

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

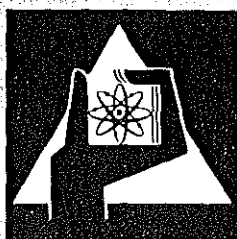
Dezember 1972

KFK 1717

Institut für Radiochemie

Eigenschaften und Reaktionen strahlenchemischer Zwischenprodukte in amorphen und kristallinen Alkalihydroxidhydraten

H. Wieczorek



**GESELLSCHAFT  
FÜR  
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

**KARLSRUHE**

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M.B.H.  
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 1717

Institut für Radiochemie

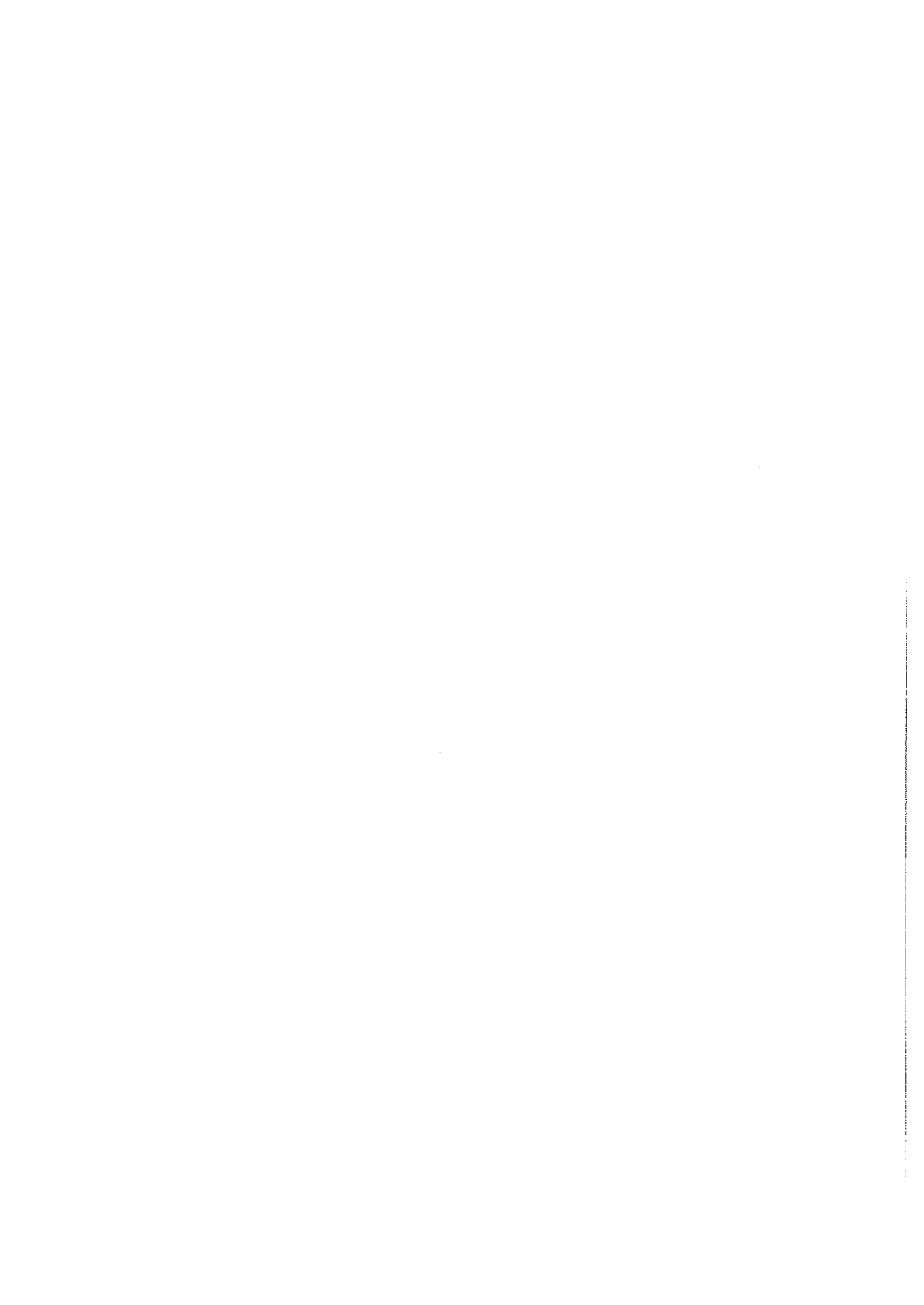
EIGENSCHAFTEN UND REAKTIONEN STRAHLENCHEMISCHER ZWISCHENPRODUKTE  
IN AMORPHEN UND KRISTALLINEN ALKALIHYDROXIDHYDRATEN

