll, diesen als Grundlage für die Berechnung zu wählen.

Bei verschiedenen Benzolkonzentrationen ergeben sich dann aus den $G(\text{Aceton})$ -Werten ($G(\text{Aceton})$ gefunden - $G(\text{Aceton})$ berechnet) folgende Zahlen:

Tabelle 11 Co-60- γ - Radiolyse von Benzol-Benzophenon-Isopropanol-Mischungen. Energieleitung in Abhängigkeit von der Benzolkonzentration.

% Benzol	$G(\text{Aceton})$	eV	% Energieleitung
20	0.55	2.53	12.6
40	1.05	4.8	12.0
60	1.8	8.3	13.9
80	1.89	8.55	10.7

Die Energieübertragung beträgt also ca. 12 % der vom Benzol absorbierten Energie, d.h. etwa 12 - 15 % (Energieleitung (Benzol - Benzophenon) = 80 - 100 %) der vom Benzol absorbierten Strahlen-Energie treten als elektronische Anregungsenergie auf. Einen noch höheren Prozentsatz findet man beim Benzophenon. Aus der Differenz der $G(\text{Aceton})$ -Werte

von Benzophenon und p-Hydroxybenzophenon lässt sich der Anteil der elektronischen Anregungsenergie an der gesamten absorbierten Energie abschätzen. Er beträgt bei hohen Benzophenonkonzentrationen ca. 40 %.

Tabelle 12 Co-60- γ -Radiolyse von Isopropanol-Benzophenon-Mischungen. Anteil der elektronischen Anregungsenergie an der gesamten absorbierten Energie in Abhängigkeit von der Benzophenonkonzentration

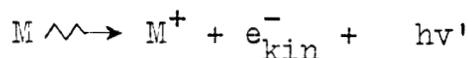
<u>% Benzophenon</u>	<u>G(Aceton)</u>	<u>eV</u>	<u>% der absorbierten Energie, die f.d. Photo-reaktion zur Verfügung steht</u>	
3,5	0,80	3,49	100	(85)
7,3	1,35	5,85	81	(70)
10,0	1,35	5,85	59	(50)
14,3	1,40	6,1	43	(36)

Die Werte wurden für 100 kcal/Mol absorbierte Energie berechnet ((π - π^*)-Übergang). Nimmt man den Wert für den (n - π^*)-Übergang (85 kcal/Mol), so erhält man die in Klammern gesetzten Prozentzahlen.

III. Überlegungen zu den Primärprozessen bei der Co-60- γ -Radiolyse des Isopropanols (Bildung der Radikale).

1. Energieabsorption

Durchsetzen Co-60- γ -Strahlen die Materie, so werden durch den Comptoneffekt aus der Materie Elektronen herausgeschlagen:



Diese energiereichen Elektronen können weitere Ionisationen (und Anregungen) hervorrufen:



Diese Reaktionen stellen die Primärreaktionen sämtlicher strahlenchemischer Vorgänge dar. Hier soll nun versucht werden, alle Folgereaktionen aus dem Verhalten des Radikalkations zu erklären.

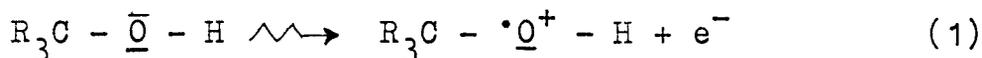
In organischen Verbindungen sind die Elektronen auf verschiedene Weise gebunden. Man unterscheidet

σ -Elektronen, n-Elektronen und π -Elektronen.

Die σ -Elektronen sind stärker gebunden als die n- und π -Elektronen. Daher liegen die Ionisationspotentiale der aliphatischen Kohlenwasserstoffe höher als die der Alkohole, Amine (n-Elektronen) oder der Aromaten (π -Elektronen).

Bei der Ionisation eines Moleküls wird in erster Linie das Elektron mit der kleinsten Bindungsenergie das Molekül verlassen, bei den Alkoholen demnach ein

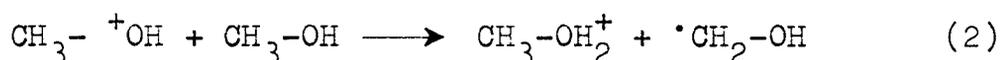
Elektron der freien Elektronenpaare am Sauerstoff.



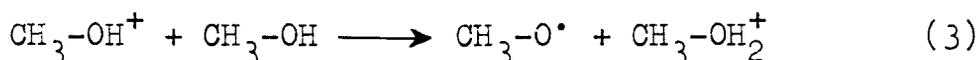
Unter den denkbaren mesomeren Strukturen des Methanolradikalkations hält Mulliken⁸⁶⁾ die Struktur mit einer positiven Ladung am Sauerstoff für die wahrscheinlichste.

2. Ionen - Molekülreaktionen

Untersucht man die Alkohole im Massenspektrographen, so sieht man, daß bei höheren Drucken Massen auftreten, die um eine Massenzahl größer sind als die des Ausgangsmoleküls. Daraus wird auf das Vorliegen einer Ionen-Molekülreaktion geschlossen, die von Schissler und Stevenson⁸⁷⁾ für das Methanol untersucht und von Williams⁸⁸⁾ folgendermaßen formuliert wurde:

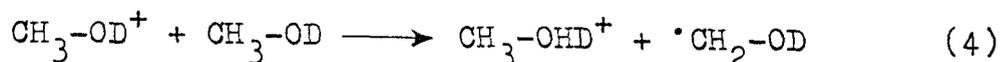


Aus der Tatsache, daß neben den Alkoholen auch Äther, Amine, Nitrile, Ester und Ketone bei höheren Drucken im Massenspektrographen Massen zeigen, die um eine Masseneinheit größer sind als die Muttermasse^{89), 90)}, wurde von Williams⁸⁸⁾ geschlossen, daß auch die protonierten Sauerstoffradikale der Alkohole diese Wasserstoffabstraktionsreaktion zeigen. Im Gegensatz zu den Äthern, Nitrilen, Estern und Ketonen können sich die Alkoholkationen jedoch noch durch eine Protonenübertragungsreaktion stabilisieren:

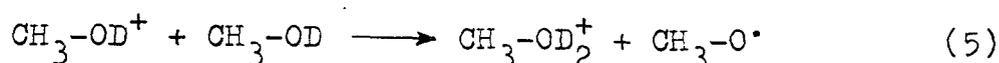


Im Massenspektrographen beobachtet man die gleichen Ionen. Zwischen Reaktion (2) und (3) kann nicht unter-

schieden werden. Verwendet man jedoch CH_3OD oder CD_3OH , so sollte der Anteil der Reaktion (2) bzw. (3) deutlich werden, da bei der Reaktion

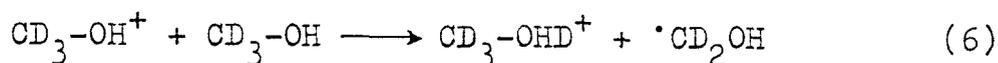


ein Ion der Masse 34, bei der Reaktion

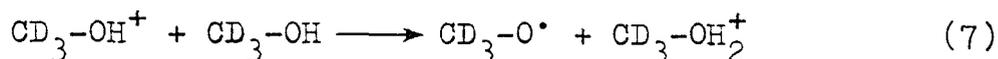


ein Ion der Masse 35 gefunden werden müßte.

Das gleiche gilt für das Methanol- d_3 :

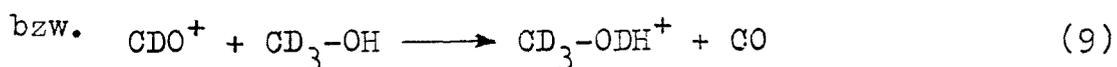
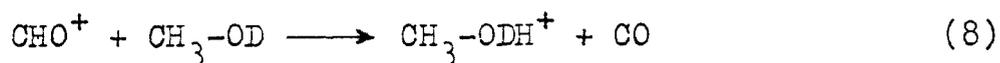


bzw.

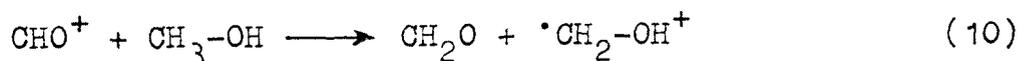


Dabei entstehen die Massen 37 bzw. 36.

Die Versuche zeigen, daß die Protonenübertragungsreaktion schon in der Gasphase eine große Rolle spielt; in der flüssigen Phase dürfte der Anteil der Protonenübertragung wegen der hohen Protonenbeweglichkeit in den Wasserstoffbrücken noch größer sein. Rechnet man die Reaktionen



noch hinzu (nach Baxendale und Sedgwick⁹¹⁾ ist diese Reaktion möglich), Lindholm und Wilmenius⁹²⁾ formulieren dagegen



so findet eine noch größere Protonenübertragung statt, als nach dem einfacheren Schema berechnet wird:

Es findet sich für den CD_3OH

61,5 % "Protonentransfer" und

38,5 % "D-Atomtransfer"

für den CH_3OD

27 % " D^+ -Transfer" und

73 % "H-Atomtransfer".

Lindholm und Wilmenius⁹²⁾ finden ähnliche Werte. Die unterschiedlichen Prozentzahlen für den "Protonentransfer" bzw. "H-Atomtransfer" bei den beiden deuterierten Alkoholen lassen sich durch den Isotopieeffekt erklären.

Im Massenspektrographen spielen diese Reaktionen eine relativ geringe Rolle (die Häufigkeit dieser Ionen ist kleiner als 1 %), weil die Drucke mit 10^{-6} bis 10^{-5} Torr so gering sind und deswegen Ionen-Molekülreaktionen nur selten auftreten. Dagegen beobachtet man mit großer Häufigkeit Reaktionen, die in der flüssigen Phase wohl weniger in Betracht kommen, da hier die Anregungsenergie rasch an Nachbarmoleküle abgegeben werden kann, oder eine Reaktion durch den Käfigeffekt wieder rückgängig gemacht wird.

Versuche, die Massenspektren des Methanols mit den Radiolyseprodukten quantitativ zu vergleichen^{91), 92), 93)}, bleiben unbefriedigend, da die Annahmen, die zu einer Übereinstimmung führten, allzu unbewiesen erscheinen. Eine Anwendung auf das Isopropanol jedenfalls verbietet sich vorläufig, da die Vielzahl der auftretenden Ionen - und damit der Reaktionen - Spekulationen einen zu großen Spielraum läßt.