von

Herbert Wieczorek<sup>+)</sup>

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

<sup>+)</sup> Von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe  
genehmigte Dissertation



### Zusammenfassung

Die Reaktionen von strahlenchemisch erzeugten Elektronen in kristallinen und amorphen Alkalihydroxidhydraten werden diskutiert. Durch Einwirkung ionisierender Strahlung werden bei tiefen Temperaturen in kristallinen Alkalihydroxidhydraten u.a. im sichtbaren Bereich nicht absorbierende, diamagnetische Zentren gebildet, die bei Zuführung thermischer Energie in Elektronen zerfallen. Die gebildeten Elektronen - durch optische- und ESR-Spektren nachgewiesen - werden in der Kristallmatrix stabilisiert, wobei der Kristallwasser-Gehalt sowohl den stabilisierten Anteil als auch die Tiefe der Potentialmulde bestimmt. Das photochemische- und thermische Verhalten dieser Elektronen ist demjenigen in alkalischem Glas analog. Reaktionen von mobilen, sowie von photochemisch oder thermisch delokalisierten Elektronen mit aromatischen Carbonsäuren in amorphen Alkalihydroxidhydraten führen zur Bildung von Anionenradikalen, die aufgrund ihrer optischen- und ESR-Spektren identifiziert werden. Im Gegensatz zu flüssigen polaren Systemen findet eine rasche Protonisierung der Anionenradikale in eingefrorenen Lösungen nur in geringfügigem Maße statt. Statt dessen wird eine reversible photochemisch induzierte Elektronenübertragung zwischen dem Anionradikal und den stabilisierten Elektronen beobachtet.

### Abstract

The reaction of irradiation produced electrons in crystalline and amorphous alkali hydroxide hydrates is discussed. Ionizing radiation produces diamagnetic centres, non absorbing in the visible region, in crystalline alkali hydroxide hydrates at low temperature, which decompose thermally to electrons. These electrons are stabilized in a crystalline matrix. The content of crystalline water modifies the portion of the stabilized electrons and their energy level. The photochemical and thermal properties of these electrons are similar to those in alkaline glasses. Reactions of mobile as well as photo- or thermochemically delocalised electrons with aromatic carboxylic acids in amorphous alkali hy-

dioxide hydrates yield stabilized anion radicals, which are identified by their optical and ESR-spectra. Protonation of the anion radicals, known to occur rapidly in liquid polar systems, seemingly is not a significant process in the frozen solutions. A photochemically induced and reversible electron transfer between the anion radical and the trapping sites of the electrons is observed.

	<u>Gliederung</u>	Seite
1.	<u>Einleitung</u>	1
2.	<u>Problemstellung</u>	3
3.	<u>Experimenteller Teil</u>	4
3.1	<u>Präparation kristalliner Alkalihydroxidhydrate</u>	4
3.11	Herstellung von Impfkristallen	4
3.12	Herstellung von Einkristallen	4
3.2	<u>Herstellung kristalliner Proben für optische Messungen</u>	5
3.21	fensterlose Proben	5
3.22	Proben mit Quarzglasabdeckung	6
3.3	<u>Herstellung kristalliner Proben für ESR-Messungen</u>	7
3.4	<u>Herstellung glasig erstarrter Lösungen für:</u>	8
3.41	optische Messungen	8
3.42	ESR-spektroskopische Messungen	8
3.5	<u>Optische Messungen</u>	8
3.6	<u>ESR-spektroskopische Messungen</u>	11
3.61	Spektrometertyp	11
3.62	Temperiereinrichtung	11
3.63	Eichung	13
3.64	Bestimmung der Radikalkonzentration	13
3.65	Magnetfeld-Messung	14
3.66	Messung des g-Faktors	15
3.7	<u>Verwendete Chemikalien und deren Reinheit</u>	16
3.71	Lösungsmittel	16
3.72	Substanzen	16

3.8	<u>Bestrahlungsquelle, Dosisbestimmung und Energieabsorptionsfaktor</u>	16
3.81	$\gamma$ -Quelle	16
3.82	Dosisbestimmung und Energieabsorptionsfaktor	17
4.	<u>Ergebnisse</u>	19
4.1	<u>Optisches Verhalten der bei 77°K <math>\gamma</math>-bestrahlten Alkalihydroxidhydrate</u>	19
4.11	Alkalihydroxidhydrate, allgemeine Übersicht der Resultate	19
4.12	NaOH·3,5·H <sub>2</sub> O und NaOH·7·H <sub>2</sub> O-Kristallhydrate	22
4.121	Abhängigkeit der optischen Absorption von der Bestrahlungsdosis (NaOH·3,5·H <sub>2</sub> O)	23
4.122	Abhängigkeit der optischen Absorption von der Temperatur	24
4.123	Abhängigkeit der optischen Absorption von der Einstrahlung von Licht (NaOH·3,5·H <sub>2</sub> O)	26
4.124	Zerfallskinetik der optischen Absorption (NaOH·3,5·H <sub>2</sub> O)	27
4.125	Physikalische Eigenschaften und strahlenchemische Ausbeute der optischen Absorption (NaOH·3,5·H <sub>2</sub> O)	29
4.2	<u>Paramagnetisches Verhalten der bei 77°K <math>\gamma</math>-bestrahlten Alkalihydroxidhydrate</u>	33
4.21	Paramagnetismus in Alkalihydroxidhydraten	33
4.22	Mikrowellensättigungsverhalten des ESR-Zentralsignals im $\gamma$ -bestrahlten NaOH·3,5·H <sub>2</sub> O-Kristall bei 77°K	35
4.23	Abhängigkeit des ESR-Spektrums von der Temperatur	37
4.231	Abhängigkeit des ESR-Singulett-Signals im Spektrumbereich C von der Temperatur	39
4.24	Abhängigkeit des ESR-Zentralsignals von der Einstrahlung von Licht (NaOH·3,5·H <sub>2</sub> O)	41
4.25	Zerfallskinetik des ESR-Singulettsignals im Spektrumbereich C (NaOH·3,5·H <sub>2</sub> O)	42
4.26	Physikalische Eigenschaften des Singulett-Signals im Spektrumbereich C (NaOH·3,5·H <sub>2</sub> O)	44
4.27	Reversible Änderung des ESR-Spektrums eines $\gamma$ -bestrahlten NaOH·3,5·H <sub>2</sub> O-Kristalls mit der Temperaturerhöhung, bzw. -erniedrigung	44
4.3	<u>Optisches Verhalten der bei 77°K <math>\gamma</math>-bestrahlten, glasig eingefrorenen, alkalischen Lösungen aromatischer Carbonsäuren</u>	47
4.31	Optische Spektren	47
4.32	Abhängigkeit der optischen Absorption von der Temperatur	48