Jedoch geben die massenspektrometrischen Untersuchungen folgende wichtige Hinweise:

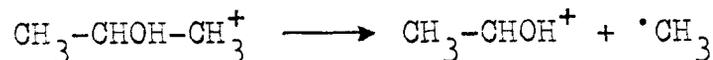
- 1) Beim Isopropanol tritt in gleicher Weise wie beim Methanol bei höheren Drucken eine Ionen-Molekülreaktion auf, die zu einer Masse = Muttermasse + 1 führt.
- 2) Die Reaktion kann durch zwei Übertragungsreaktionen gedeutet werden:
 - a) Protonentransfer. Dabei bildet sich ein Sauerstoffradikal, das Isopropoxyradikal.
 - b) Wasserstoffradikaltransfer. Hier entsteht ein Kohlenstoffradikal, das 2-Hydroxy-propyl-(2)-Radikal.
- 3) Das Mutterion ($\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3^+$) zeigt eine besonders starke Tendenz zur Fragmentierung, durch die sich bevorzugt die Masse 45 bildet, die dem $\text{CH}_3\text{-CHOH}^+$ zuzuordnen ist. Diese Ionen sind 13mal häufiger als die entsprechenden CH_3^+ Ionen.

Da in der flüssigen Phase der Protonenaustausch sehr rasch vor sich geht und keiner Aktivierungsenergie bedarf, so sollte sich das primär entstehende Isopropanolradikalkation in der flüssigen Phase rascher durch Protonentransfer in das Isopropoxyradikal, als durch Wasserstoffübertragung in das 2-Hydroxy-propyl-(2)-Radikal umwandeln.

3. Stabilisierungsmöglichkeiten des Isopropanolradikalkations

Das Isopropanolradikalkation hat mehrere Möglichkeiten, seine unausgeglichene Elektronenkonfiguration zu stabilisieren. Zwei Reaktionen, die Protonenübertragung und die Wasserstoffabstraktion, bei denen als energieärmere Verbindungen das Isopropoxy- und das 2-Hydroxy-propyl-(2)-Radikal entstehen, wurden schon besprochen.

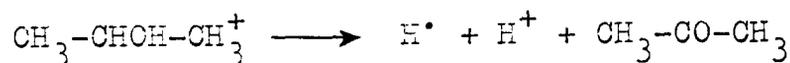
Spaltet das Isopropanolradikalkation eine Methylgruppe ab, so wird das Oktett des Sauerstoffs wieder hergestellt, und man erhält den protonierten Acetaldehyd.



Durch Abspaltung eines Methylkations entsteht das 1-Hydroxy-äthyl-(1)-Radikal



Die gleichzeitige Abspaltung eines Protons und eines Wasserstoffatoms führt zur molekularen Acetonausbeute:



Diese Reaktionen sind mit < 2 eV endotherm⁸⁸⁾. Sie können - im Gegensatz zu den exothermen Ionen-Molekülreaktionen - nur aus dem angeregten Isopropanolradikalkation erfolgen. Die hierzu nötige Energie wird bei der Ionisation übertragen.

4. Die Rückkehr des Elektrons

Bisher wurden nur die Ionen-Molekülreaktionen und die Fragmentierung des Isopropanolradikalkations betrachtet und die Rückkehr des Elektrons ganz außer Acht gelassen, für die zwei Möglichkeiten gegeben sind:

- 1) Es kann zu seinem ursprünglichen Isopropanolradikalkation oder
- 2) zu einem seiner Folgeionen zurückkehren.

Zu 1): Bei der Rückkehr des Elektrons zu einem Isopropanolradikalkation bildet sich ein angeregtes Isopropanolmolekül. Hat das Isopropanolradikalkation und/oder das Elektron um sich herum eine Solvathülle aufgebaut, so wird ein Teil der Energie von der Hülle übernommen. Die verbleibende Anregungsenergie reicht nicht mehr zu einer Zersetzung des Moleküls aus. Es finden sich also keine Reaktionsprodukte.

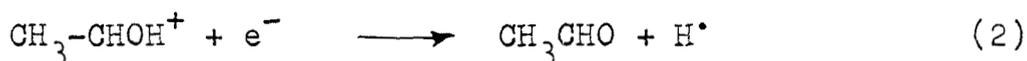
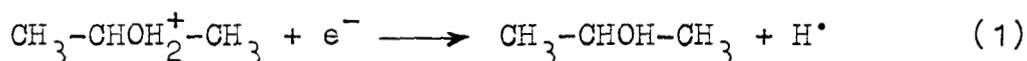


Wird die Anregungsenergie jedoch nicht an die Umgebung abgegeben, so können ev. auch hochangeregte Moleküle entstehen. Die dissoziierenden Zustände der Alkohole scheinen in erster Linie molekular in Wasserstoff und in die entsprechenden Carbonylverbindungen zu zerfallen.

Farkas und Hirshberg⁹⁴⁾ bestrahlten Alkohole in Wasser mit UV-Licht und erhielten bei Methanol und Äthanol neben den Carbonylverbindungen ausschließlich Wasserstoff. Beim Isopropanol wurde dagegen kein Aceton, sondern nur sein Zersetzungsprodukt, Methan, gefunden (Aceton absorbiert stärker und bei längeren Wellen, so daß die Zersetzung verständlich wird). Die Autoren nehmen rein

molekulare Prozesse an. Versuche von Porter und Noyes⁹⁵⁾ mit deuteriertem Methanol in der Gasphase zeigen, daß primär das Methoxyradikal gebildet wird. Auch die durch Quecksilber sensibilisierte Photolyse von Methanol⁹⁶⁾ deutet auf eine primäre Spaltung der O-H-Bindung. Die Methoxy-Radikale konnten durch Methylradikale abgefangen werden.

Zu 2): Durch Protonen und Wasserstoffübertragung entstehen als Folgeionen protonierte Isopropanolmoleküle. Das Elektron reagiert mit diesen nach Reaktion (1) zu einem Wasserstoffradikal und Isopropanol. Aus der Reaktion des Elektrons mit einem durch die Abspaltung eines Methylradikals entstandenen protonierten Acetaldehyd bildet sich ebenfalls ein Wasserstoffatom (Reaktion (2)). Wenn ein Methylkation ein Elektron einfängt, finden sich keine weiteren Folgeprodukte, da das angeregte Methylradikal keiner besonderen Reaktionen fähig ist (Reaktion (3)).



Durch Säurezusatz (Erhöhung der Konzentration an $\text{CH}_3\text{-CHOH}_2^+\text{-CH}_3$) muß die Wasserstoffbildung steigen, da der Anteil der vom Isopropanolkation eingefangenen Elektronen mit zunehmender Säurekonzentration abnehmen wird. Diese Überlegung ist in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

5. Elektroneneinfangwahrscheinlichkeiten

Die auftretenden Kationen kann man in zwei Gruppen einteilen.

- 1) Ionen mit abgeschlossenen Elektronenschalen
- 2) Radikalkationen.

Zur ersten Gruppe gehören der protonierte Isopropylalkohol und der protonierte Acetaldehyd, zur zweiten das Isopropanolradikalkation und das Methylkation.

Aus der Arbeit von Braubury⁹⁷⁾ konnten Eyring et al.⁹⁸⁾ zeigen, daß langsame Elektronen von Kationen mit vollständiger Elektronenschale nicht so leicht eingefangen werden wie von Radikalkationen. Zum gleichen Ergebnis führt auch die Anwendung des Frank-Condon-Prinzips auf den Einfang thermischer Elektronen⁹⁹⁾.

Es werden also die Elektronen mit einem größeren Wirkungsquerschnitt von den Radikalkationen eingefangen, was nach dem oben Gesagten bedeutet, daß das Isopropanolradikalkation (und das Methylkation) wohl noch einen großen Teil der Elektronen einfangen, bevor sie durch eine chemische Reaktion sich in ein (stabileres) Kation mit abgeschlossener Elektronenschale umgewandelt haben.

In saurer Lösung steigt mit zunehmender Protonenkonzentration der Elektroneneinfang durch den protonierten Isopropylalkohol und damit die Wasserstoff- und Acetonausbeute.

6. Zerfallsschema des Isopropanols (Abb. 38)

Die Produkte können sich bei der Co-60- γ -Radiolyse auf zweierlei Weise bilden:

1. durch die Dissoziation einer angeregten neutralen Molekel,
2. über Radikationen.

Durch Protonenzusatz wird die Wasserstoff- und Acetonausbeute erhöht, die des Methans bleibt konstant. Daraus kann geschlossen werden, daß entweder

1. bei der Rückkehr des Elektrons zum Isopropanolradikalkation keine dissoziierenden Zustände gebildet werden, oder daß
2. die angeregten Zustände keine Methylradikale abspalten, sondern nur Aceton und Wasserstoff bilden.

Würde bei jeder Rückkehr eines Elektrons zu einem Isopropanolradikalkation ein nach 2. nur in Wasserstoff und Aceton spaltendes angeregtes Molekül entstehen, dürfte bei Säurezusatz keine Änderung der Wasserstoff- und Acetonausbeute auftreten. Da das jedoch der Fall ist, muß geschlossen werden, daß dissoziierende angeregte Zustände neutraler Isopropanolmoleküle bei der Co-60- γ -Radiolyse eine untergeordnete Rolle spielen.

Daraus folgt, daß sich die Produkte in erster Linie über den Zerfall der Radikationen und der Reaktionen des solvatisierten Elektrons bilden.

Bei der Ionisation übernehmen die Radikationen einen Teil der kinetischen Energie des stoßenden Elektrons. Es entstehen thermisch und elektronisch angeregte Radikationen. Die thermische Anregungsenergie ist in nur wenigen Freiheitsgraden gespeichert, wie für das n-Propanol be-

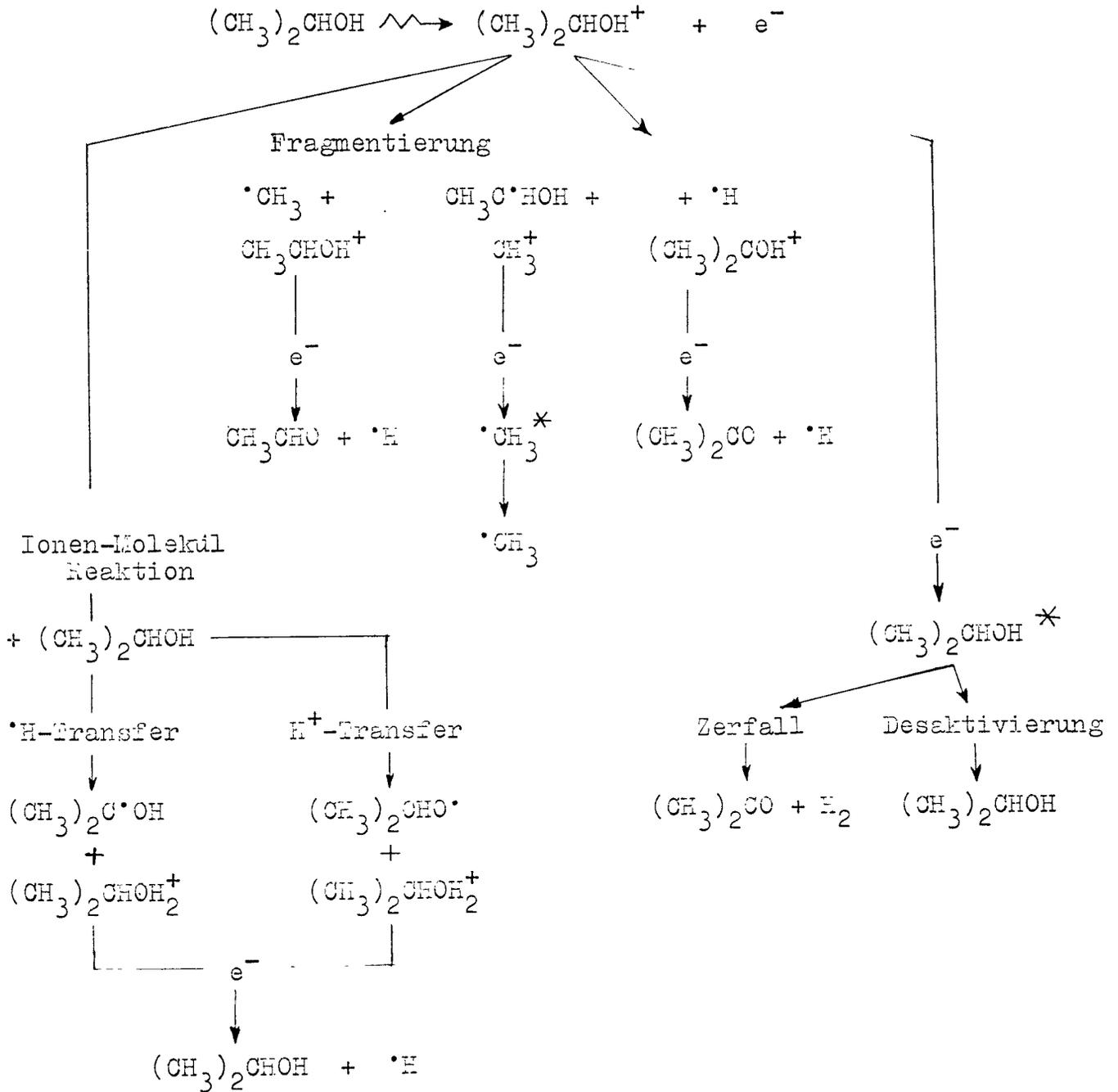


Abb. 38 Zersetzung des Isopropanols bei der Co-60- γ -Radiolyse.

wiesen werden konnte¹⁰⁰⁾. Die Abspaltung einer Methylgruppe ist mit 0.6 - 1.4 eV endotherm; sie spielt im Massenspektrometer bei den Alkoholen eine wichtige Rolle¹⁰¹⁻¹⁰⁴⁾, beim Isopropanol ist diese Reaktion sogar die häufigste (s. Tabelle 2). In der flüssigen Phase werden Fragmentierungsreaktionen natürlich ein geringeres Ausmaß annehmen, da die Energie rasch an die Umgebung abgegeben werden kann und der Käfigeffekt manche abgelaufene Reaktion wieder rückgängig machen wird.

Für die γ -Radiolyse des Isopropanols folgt aus diesen Überlegungen (s. Abb. 38): Primär bildet sich ein angeregtes Isopropanolradikalkation und ein Elektron. Das Isopropanolradikalkation kann verschiedene Reaktionen zeigen. Es besteht die Möglichkeit, daß es

- 1) fragmentiert, indem es ein Methylradikal abspaltet und dabei protonierten Acetaldehyd bildet,
- 2) in ein Methylradikalkation und ein 1-Hydroxy-äthyl-(1)-Radikal zerbricht,
- 3) in ein Wasserstoffradikal und ein protoniertes Acetonmolekül gespalten wird,
- 4) mit einem Isopropanolmolekül unter Wasserstoffabstraktion reagiert. Ein protoniertes Isopropanolmolekül und ein 2-Hydroxy-propyl-(2)-Radikal bilden sich,
- 5) ein Proton abspaltet: die Folgeprodukte wären ein Isopropoxyradikal und protoniertes Isopropanol,
- 6) ein Elektron einfängt. Dabei entsteht ein angeregtes Isopropanolmolekül.

Mögliche Folgereaktionen:

- 1) Das Elektron wird von einem protonierten Isopropanol- oder protonierten Acetaldehyd- bzw. Acetonmolekül eingefangen. Es entsteht neben den neutralen Molekülen ein Wasserstoffradikal.
- 2) Das Elektron wird von einem Methylkation eingefangen. Das daraus entstehende angeregte Methylradikal wird keine weitere spezifische Reaktion zeigen.
- 3) Das beim Einfang eines Elektrons durch das Isopropanolradikalkation entstandene thermisch und/oder elektronisch angeregte Isopropanolmolekül kann entweder in Wasserstoff und Aceton (ev. auch in Wasserstoffradikal und Isopropoxy- bzw. 2-Hydroxy-propyl-(2)-Radikal) zerfallen oder seine Anregungsenergie an die Umgebung abgeben.

Die sich an diese Reaktionen anschließenden Dimerisierungs- und Disproportionierungsreaktionen wurden in einem früheren Kapitel besprochen.

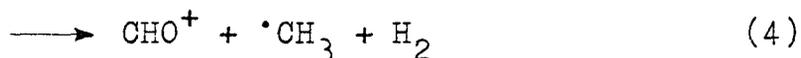
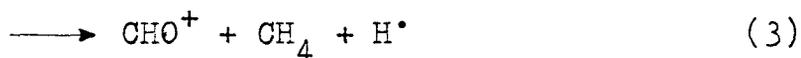
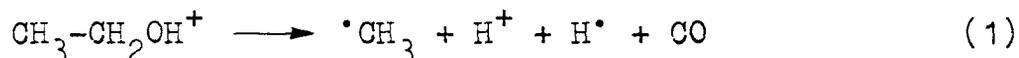
IV. Abhängigkeit der Produktbildung vom Aggregatzustand

Die Co-60- γ -Radiolyse des Isopropanols wurde in dieser Arbeit nur in der flüssigen Phase untersucht. Da aber zur Deutung der Primärprozesse auch massenspektrometrische Messungen herangezogen wurden, muß die Frage gestellt werden, ob in der Gasphase nicht prinzipiell ganz andere Reaktionen ablaufen. Da für das Äthanol Messungen sowohl für die flüssige und feste wie für die Gasphase vorliegen, kann man an diesem Alkohol den Vergleich anstellen (s. Tab. 13).

In allen Phasen treten die gleichen Produkte auf, nur ist ihre Verteilung eine andere. Im ganzen liegen die G-Werte in der Gasphase höher, insbesondere sind molekulare Prozesse - Abspaltung ganzer Moleküle - in der Gasphase häufigere Vorgänge, da die überschüssige Energie nicht so rasch an andere Moleküle abgegeben werden kann.

Z.B. ist der G-Wert der Glycolbildung, die wahrscheinlich ein rein radikalischer Prozess ist, in beiden Phasen etwa gleich hoch, wogegen der Wasserstoff- und der Acetaldehyd-wert um ca. 2.5 G-Werte in der Gasphase höher liegen.

Kohlenmonoxyd, in der flüssigen und festen Phase ein Nebenprodukt, nimmt in der Gasphase an Bedeutung zu. Die Entstehung von Kohlenmonoxyd ist über einfache radikalische Mechanismen nicht denkbar. Es bildet sich in Reaktionen, die man auch im Massenspektrometer beobachtet. Die Reaktionsgleichungen (1) bis (5) geben verschiedene Entstehungsmöglichkeiten an.



Aus der Gegenüberstellung der G-Werte in der flüssigen und in der Gasphase kann entnommen werden, daß in der flüssigen Phase angeregte Zustände desaktiviert werden. Die Produkte in der Gasphase lassen sich - in gewissen Grenzen - aus den Vorgängen im Massenspektrometer erklären. Daraus folgt, daß auch für die flüssige Phase Reaktionen, die im Massenspektrometer ablaufen, angenommen werden dürfen.

Tabelle 13 Radiolyse von Äthanol

Produkt	Gasphase	Flüssige Phase		Feste Phase
	(66) 108°C, Po- α	(1) 25° 28MeV He ²⁺	(105) Co-60- γ	(105) -196° Co-60- γ
H ₂	7.6	3.47	5.3	4.6
CO	1.1	0.11	0.1	0.01
CH ₄	1.6	0.43	0.8	0.3
C ₂ H ₆	0.23	0.17	0.3	0.41
C ₂ H ₄	0.72	0.17	0.27	0.35
H ₂ O	5.4 *	0.8	0	0
CH ₂ O	0.9	0.3		
CH ₃ -CHO	4.5	1.71	1.4	2.4
Glycol	1.6	1.0	1.95	0.84

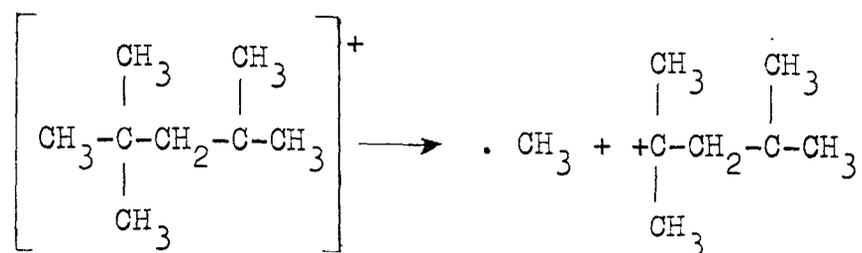
* Der hohe G(H₂O)-Wert kann von den Autoren nicht erklärt werden. Wahrscheinlich beträgt er nur 1.2 .