	Seite	
4.33	Veränderung der optischen Absorption bei Einstrahlung von Licht	50
4.34	Abhängigkeit der optischen Absorption von der Säurekonzentration	52
4.4	<u>Paramagnetisches Verhalten der bei 77°K <math>\gamma</math>-bestrahlten, glasig eingefrorenen, alkalischen Lösungen aromatischer Carbonsäuren</u>	54
4.41	ESR-Spektren	54
4.42	Änderung des ESR-Zentralsignals bei der Einstrahlung von Licht	55
5.	<u>Diskussion</u>	57
5.1	<u><math>\gamma</math>-Radiolyse wässriger Lösungen</u>	57
5.2	<u>Stabilisierte Elektronen in Alkalihydroxidhydraten</u>	59
5.21	Einleitung	59
5.22	Depot-Zentren	60
5.23	Stabilisierte Elektronen	61
5.24	Eigenschaften stabilisierter Elektronen	63
5.241	Thermische Stabilität	63
5.242	Photochemische Stabilität	65
5.243	G-Wert	65
5.25	Weitere Produkte der $\gamma$ -Radiolyse von Alkalihydroxidhydraten	66
5.3	<u>Reaktionen der Elektronen in <math>\gamma</math>-bestrahlten Alkalihydroxidgläsern</u>	66
5.31	Einführung	66
5.32	Anionenradikale aromatischer Carbonsäuren in $\gamma$ -bestrahlten, eingefrorenen Alkalihydroxid-Lösungen	67
5.33	Eigenschaften der Anionenradikale aromatischer Carbonsäuren	68
5.331	Thermische und photochemische Stabilität	68
5.332	Relative Reaktivität der Anionenradikale	69
6.	<u>Zusammenfassung</u>	70
6.1	<u>Ergebnisse</u>	70
6.2	<u>Deutung</u>	72
	<u>Literaturverzeichnis</u>	74



## 1. Einleitung

Das Interesse der Physik an Phänomenen der sichtbaren Kristallverfärbung durch energiereiche Strahlung ist ursächlich mit der Entdeckung der X-Strahlung im Jahre 1895 verbunden. 1925 griffen Gudden und Pohl<sup>1)</sup> Arbeiten von Röntgen<sup>2)</sup> auf und prägten im Zusammenhang mit Untersuchungen des lichtelektrischen Primärstroms in verfärbten Alkalihalogenid-Kristallen für diese sichtbare Verfärbung den Namen "Fremdfärbung erster Art".

In der folgenden Zeit wurden von R.Hilsch, E.Mollwo, R.W.Pohl, W.Schottky und A.Smakula wesentliche Beiträge zur Erforschung der Eigenschaften der sichtbaren "Farbzentren" geleistet<sup>3)</sup>.

Wir verstehen heute unter einem F-Zentrum ein in einer Anionenlücke<sup>++</sup> eines Ionenkristalls lokalisiertes Elektron, das die Ursache der Farbe ist.

Für die Untersuchung der Zwischenprodukte, die bei Einwirkung energiereicher Strahlung auf chemische Verbindungen entstehen, werden heute im wesentlichen zwei Methoden verwendet: die Pulsradiolyse oder Photoblitz-Technik einerseits und die Matrixstabilisierung bei tiefen Temperaturen andererseits.

Nach der letztgenannten Methode konnten im Jahre 1962 D.Schultefrohlinde und K.Eiben<sup>4)</sup> sowie J.Jortner und B.Sharf<sup>5)</sup> zeigen, daß bei der Bestrahlung einer amorphen, wäßrigen Matrix eine sichtbare, von stabilisierten Elektronen herrührende Verfärbung auftritt. Die Stabilisierung des Elektrons wird durch eine spezielle Anordnung der Wassermoleküle ermöglicht.

Voraussagen über einige Eigenschaften der in Wasser hydratisierten Elektronen sind schon vor ihrem direkten Nachweis durch Platz-

<sup>++</sup> Im Ionengitter der Alkalihalogenide liegen, abgesehen von Versetzungen, nur Kationen- und Anionenlücken vor (Schottky-Fehlordnung). Allgemein sind zwei Typen von Fehlordnungen im Kristallgitter anzutreffen: der Frenkel- und der Schottky-Typ. Eine Anionenlücke stellt ein Gitterelement dar, in dem das Anion fehlt. Sie ist von Kationen umgeben.

man<sup>6)</sup> gemacht worden, wobei die tiefblauen Lösungen von solvatisierten Elektronen in Ammoniak<sup>7)</sup> als Vorbild dienten. Nach der von Landau<sup>8)</sup> allgemein entwickelten Polaron-Theorie, die in verfeinerter Form von Davydov<sup>9)</sup>, Deigen<sup>10)</sup> und Jortner<sup>11)</sup> auf die in Ammoniak solvatisierten Elektronen angewandt wurde, besteht eine Parallele zwischen diesen und den F-Zentren in Ionenkristallen.