V. Überlegungen zum Zusammenhang zwischen der Struktur einer Verbindung und ihrem strahlenchemischen Verhalten.

Die strahlenchemische Zersetzung des Isopropanols konnte durch die Reaktionen des Isopropanolradikalkations gedeutet werden. Im folgenden soll versucht werden, das unterschiedliche Verhalten isomerer Verbindungen ebenfalls auf die Reaktionen der Molekülradikalkationen zurückzuführen.

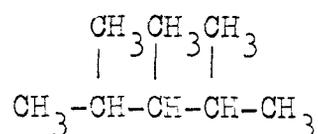
Sowohl die Abspaltung eines Wasserstoffatoms als auch die einer Molekülgruppe ist endotherm. Die Aktivierungsenergie für eine solche Reaktion hat mindestens den Betrag der (negativen) Reaktionswärme ($< 2 \text{ eV}$)⁸⁸⁾. Damit endotherme Reaktionen des Radikalkations entstehen können, muß es elektronisch und/oder thermisch angeregt sein. Berechnungen von Williams⁸⁸⁾ zeigen, daß die Reaktionskonstante einer solchen Reaktion in der Größenordnung von $10^{-12} \text{ sec}^{-1}$ liegt, die Reaktion also auch im flüssigen Zustand noch vor der Thermalisierung und Rückkehr des Elektrons ablaufen kann.

Bei der Abspaltung eines Wasserstoffatoms oder einer Gruppe mit Radikalcharakter entsteht ein Carboniumion. Carboniumionen werden durch die induktiven Effekte von Alkylgruppen (Hyperkonjugation) stabilisiert, d.h. je stärker verzweigt das die positive Ladung tragende Kohlenstoffatom ist, desto stabiler ist das Carboniumion. Mit Hilfe der Massenspektrometrie konnte gezeigt werden, daß das stabilste Carboniumion angestrebt wird¹⁰⁶⁾, es werden also bevorzugt solche Wasserstoffatome bzw. Gruppen eliminiert, durch deren Abspaltung das energetisch günstigste Carboniumion gebildet wird. So spalten 2,2,3-Trimethylpentan und 2,2,4-Trimethylpentan leicht Methylradikale ab¹⁰⁷⁾.



Die Ionen bleiben als 2,3-Dimethylpentylum-(2)-ion bzw. 2,4-Dimethylpentylum-(2)-ion stabilisiert.

Das 2,3,4-Trimethylpentan



kann dagegen keine entsprechend bevorzugte Struktur durch Abspaltung einer Methylgruppe ausbilden, infolgedessen wird hier eine Methylgruppe weit seltener eliminiert.

Da der Primärschritt - nämlich die Ionisation eines Moleküls - im Massenspektrometer und bei der Radiolyse der gleiche ist, sollte dieser Struktureffekt auch bei der Radiolyse zu finden sein.

Auch hier sollte mit zunehmendem Verzweigungsgrad der Bruch einer C-C-Bindung gegenüber dem Bruch einer C-H-Bindung wahrscheinlicher werden. Unter der Voraussetzung, daß pro 100 eV absorbiertener Energie nur eine konstante Zahl von Bindungen gebrochen werden kann, sollte der G(H₂)-Wert isomerer Verbindungen mit zunehmendem Verzweigungsgrad abnehmen, der G-Wert der Fragmentierungsprodukte jedoch ansteigen. In Abb. 39 sind zwei Möglichkeiten des Zerfalls des ionisierten n-Butanmoleküls dargestellt. Zwar ist das n-Butan ein unverzweigter Kohlenwasserstoff, doch kann an ihm am einfachsten deutlich gemacht werden, daß - bei gleichbleibender Zahl der gebrochenen Bindungen - mit zunehmender Fragmentierung die Wasserstoffausbeute sinken muß.

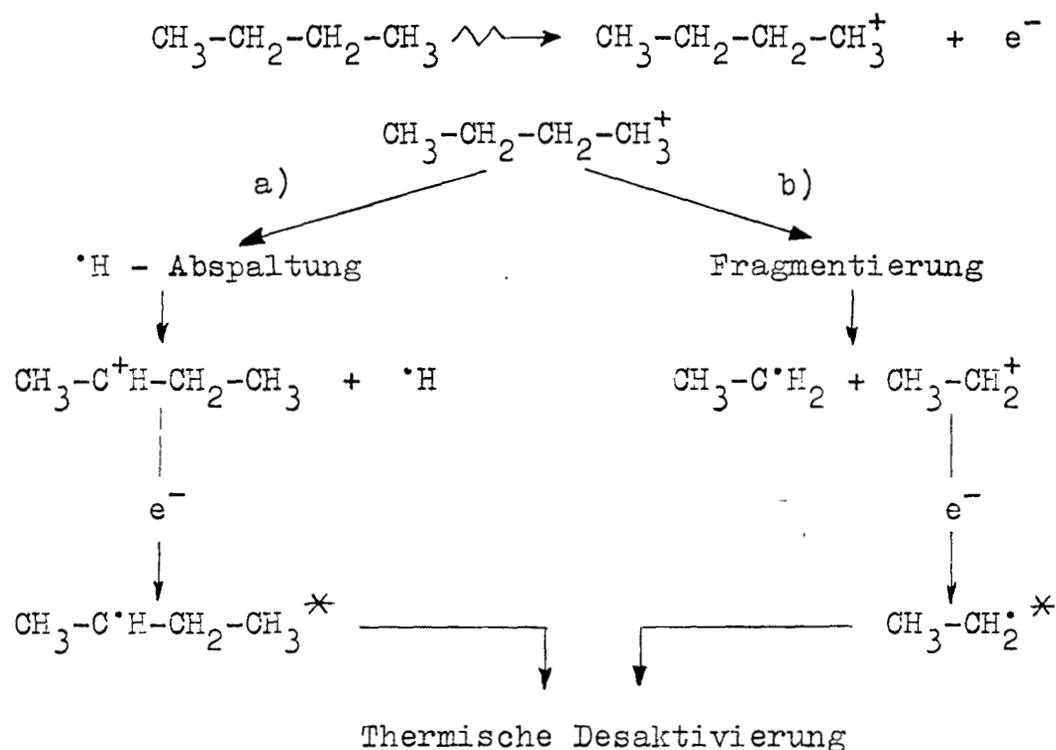


Abb. 39 Strahlenchemische Zersetzung von n-Butan (vereinfachtes Schema).

Nimmt man vereinfachend an, daß das n-Butan-Radikalkation a) in ein Wasserstoffradikal und in das entsprechende Kation oder b) in ein Äthylradikal und in ein Äthyliumion übergehen kann, so folgt daraus - unter der Voraussetzung, daß keine weiteren Reaktionen eintreten - daß über den Weg b) (Fragmentierung) kein Wasserstoff gebildet wird. Mit zunehmender Fragmentierungswahrscheinlichkeit wird demnach auch die Wasserstoffausbeute abnehmen.

Auch bei komplizierteren Reaktionsverläufen als den oben dargestellten muß - bei etwa gleicher Zahl gebrochener

Bindungen pro 100 eV absorbiertes Energie - mit wachsender Fragmentierung der G-Wert der Wasserstoffausbeute abnehmen.

Für die Radiolyse isomerer Kohlenwasserstoffe sind nur die Wasserstoffwerte bekannt¹⁰⁸⁾.

Trägt man die G-Werte der Wasserstoffausbeute isomerer Hexane gegen den Verzweigungsgrad (angebar in Isopropyl- bzw. tert. Butyleinheiten) auf, so sieht man, daß mit steigendem Verzweigungsgrad die Wasserstoffausbeute abnimmt (s. Tab. 14), (Abb. 40). Die zwei Isomeren, das 2-Methylpentan und das 3-Methylpentan, die den gleichen Verzweigungsgrad zeigen, haben auch gleiche Wasserstoffausbeuten.

Tabelle 14 Abhängigkeit der Wasserstoffausbeute vom Verzweigungsgrad (G-Werte nach Hardwick¹²⁸⁾)

Substanz	G(H ₂)	Verzweigungen
a) n-Hexan	5.28	keine
b) 2-Methyl-pentan	4.47	1 Isopropyl
c) 3-Methyl-pentan	4.56	1 "
d) 2,3 Di-Methyl-butan	4.02	2 "
e) 2,2 Di-Methyl-butan	3.12	1 Tert-butyl

Da sich bei den Alkoholen auch noch G-Werte für die anderen Gase finden¹⁾, so kann man hier das Verhältnis von Fragmentierung zur Wasserstoffbildung angeben. Die -OH-Gruppe übt einen gewissen (noch nicht überschaubaren) Einfluß aus, und das fehlende α -H-Atom am tert.-Butylalkohol wird die Wasserstoffausbeute noch besonders stark herunterdrücken.

Jedoch zeigt sich der gleiche Gang wie bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen (Abb. 41), der Quotient aus der Fragmentierungsausbeute (sehr grob angegeben in $G-(\text{Gas total}) - G(\text{H}_2)$) und der Wasserstoffausbeute durchläuft sogar eine ganze Zehnerpotenz. Die Propanole verhalten sich analog (s. Tab. 15 und Abb. 42).

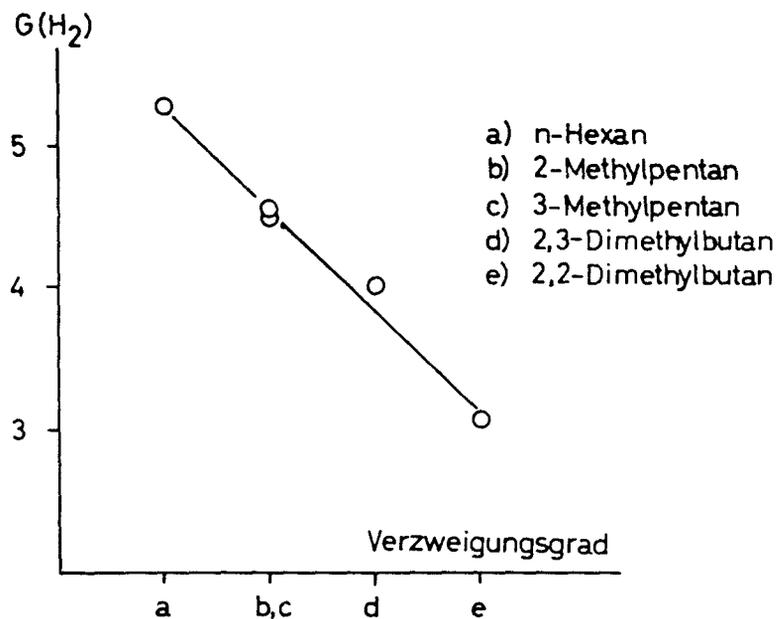


Abb. 40 Abnahme der Wasserstoffausbeute in Abhängigkeit vom Verzweigungsgrad bei gesättigten Kohlenwasserstoffen.

- a) n - Hexan
- b) 2 - Methylpentan
- c) 3 - Methylpentan
- d) 2,3 - Dimethylbutan
- e) 2,2 - Dimethylbutan

Tabelle 15 Wasserstoff- und Fragmentierungsausbeuten
isomerer Propanole und Butanole
(G-Werte nach: McDonell und Newton¹⁾)

Alkohol	G(H ₂)	G(Gas- total)	G(Gas-total) -G(H ₂)	(G(Gas-total)- G(H ₂))/G(H ₂)
n-Propanol	2.80	3.86	1.06	0.38
i-Propanol	2.71	4.35	1.64	0.61
n-Butanol	3.59	4.26	0.67	0.19
i-Butanol	2.77	3.99	1.22	0.44
s-Butanol	2.61	4.51	1.90	0.73
t-Butanol	1.24	3.48	2.24	1.81

Auch die Reaktionen isomerer Verbindungen konnten hiermit auf die strahlenchemische Primärreaktion: $M \xrightarrow{\gamma} M^+ + e^-$ zurückgeführt werden.

Nach diesen Vorstellungen erfolgt die Dissoziation aus dem angeregten Radikalkation. Die Struktur dieses Radikalkations ist für den Reaktionsverlauf bestimmend, wobei die Bildung eines möglichst stabilen Carboniumions angestrebt wird.

Aromatische Systeme können Ladungen relativ leicht stabilisieren; vielleicht ist dieses u.a. der Grund für ihre hohe Strahlenresistenz.

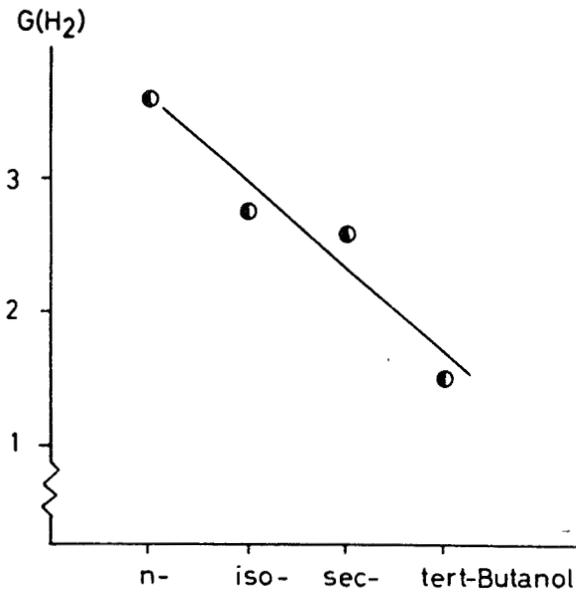


Abb. 41 Abnahme der Wasserstoffausbeute in Abhängigkeit vom Verzweigungsgrad bei Butanolen.

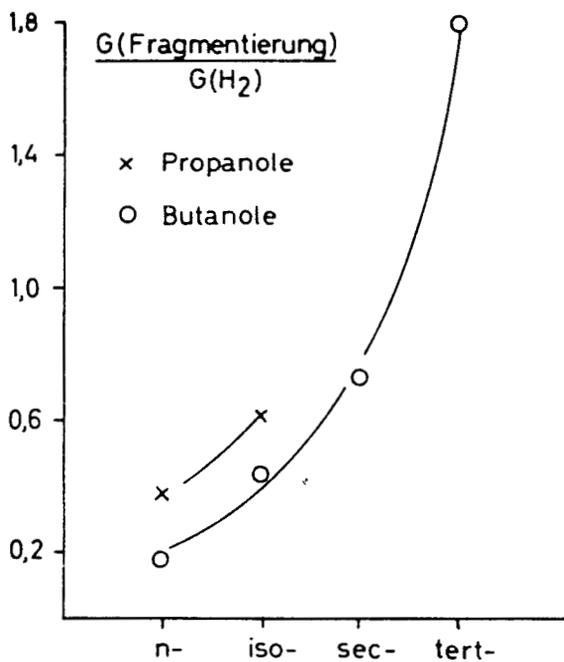
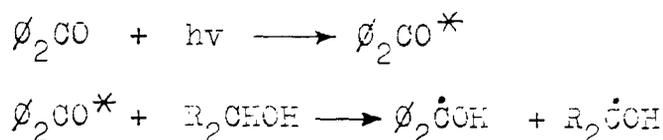


Abb. 42 Fragmentierung und Wasserstoffbildung in Abhängigkeit vom Verzweigungsgrad bei Alkoholen.

F. A n h a n g
=====

Photoreduktion des Benzophenons

Die Photoreduktion des Benzophenons wurde im Jahre 1900 von Ciamiciam und Silber gefunden^{109), 110)} und ist seitdem eine der meistuntersuchten photochemischen Reaktionen. Die Bestrahlung von Benzophenon in Isopropanol führte zu Benzpinakon und Aceton. Die darauffolgenden Untersuchungen von Berthoud¹¹¹⁾, Bergmann¹¹²⁾ und Backström¹¹³⁾ ergaben, daß Hydroxymethylradikale als kurzlebige Zwischenprodukte auftreten:



In den neuesten Arbeiten konnte gezeigt werden, daß der reagierende elektronische Zustand der Tripletts des (n - π^*)-Übergangs ist. Der ($\pi - \pi^*$)-Anregungszustand ist photochemisch inaktiv^{114), 115)}.

1. Substituenteneinfluß

Durch Einführen elektronenspendender Gruppen in den Kern spalten die Energieniveaus der π -Orbitale auf. Dadurch wird die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand erniedrigt und die ($\pi - \pi^*$)-Übergänge werden bathochrom verschoben. Da der Einfluß der Substitution auf den (n - π^*)-Übergang gering ist, bleibt dieser an der gleichen Stelle oder zeigt sogar noch eine geringe hypsochrome Verschiebung (s. Abb. 43). Eine genaue Analyse der Verhältnisse beim Benzophenon und p-Hydroxybenzophenon geben Beckett und Porter¹¹⁵⁾.

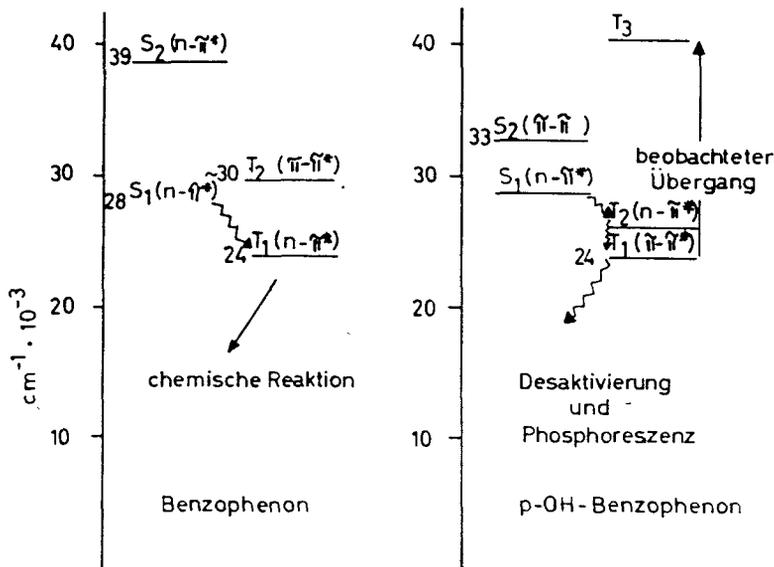
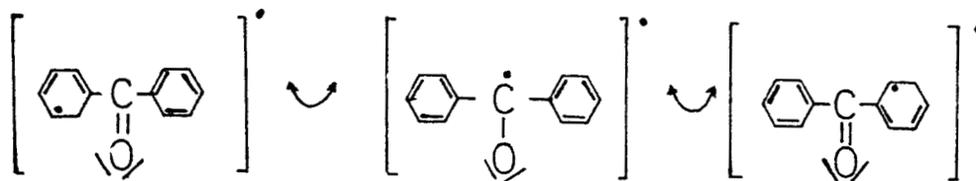


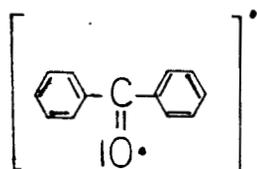
Abb. 43 Elektronische Übergänge in Benzophenon und p-Hydroxy-Benzophenon nach Beckett und Porter¹¹⁵⁾.

Beim p-Hydroxybenzophenon ist der energieärmste Zustand ein T ($\pi-\pi^*$); der T ($n-\pi^*$) wird nicht mehr besetzt: die Verbindung ist nicht mehr photoaktiv. Diesen Effekt hat man sich auch schon technisch zunutze gemacht. Hydroxybenzophenone werden Plastikmaterialien als Stabilisatoren gegen UV-Licht zugesetzt^{116), 117)}.

Die unterschiedliche Reaktivität der beiden angeregten Zustände beruht wohl darauf, daß beim ($\pi-\pi^*$)-Anregungszustand das verbleibende Elektron mesomeriestabilisiert ist, während beim ($n-\pi^*$)-Anregungszustand das Elektron am Sauerstoff lokalisiert ist.



(π - π^*)-Anregung



(n - π^*)-Anregung

(Schreibweise nach Erhardt⁴⁸).

2. Hinweise für eine Reaktion aus dem T(n - π^*). - Erniedrigung der Quantenausbeute durch Desaktivierung des angeregten Zustands.