Die Stabilisierung von Elektronen in Ionenkristallen mit homöopolarem Bindungsanteil haben Pikaev et al<sup>12)</sup> nachgewiesen. Dabei wurde an Arbeiten von H.Barzynski und D.Schulte-Frohlinde angeknüpft<sup>13)</sup>, die beim Aufwärmen  $\gamma$ -bestrahlter Alkalihydroxidhydrate die Bildung einer Rotfärbung beobachten konnten.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß die Art der Matrix die Ausbeute der stabilisierten Elektronen wesentlich beeinflusst. In Kristallhydraten werden weit weniger Elektronen stabilisiert als in glasig erstarrten Lösungen mit gleichen Konzentrationen an alkalischen oder neutralen Salzen.

## 2. Problemstellung

Aus den bisher vorliegenden Ergebnissen über die Eigenschaften stabilisierter Elektronen in  $\gamma$ -bestrahlten, eingefrorenen, alkalischen Lösungen und von Alkalihydroxidhydraten ergibt sich eine Reihe ungelöster Probleme, z. B.:

Weshalb entwickelt sich in  $\gamma$ -bestrahlten Alkalihydroxidhydraten nach dem Erwärmen eine Absorption im sichtbaren Bereich im Gegensatz zu  $\gamma$ -bestrahlten, amorphen, alkalischen Gläsern?

Um diese Frage zu beantworten, sollten die Absorptions- und ESR-Spektren sowie die Bildung und der Zerfall der Farbzentren in Abhängigkeit von der Dosis, der Temperatur und der Art der Hydrate studiert werden.

Die Entwicklung eines Farbzentrums erst nach der Erwärmung interessiert u.a. deswegen, weil Pikaev et al bereits zeigten, daß die Ursache dieses Farbzentrums im kristallinen Alkalihydroxidhydrat ein stabilisiertes Elektron ist. Es tritt daher die Frage auf, woher dieses Elektron beim Erwärmen kommt.

Im Zusammenhang mit der Bildung und dem Verschwinden der stabilisierten Elektronen stellt sich weiterhin die Frage nach ihrer chemischen Reaktivität und der strahlenchemischen Ausbeute.

Das chemische Verhalten der Elektronen kann durch die Einführung von Reaktionspartnern in die Alkalihydroxidhydrate untersucht werden. Da für diese Untersuchungen eine homogene Verteilung der Elektronenfänger notwendig ist, die bei der Dotierung von Alkalihydroxidhydraten nicht in ausreichendem Maß gewährleistet wird, bieten sich für diese Untersuchungen glasig erstarrte, wässrige Alkalihydroxidlösungen an. Als Elektronenfänger sollten möglichst aromatische Substanzen gewählt werden, weil deren Absorptionsspektren in den alkalischen Gläsern in Abhängigkeit von der Dosis, der Konzentration und der Temperatur gemessen werden können.

### 3. Experimenteller Teil

#### 3.1 Präparation kristalliner Alkalihydroxidhydrate

##### 3.11 Herstellung von Impfkristallen

Alkalihydroxidhydrate werden aus wässrigen Alkalihydroxidlösungen entsprechender Zusammensetzung hergestellt. Zuerst werden Impfkristalle gezüchtet, indem die Alkalihydroxidlösung entsprechend dem Zustandsdiagramm<sup>14)</sup> auf eine Temperatur abgekühlt wird, die etwa 0,5 Grad unter der Schmelztemperatur des gewünschten Alkalihydroxidhydrates liegt. Ein Tropfen dieser Lösung wird an einem Glasstab in flüssigen Stickstoff (77°K) eingetaucht. Der Glasstab mit der glasig erstarrten Lösung wird anschließend in die temperierte Lösung gebracht und an der Wandung des Gefäßes gerieben. Die Kristallbildung am Glasstab setzt ein, wenn die Temperatur des Bades erreicht ist. Derart hergestellte Impfkristalle wachsen innerhalb eines Tages bis zu einer Länge von etwa 3 mm.