Da paramagnetische Stoffe den angeregten Zustand desaktivieren und die Quantenausbeute der Pinakonbildung erniedrigen, schlossen Moore, Hammond und Foss¹¹⁸), daß der T(n - π^*) und nicht der S(n - π^*) der reagierende Zustand ist. Die Lebensdauer des Triplett wird von Bäckström und Sandros¹¹⁹) mit 1.9×10^{-6} sec. (in Benzol) und 5.7×10^{-8} sec. (in Isopropanol) und von Porter und Wilkinson⁸⁵) mit $8 \pm 3 \times 10^{-8}$ sec (in Isopropanol) angegeben.

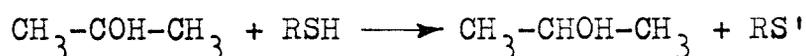
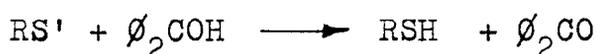
Der angeregte Zustand des Benzophenons wird nicht durch Benzol, Toluol, Isopropanol oder Benzhydrol¹¹⁸), ¹²⁰), wohl aber durch Naphthalin gelöscht. Terenin und Ermolaev¹²¹) konnten in DPA-Glas bei 77°K - bei gleichzeitiger Löschung der Benzophenonphosphoreszenz - die durch das Benzophenon photosensibilisierte Phosphoreszenz des Naphthalins nachweisen. Weil der angeregte Singlett des Naphthalins auf einem höheren Energieniveau als der Singlett des Benzophenons,

der Tripletts des Naphthalins jedoch unter dem Tripletts des Benzophenons liegt, wird dieser Vorgang von den Autoren mit einem Tripletts-Tripletts-Energieübertragungsmechanismus gedeutet.

Sowohl mit Hilfe der Elektronenspinresonanz¹²²⁾, als auch mit der Methode der Blitzphotolyse⁸⁵⁾ konnte der durch Benzophenon photosensibilisierte Tripletts des Naphthalins nachgewiesen werden. Porter und Wilkinson geben aus diesen Messungen eine Lösch - Halbwertskonzentration von $5 \pm 2 \times 10^{-3}$ Mol/l Naphthalin an. Die Löschgeschwindigkeitskonstante beträgt $k = 2.7 \times 10^9$ l/Mol x sec.; auch Moore und Ketchum konnten mittels kinetischer Untersuchungen zeigen, daß es sich hier um eine diffusionskontrollierte Reaktion handelt¹²³⁾.

3. Erniedrigung der Quantenausbeute durch Redox-Systeme

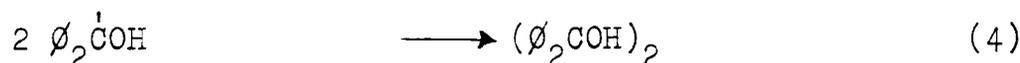
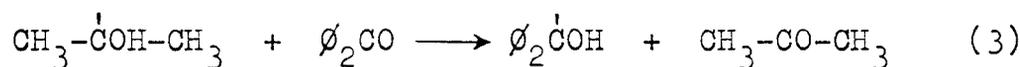
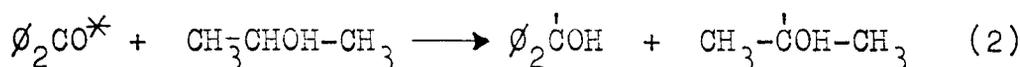
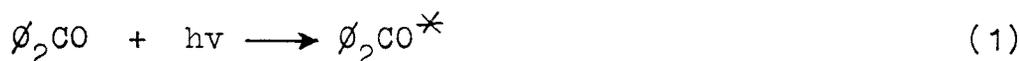
Die Quantenausbeute der Benzpinakonbildung kann nicht nur physikalisch durch Löschung des angeregten Zustands erniedrigt werden, sondern auch chemisch durch einen Wasserstoffübertragungsmechanismus^{6), 84)}. Als Wasserstoffüberträger dienen Thioalkohole bzw. Disulfide nach den Reaktionen:



Auf diese Weise stellt sich von beiden Seiten her ein Gleichgewicht an Thioalkohol und Disulfid ein. Das Thioalkohol-Disulfid-System hemmt die Pinakonbildung stärker als das Naphthalin, da dieses mit den nur kurzlebigen angeregten Zuständen, jenes jedoch mit den vergleichsweise langlebigen Radikalen reagiert.

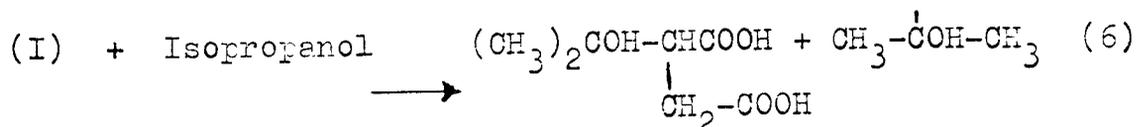
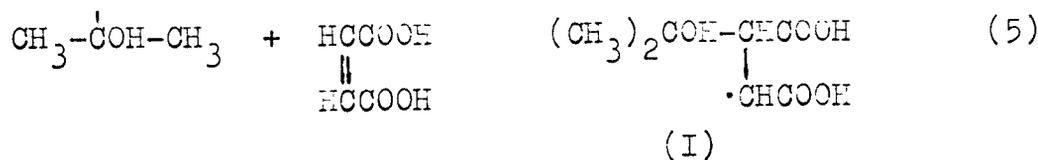
4. Verlauf der Radikalreaktionen

Eingangs wurde erwähnt, daß die primär auftretenden Zwischenprodukte Hydroxymethylradikale sind. Der weitere Verlauf der Reaktion wurde in erster Linie von Pitts¹²⁴⁾ und Schenck¹²⁵⁾ untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, daß die Quantenausbeute der Pinakonbildung in Isopropanol $\phi = 2$ Mol/einstein, die der Acetonbildung $\phi = 1$ Mol/einstein ist, d.h. pro angeregtes Benzophenon werden zwei Benzophenon- und ein Isopropanolmolekül umgesetzt. Daraus ergibt sich die Brutto-reaktion:



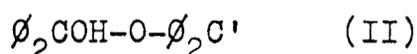
In Gegenwart von Benzophenon kann also das 2-Hydroxypropyl-(2)-Radikal nicht dimerisieren oder disproportionieren.

Der Nachweis dieses Radikals gelang chemisch: In Gegenwart von Maleinsäure reagiert es rascher mit dieser als mit Benzophenon. Es bildet sich (in einer Kettenreaktion) Terebinsäure^{124), 126)}:

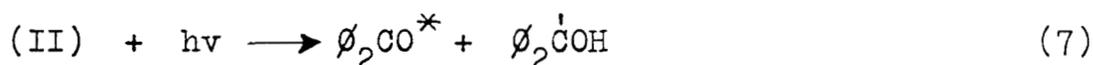


Der Kettenabbruch mag über ein $\phi_2\overset{\cdot}{\text{C}}\text{OH}$ -Radikal geschehen.

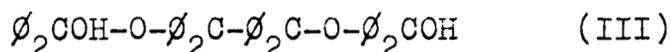
Spektroskopisch zeigte sich aber, daß die Reaktion (4), vielleicht auch die Reaktion (3) nicht so einfach abläuft, wie es die Gleichungen darstellen. Vielmehr erscheint ein relativ langlebiges gefärbtes Zwischenprodukt (Lebensdauer ca. 5 min. $\lambda_{\max} = 330 \text{ m}\mu$). Böeseken¹²⁷⁾ beobachtete schon 1921 bei der Bestrahlung von Terephthalophenon in Cyclohexanol eine gefärbte "Photosubstanz", die sowohl bei weiterer Bestrahlung als auch beim Schütteln mit Luft wieder verschwand. Eine Deutung konnte Böeseken noch nicht geben. Ähnlich verhält sich nun auch das Benzophenon. Pitts¹²⁴⁾ und Schenck¹²⁵⁾ nehmen an, daß das entstandene $\phi_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ - Radikal sich an unumgesetztes Benzophenon anlagert und das Radikal (II) bildet.



Durch Lichteinwirkung kann (II) wieder gespalten werden:



Da dabei nach Pitts¹²⁴⁾ wieder ein angeregtes Benzophenon entsteht, sinkt die Quantenausbeute der Photoreduktion des Benzophenons nicht. Auch thermisch spaltet dieses Radikaladdukt leicht. Eine Dimerisierung zweier solcher Radikale zu (III) wird ebenfalls erwogen.



Dieses Produkt ist als Halbacetal hydrolyseempfindlich und spaltet in zwei Benzophenonmoleküle und ein Benzpinakon.

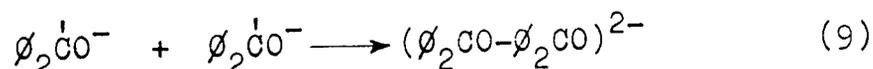
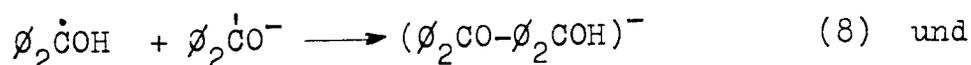
Den Austausch $\phi_2\overset{14}{\text{C}}\text{OH} + \phi_2\overset{12}{\text{C}}\text{O} \rightarrow \phi_2\overset{14}{\text{C}}\text{O} + \phi_2\overset{12}{\text{C}}\text{OH}$ konnte Franzen¹²⁸⁾ nachweisen, indem er markiertes Benzhydrol zusammen mit einem variierenden Überschuß an Benzophenon bestrahlte und die Aktivität des Benzpinakons maß.

Ein FeCl_3 reduzierendes kurzlebige Produkt wurde nach Bestrahlung bei -30°C nachgewiesen. Tetraäthyl-p-phenylendiamin wird jedoch nicht angegriffen¹²⁹⁾. Durch diese Austauschversuche werden auch die Ergebnisse von Cohen¹³⁰⁾ erklärt. Cohen fand, daß bei der Bestrahlung von o-Chlorbenzophenon in Gegenwart von Benzhydrol das gemischte Pinakon, bei der Bestrahlung von Benzophenon mit o-Chlor-Benzhydrol nur Benzpinakon entsteht. Demnach wirkt das intermediär entstehende o-Chlorphenylphenylhydroxymethylradikal reduzierend auf das Benzophenon; bei Benzophenonüberschuß bildet sich das reine Benzpinakon.

Der Austausch wird von Schenck¹²⁵⁾ als Beweis für die Bildung der Radikaladdukte angesehen, jedoch sind auch andere Redox-Mechanismen denkbar¹²⁸⁾.

Kinetische Untersuchungen von Beckett und Porter mit Hilfe der Blitzphotolyse⁵³⁾ ergaben einen Abfall der $\text{O}_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ - Radikale ($\lambda = 545 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 5.1 \times 10^3 \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\lambda = 330 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 2 \times 10^4 \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) nach der zweiten Ordnung unabhängig von der Benzophenonkonzentration im Bereich von 10^{-1} bis 10^{-4} Mol/l .

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist für die Dimerisierungsreaktion (in Isopropanol) $k = 5.7 \times 10^7 \text{ l/Mol sec}$. Bei der Messung der pH - Abhängigkeit erhielten die Autoren für die Reaktionen



Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von $k_8 = 1.1 \times 10^9 \text{ l/Mol sec}$ bzw. $k_9 = 1.9 \times 10^5 \text{ l/Mol sec}$. Die Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Konzentration an Benzophenon

(8×10^{-6} Mol/l $\phi = 0.84$ (Mol/einstein); 1×10^{-1} Mol/l, $\phi = 1.9$ (Mol/einstein)) deuten die Autoren mit einer bei niedrigen Benzophenonkonzentrationen beginnenden Disproportionierung der 2-Hydroxy-propyl-(2)-Radikale in Isopropanol und Aceton.

Das von Pitts¹²⁴⁾ und Schenck¹²⁵⁾ gefundene Photoprodukt kann mit den bei der Blitzphotolyse auftretenden Radikalen nicht identisch sein, da die Lebenszeiten zu verschieden sind. Die Lebensdauer des Photoproduktes liegt im Minuten-, das der Radikale im Millisekundenbereich. Es ist vielleicht daran zu denken, daß das Photoprodukt das Isobenzpinakon¹³¹⁾ darstellt, welches sich thermisch in das Benzpinakon umlagert.

A.C. Testa¹³²⁾ maß die Quantenausbeute der Benzophenonabnahme in Isopropanol in Abhängigkeit von der Intensität des eingestrahlteten Lichts (313 m μ) und fand eine der Quadratwurzel der Intensität umgekehrt proportionale Beziehung. Die Deutung der Ergebnisse ist nicht befriedigend, da angenommen wird, daß bei hoher Lichtintensität die Diphenylhydroxymethylradikale direkt zu Benzpinakon und die ebenfalls entstehenden 2-Hydroxy-propyl-(2)-Radikale zu Pinakon dimerisieren; Pinakon wurde jedoch nicht bestimmt.

Bei niedrigem Quantenstrom dagegen sollen die 2-Hydroxy-propyl-(2)-Radikale zu dem halbacetalischen Benzophenonradikaladdukt reagieren und thermisch in Benzpinakon und Aceton spalten (s.o.).

Es ist eher daran zu denken, daß bei hohem Quantenstrom intermediär auftretende Produkte (Radikaladdukte oder Isobenzpinakon s.o.) das Licht absorbieren, ohne daß eine photochemische Folgereaktion eintritt: die Quantenausbeute

der Benzophenonabnahme sinkt. Bei niedrigem Quantenstrom reagieren die Radikaladdukte thermisch zu den Endprodukten; der Anteil der von ihnen absorbierten Quanten nimmt ab, so daß die Quantenausbeute der Benzophenonabnahme ansteigt.

G. Zusammenfassung

=====

1. Bei der Co-60- γ -Radiolyse des Isopropanols entstehen neben anderen Produkten Aceton, Acetaldehyd, Pinakon, Butandiol(2,3) und Äthanol. Die G-Werte dieser Produkte wurden bestimmt.
2. Die strahlenchemischen Ausbeuten an Aceton, Acetaldehyd, Pinakon und Butandiol wurden in Mischungen von Isopropanol mit Benzol, Naphthalin, Benzophenon, p-Hydroxybenzophenon, Thiophenol, Benzylalkohol, Triphenylmethan, Wasser, Aceton, Cyclohexan und Schwefelsäure untersucht.
3. Bei der Co-60- γ -Bestrahlung von Isopropanol-Benzophenon-Mischungen entstehen Benzpinakone. Es wurden verschiedene substituierte Benzpinakone dargestellt. Das auf strahlenchemischen Wege erhaltene 4,4'-Dihydroxybenzpinakon konnte auf andere Weise bisher noch nicht hergestellt werden.
4. Es wird der Schluß gezogen, daß die Hauptmenge des bei der Co-60- γ -Radiolyse von Isopropanol entstehenden Acetons aus einer Disproportionierung der 2-Hydroxypropyl-(2)-Radikale stammt.
5. In dem System Benzol-Benzophenon-Isopropanol findet Energieleitung vom Benzol zum Benzophenon statt. Das Benzophenon dehydriert aus seinem angeregten Zustand Isopropanol zu Aceton. Aus der erhöhten Acetonausbeute folgt, daß 12 % der vom Benzol absorbierten Strahlenenergie auf das Benzophenon übertragen wird.

6. Mit Hilfe der Massenspektrometrie konnte gezeigt werden, daß für die Primärprozesse bei der Co-60- γ -Radiolyse auch Ionen-Molekülreaktionen in Betracht zu ziehen sind. Zwei Reaktionen laufen nebeneinander ab:

- a) Protonenübertragung
- b) Wasserstoffatomübertragung.

7. Die strahlenchemische Zersetzung des Isopropanols wird durch die Reaktionen des Isopropanolradikalkations und des solvatisierten Elektrons gedeutet.

H. Literaturverzeichnis

=====

- 1) W.R. McDonell und A.S. Newton, J.Amer. chem. Soc. 76,
4651 (1954)
- 2) M.A. Sweeney, Report UCRL 9983
- 3) G.E. Adams, J.H. Baxendale und R.D. Sedgwick, J. physic.
Chem. 63, 854 (1959)
- 4) R.H. Johnsen und D.A. Becker, J. physic. Chem. 67, 831
(1963)
- 5) J.G. Burr und J.O. Strong, J. physic. Chem. 63, 873
(1959)
- 6) S.G. Cohen, S. Orman und D.A. Laufer, J. Amer. chem. Soc.
84, 3905 (1962)
- 7) U. Peters, Diplomarbeit Karlsruhe (1963)
- 8) G. Lang, Diplomarbeit Karlsruhe (1963)
- 9) A.O. Allen, J. Phys. and Colloid Chem. 52, 479
(1948)
- 10) D.E. Lea, "Action of Radiolysis on Living
Cells", Cambridge Univ. Press (1946)
- 11) M. Burton, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges.
physik. Chem. 64, 975 (1960)
- 12) A. Kuppermann, Nucleonics 19, N^o 10, 38 (1961)
- 13) A. Kuppermann und G.G. Belford, J. chem. Physics 16,
1412 (1962)
- 14) O. Klein und S. Rosseland, Z. Phys. 4, 46 (1921)
- 15) J. Frank, Z. Phys. 9, 252 (1922)
- 16) Th. Förster in: M. Burton, J.S. Kirby-Smith und J.L. Magee:
"Comparative Effects of Radiation",

- S. 300, John Wiley and Sons, New York
(1960)
- 17) Th. Förster, Ann. Physik 2, 55 (1948)
- 18) R.A. Marcus J. physic. Chem. 24, 966 (1956)
- 19) M. Burton, J.L. Magee und A.H. Samuel, J. chem. Physics
20, 760 (1952)
- 20) J.L. Magee in: M. Burton, J.S. Kirby-Smith und J.L. Magee:
"Comparative Effects of Radiation",
S. 130, John Wiley and Sons, New York
(1960)
- 21) A. Weinreb, J. chem. Physics 17, 133 (1957)
- 22) J.B. Birks, Phys. Rev. 94, 1567 (1954)
- 23) D. Schulte-Frohlinde und H. Güsten, Z. physik. Chem.
[Frankfurt/M.] 29, 281 (1961)
- 24) E. Collinson, J.J. Conlay und F.S. Dainton, Nature
[London] 194, 1074 (1962)
- 25) S.G. Cohen und A. Weinreb, Proc. Phys. Soc. B 69, 593
(1956)
- 26) H. Kallmann und M. Furst, Phys. Rev. 79, 857 (1950)
H. Kallmann und M. Furst, Phys. Rev. 81, 853 (1951)
und in C.G. Bell und F.N. Hayes: "Liquid Scintillation
Counting", S. 3, Pergamon Press,
London (1958)
- 27) A.M. Brodsky, Y.A. Kolbanovsky und L.S. Polak, Inter-
national Journal of Applied Radiation
and Isotopes 13, 143 (1962)
- 28) L.E. Lyons und J.W. White, J.chem. Physics 29, 233(1958)

- 29) G.R. Freeman, J.chem. Physics, 33, 957 (1960)
- 30) T.J. Hardwick, J.physic. Chem. 66, 2132 (1962)
- 31) D. Schulte-Frohlinde, Atompraxis 7, 419 (1961)
- 32) M.C. Sauer, Jr. und C.M. Dorfman, J. chem. Physics
35, 497 (1961)
- 33) C.M. Dorfman, J.physic. Chem.62, 29 (1958)
- 34) P.J. Dyne, J.physic. Chem. 66, 767 (1962)
- 35) P.J. Dyne und J.Denhartog, Can.J. Chem. 40, 1616 (1962)
- 36) D. Schulte-Frohlinde und F. Erhardt, Liebigs Ann. Chem.
671, 88 (1964)
- 37) A.J. Swallow, "Radiation Chemistry of Organic
Compounds", Pergamon Press,
Oxford (1960)
- 38) H.L. Bradlow und C.A. Vander Werf, J.Amer. chem. Soc.
69, 1254 (1947)
- 39) M.A. Mihalescu, Bull. sect. sci. acad. roumaine 12,
N^o 4-5, 7 (1929)
- 40) M. Gomberg und J.C. Bailar, Jr., J. Amer. chem. Soc. 51,
2229 (1929)
- 41) T. Gäumann, Helv. chim. Acta 44, 1337 (1961)
- 42) A. Henglein, Hahn-Meitner-Institut, Berlin, mündl.
Mitteilung
- 43) G. Ciamiciam und P.Silber, Ber. dtsh. chem. Ges. 44,
1280 (1911)
- 44) N.C. Yang und Ding-Djung H. Yang, J.Amer. chem. Soc.
80, 2913 (1958)