##### 3.12 Herstellung von Einkristallen

In einem verschließbaren Glasgefäß wird eine Alkalihydroxidlösung auf eine Temperatur abgekühlt, die 0,25 Grad unterhalb des Kristallschmelzpunktes liegt. Die Impfkristalle werden auf einem Glassieb dicht unter die Lösungsoberfläche gebracht und das Gefäß wird luftdicht verschlossen. Auf dem Glassieb setzt nun das Kristallwachstum ein. Die auf diese Weise hergestellten Einkristalle erreichen während einer Wachstumszeit von 2 Tagen eine Kantenlänge bis zu 5 cm.

Um den Einbau von etwaigen Fremdionen oder eine Konzentrationsverarmung, bzw. Übersättigung der Kristallkomponenten zu verhindern, wird die Züchtung in großen Mengen (500 ml) Lösung vorgenommen. Das Kristallwachstum wird nur bis zu einer Kantenlänge von etwa 3cm betrieben, wobei stets auf eine Temperaturkonstanz in der Vertikalen der Gefäßwand (Durchmesser 5 cm) geachtet wird.

Die Schmelzpunktmessung der Alkalihydroxidhydrate wird in einem thermostatisierten und abgeschlossenen Gefäß mit einem Thermometer und einem geeichten Thermoelement durchgeführt.

Zur Weiterverwendung werden die Einkristalle im gekühlten Stickstoffstrom von der Mutterlauge befreit und, um Kohlendioxid-Absorption zu verhindern, unter flüssigem Stickstoff zerkleinert, um sie in ein ESR-Röhrchen abfüllen zu können, bzw. in abgeschlossenen Gefäßen zum Schmelzen gebracht. Diese Kristallschmelze wird zur Herstellung von kristallinen Proben für optische Messungen benutzt.

### 3.2 Herstellung kristalliner Proben für optische Messungen

#### 3.21 Fensterlose Proben

Für die Herstellung von optisch transparenten Kristallproben wird eine verbesserte Vorrichtung nach K.Eiben<sup>15)</sup> verwendet. Sie besteht aus einem Messingrahmen (Abb.1), der beiderseitig mit plangeschliffenen Messingplatten abgedeckt ist. Die Messingplatten haben unterschiedliche Stempeltiefen und können zur Herstellung verschieden dicker Kristallschichten ausgetauscht werden.

In dem auf etwa 5 Grad unter dem Schmelzpunkt des Kristalls abgekühlten Messingrahmen wird ein Kristall geeigneter Größe fixiert. Der verbleibende Hohlraum zwischen den Abdeckplatten wird mit Lösung aus geschmolzenem Kristall ausgefüllt. Der gesamte Arbeitsgang wird unter der Atmosphäre eines inerten Gases durchgeführt. Der ausgefüllte und abgedeckte Messingrahmen wird in einem PVC-Beutel luftdicht verschlossen und in einem Flüssigkeitsbad bei einer Temperatur von 0,25 Grad unterhalb des Festpunktes des Alkalihydroxidhydrates getempert. Der verwendete Kryostat gewährleistet eine Temperaturkonstanz von  $\pm 0,1$  Grad.

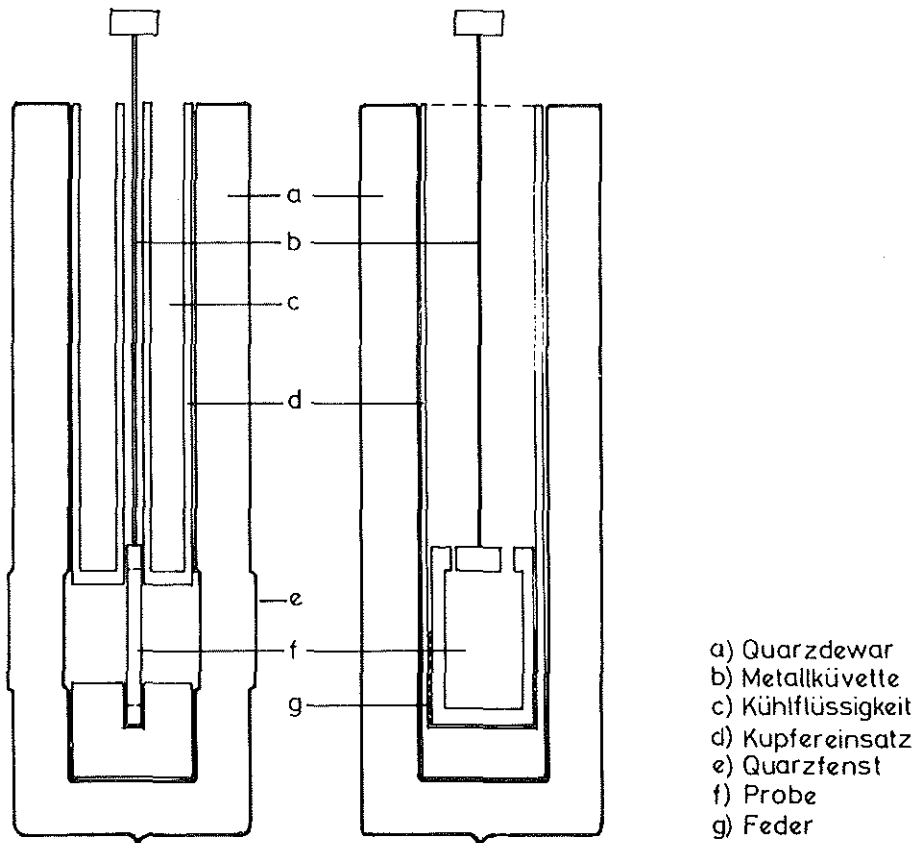


Abb. 1 Quarzglasgefäß mit planparallelen Platten und Messingküvette zur Messung von Absorptionsspektren bei tiefen Temperaturen.

### 3.22 Proben mit Quarzglasabdeckung

Die Herstellung optisch transparenter Natriumhydroxidhydrate, die beiderseitig mit Suprasil-Quarzglas abgedeckt sind, erfolgt sinngemäß, wie unter 3.21 beschrieben. Hierfür wird eine Vorrichtung nach H. Blume<sup>16)</sup> verwendet (Abb.2).

Bei der  $\gamma$ -Bestrahlung werden auch im Quarzglas Radikale gebildet, die eine Lichtabsorption im sichtbaren Bereich hervorrufen. Diese wird während der Messung dadurch eliminiert, daß im parallelen Strahlengang des Spektrometers Quarzabdeckfenster



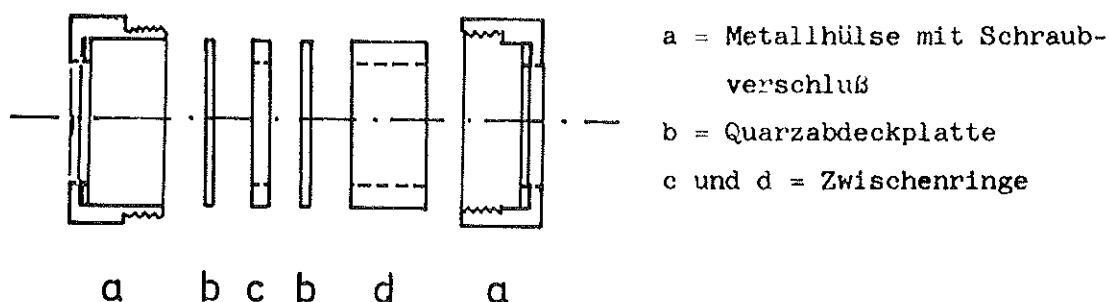


Abb.2 Metallhülse mit Quarzküvette zur Herstellung von Proben.