- 45) K. Shima und S. Tsutsumi, Kogyo Kagaku Zasshi 64, 460
(1961)
- 46) R. Barker, Trans. Faraday Soc. 59, 375 (1963)
- 47) J. Kučera, Collection Czechoslov. Chem. Commun.
28, 1162 (1963)
- 48) F. Erhardt, Dissertation Karlsruhe (1962)
- 49) A. Henglein, J. Langhoff und G. Schmidt, J. physic. Chem.
63, 980 (1959)
- 50) D.R. Smith und W.H. Stevens, Nature [London], 200, 66
(1963)
- 51) A.F. Trotman-Dickenson und E.W.R. Steacie, J. chem. Physics
19, 329 (1951)
- 52) M.S. Kharasch, J.L. Rowe und W.H. Urry, J. org. Chemistry
16, 905 (1951)
- 53) A. Beckett und G. Porter, Trans. Faraday Soc. 59, 2038
(1963)
- 54) K.S. Pitzer, J. Amer. chem. Soc. 70, 2140 (1948)
- 55) J.H. Merz und W.M. Waters, J. chem. Soc. [London] 15 (1949)
- 56) M. Fujimoto und D.J.E. Ingram, Trans. Faraday Soc. 54,
1304 (1958)
- 57) R. Criegee, L. Kraft und B. Rank, Liebigs Ann. Chem.
507, 159 (1933)
- 58) R. Criegee, Angew. Chem. 50, 153 (1937)
Angew. Chem. 53, 321 (1940)
- 59) A.Y. Drummond und W.A. Waters, J. chem. Soc. [London]
3119 (1953)

- 60) R.S. Alger, T.H. Anderson und L.A. Webb, J.chem Physics
30, 695 (1959)
- 61) S. Smaller und M.S. Matheson, J. chem. Physics 28, 1169
(1958)
- 62) J.T. Allan, Quarterly Report (Okt. 1961) S. 16,
Mellon Institute RRL - 71 (Q 18)
- 63) P. Gray und A. Williams, Chem.Reviews 59, 239 (1959)
- 64) M.H.J. Wijnen, J.chem. Physics 28, 271 (1958)
- 65) M.H.J. Wijnen, J.chem. Physics 27, 710 (1957)
- 66) J.M. Ramaradhya und G.R. Freeman, Can. J. Chem. 39,
1836 (1961)
- 67) I.A. Taub und L.M. Dorfman, J. Amer. chem. Soc. 84,
4053 (1962)
- 68) J.J. Weiss, Ann. Rev. Phys. Chem. 4, 143 (1953)
- 69) E.M. Hayon und J.J. Weiss, 2nd U.N. Int. Conf. Peaceful
Uses of Atomic Energy, Geneva (1958)
- 70) J.W. Boag und E.J. Hart, J.Amer.chem.Soc. 84, 4090 (1962)
- 71) D. Schulte-Frohlinde und K. Eiben, Z. Naturforsch. 17 a,
445 (1962)
- 72) J. Jortner und R. Sharf, J.chem. Physics 37, 2506 (1962)
- 73) D. Schulte-Frohlinde und K. Eiben, Z. Naturforsch. 18 a,
99 (1963)
- 74) B.G. Ersov, A.K. Pikaev, P.J. Glazunov und V.J. Spizyn,
Doklady Akad. Nauk. SSSR 149, 363
(1963)
- 75) E. Collinson, F.S. Dainton, D.R. Smith und S. Tazuki,
Proc. chem. Soc. [London] 140 (1962)

- 76) G. Czapski und H.A. Schwarz, J. physic. Chem. 66, 471
(1962)
- 77) L. Dorfman, Science 141, 493 (1963)
- 78) E.J. Hart, News-Bull. Intern. (Argonne Natl. Lab.)
5, N^o 2, 7 (1963)
- 79) S. Gordon, E.J. Hart, M.S. Matheson, S. Rabani und J.K.
Thomas, J. Amer. chem. Soc. 85, 1375 (1963)
- 80) S. Gordon, E.J. Hart, M.S. Matheson, J. Rabani und J.K. Tho-
mas, Disc. Faraday Soc. 793 (1946)
- 81) L.S. Polak, N.J. Cernjak, V.A. Sachraj und A.S. Scerba-
kova, Neftechimija 1, 695 (1961)
- 82) H. Fischer, Kolloid-Z. 180, 64 (1962) und
Z. Naturforsch. 17 a, 354 (1962)
- 83) F.J. Duncan und A.F. Trotman-Dickinson, J. chem. Soc.
[London] 4672 (1962)
- 84) S.G. Cohen und W.V. Sherman, J. Amer. chem. Soc. 85,
1642 (1963)
- 85) G. Porter und F. Wilkinson, Trans. Faraday Soc. 57,
1686 (1961)
- 86) R.S. Mulliken Tetrahedron [London] 5, 253 (1959)
- 87) D.O. Schissler und P.D. Stevenson, J. chem. Physics
24, 926 (1956)
- 88) T.Ff. Williams, Nature [London] 194, 348 (1962)
- 89) F.W. McLafferty, Analytic. Chem. 29, 1782 (1957)
- 90) J.H. Beynon, "Mass Spectroscopy and its Application to
Organic Chemistry", S.275 ff, S. 353,
Elsevier Publishing Company,
Amsterdam (1960) und

- J.H. Beynon, G.R. Lester, R.A. Saunders und A.E. Williams,
Trans. Faraday Soc. 57, 1259 (1961)
- 91) J.H. Baxendale und R.D. Sedgwick, Trans. Faraday Soc.
57, 2157 (1961)
- 92) E. Lindholm und P. Wilmenius, Arkiv Kemi 20, 255 (1963)
- 93) P. Wilmenius und E. Lindholm, Arkiv Fysik 21, 97 (1962)
- 94) L. Farkas und Y. Hirshberg, J. Amer. chem. Soc. 59,
2450 (1937)
- 95) R.P. Porter und W.A. Noyes, Jr., J. Amer. chem. Soc.
81, 2307 (1959)
- 96) F.R. Pottie, A.G. Harrison und F.P. Lossing, Can. J.
Chem. 39, 102 (1961)
- 97) N.E. Bradbury, J. chem. Physics 2, 840 (1934)
- 98) H. Eyring, J.O. Hirschfelder und H.S. Taylor, J. chem.
Physics 4, 479 (1936)
- 99) H.S.W. Massey und E.H.S. Burshop, "Electronic and Ionic
Impact Phenomena", S. 225, 632,
Oxford University Press (1952)
- 100) J.A. Chupka, J. chem. Physics 30, 191 (1959)
- 101) L. Friedman und J. Turkevich, J. Amer. chem. Soc. 74,
1666 (1952)
- 102) L. Friedman, F.A. Long und M. Wolfsberg, J. chem.
Physics 27, 613 (1957)
- 103) J.G. Burr, J. physic. Chem. 61, 1477 (1957)
- 104) A.L. Wahrhaftig, "Advances in Mass Spectrometry", S.274,
Pergamon Press, London (1959)
- 105) R.H. Johnsen, J. physic. Chem. 65, 2144 (1961)

- 106) F.L. Mohler, J. Wash. Acad. Sci. 38, 193 (1948)
- 107) H.W. Washburn, H.F. Wiley, S.M. Rock und C.E. Berry,
Ind. Engng. Chem. analyt. Ed.
17, 74 (1945)
- 108) T.J. Hardwick, J. physic. Chem. 65, 101 (1961)
- 109) G. Ciamiciam und P. Silber, Ber.dtsch.chem.Ges. 33,
2911 (1900)
- 110) G. Ciamiciam und P. Silber, Ber. dtsh. chem. Ges. 34,
1530 (1901)
- 111) M.A. Berthoud, Helv. chim. Acta 16, 592 (1933)
- 112) E. Bergmann und Shun-ichiro Fujise, Liebigs Ann. Chem.
483, 65 (1930)
- 113) H.L.J. Bäckström, Z. physik. Chem. [Leipzig] , B 25,
99 (1934)
- 114) J.N. Pitts, Jr., H.W. Johnson und T. Kuwana, "Symp.
Reversible Photochemical Processes",
S. 195, Duke University Durham N.C.
(1962)
- 115) A. Beckett und G. Porter, Trans. Faraday Soc. 59, 2051
(1963)
- 116) G.M. Gantz und W.G. Summer, Textil Res.J. 27, 244 (1957)
- 117) C.P. Vale und W.G.K. Taylor, Chem. and Ind. 268 (1961)
- 118) W.M. Moore, G.S. Hammond und R.P. Foss, J. Amer. chem.
Soc. 83, 2789 (1961)
- 119) H.L.J. Bäckström und K. Sandros, Acta chem. scand. 14,
48 (1960)
- 120) G.S. Hammond, W.P. Baker und W.M. Moore, J. Amer. chem.
Soc. 83, 2795 (1961)

- 121) A. Terenin und V. Ermolaev, Trans. Faraday Soc. 52,
1042 (1956)
- 122) J.B. Farmer, C.L. Gardner und C.A. McDowell, J. chem.
Physics 34, 1058 (1961)
- 123) W.M. Moore und M. Ketchum, J. Amer. chem. Soc. 84, 1368
(1962)
- 124) J.N. Pitts, Jr., R.L. Letsinger, R.P. Taylor, J.M. Pat-
terson, G. Recktenwald und R.B. Martin,
J. Amer. chem. Soc. 81, 1068 (1959)
- 125) G.O. Schenck, W. Meder und M. Pape, Proc. 2nd U.N. Int.
Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy
29, 352 (1958)
- 126) G.O. Schenck, G. Kolzenburg und H. Grossmann, Angew.
Chem. 69, 1177 (1957)
- 127) J. Böeseken, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 40, 433
(1921)
- 128) V. Franzen, Liebigs Ann. Chem. 633, 1 (1960)
- 129) V. Franzen, Chem. Ber. 88, 1697 (1955)
- 130) W.D. Cohen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 39, 243
(1920)
- 131) H. Krauch, M.P.I. für Kohleforschung Mülheim (Ruhr),
mündl. Mitteilung: Bei der Bestrah-
lung tritt ein wahrscheinlich chinoid
gebautes mit dem Benzpinakon isomeres
Produkt auf.
- 132) A.C. Testa, J. physic. Chem. 61, 1341 (1963)