Die Kristallstärke ist variierbar durch Änderung der Breite des Zwischenringes c.

in der Küvette (Abb.2,b) mit dem unbestrahlten Kristall verwendet werden, die zuvor unter den gleichen Bedingungen wie die Probe bestrahlt wurden. Da sich ein bei  $77^{\circ}\text{K}$   $\gamma$ -bestrahltes Quarzglas beim Aufwärmen auf Zimmertemperatur aufhellt, sind die Messungen mit einem Fehler behaftet. Dieser Meßfehler ist jedoch aufgrund der verwendeten kleinen  $\gamma$ -Dosen (bis 2 Mrad) und dünnen Abdeckplatten (1mm) unbedeutend gegenüber der in der Probe auftretenden Absorption und verfälscht die Messung nicht.

### 3.3 Herstellung kristalliner Proben für ESR-Messungen

Die nach 3.12 gezüchteten Einkristalle werden unter flüssigem Stickstoff im Achatmörser zu einer Größe von etwa 1,5 mm zerkleinert und ebenfalls unter flüssigem Stickstoff in ein einseitig abgeschmolzenes Quarzrohr (Durchmesser 4,5 mm) bis zu einer Höhe von 3 mm eingefüllt. Zur Entfernung des im Rohr befindlichen flüssigen Stickstoffs oder einkondensierter Luft wird das Röhrchen in flüssigen Sauerstoff getaucht. Danach wird die Probe bei  $77^{\circ}\text{K}$  auf  $10^{-5}$  Torr evakuiert und abgeschmolzen.

Nach der Bestrahlung wird das eine Ende des Proberöhrchens, in dem nachfolgend die ESR-Messungen durchgeführt werden, durch Ausglühen von paramagnetischen Zentren befreit.

Das bestrahlte Kristallpulver wird dabei im anderen Ende des Röhrchens unter flüssigem Stickstoff gekühlt und anschließend durch Kippen des Röhrchens in den ausgeglühten Teil überführt.

### 3.4. Herstellung glasig erstarrter Lösungen für:

#### 3.41 Optische Messungen

Gereinigte aromatische Carbonsäuren werden unter Kühlung in einer 10 molaren NaOH/KOH-Lösung (Anteile 1 : 1) aufgelöst und danach auf eine Alkalikonzentration von 7 M/l verdünnt. Mittels einer Injektionsspritze wird die Lösung in den beiderseitig abgedeckten, auf 77°K gekühlten Messingrahmen (Abb.1) eingespritzt. Die Lösung erstarrt zu einem transparenten Glas.

#### 3.42 ESR-spektroskopische Messungen

Alkalische Lösungen (7 M NaOH/KOH) aromatischer Carbonsäuren werden aus einem Kapillarröhrchen auf flüssigen Stickstoff getropft. Dabei entstehen glasig transparente Kugeln, wenn das Volumen der Kugeln klein gehalten wird. Die Kugeln haben einen Durchmesser von etwa 2mm, sie werden unter flüssigem Stickstoff in ESR-Röhrchen abgefüllt. Die Proberöhrchen werden, wie unter 3.3 beschrieben, abgeschmolzen, bestrahlt und durch Ausglühen zur ESR-Messung vorbereitet.

### 3.5 Optische Messungen

Die Absorptionsspektren im Bereich von 220 bis 720 nm, bzw bis 1800 nm werden in einem registrierenden Doppelstrahl-Spektrometer, Modell Cary 14, bzw. Cary 14R gemessen. Das Modell Cary 14R verfügt zusätzlich über eine "high intensity source" für den sichtbaren und IR-Bereich. Das Spektrometer ist mit einem Quarzdewargefäß mit planparallelen Platten (Abb.1) ausgerüstet, das zwischen Monochromator und Empfänger anstelle des Küvettenhalters montiert ist. Im Dewargefäß befindet sich ein

Kupferblock als Führungsschiene für den Messingrahmen. Um das Beschlagen der Außenfenster des Gefäßes zu verhindern, wird der Küvettenraum mit trockener Luft durchflutet. Zur Temperatureinstellung wird der Kupferblock entweder mit flüssigem Stickstoff gekühlt oder mit Luft erwärmt. Die Temperatur der Kristall-, bzw. der glasigen Proben wird mittels eines geeichten Thermoelements bestimmt, das in der Küvette eingefroren ist.

Für kinetische Messungen wird eine verbesserte Vorrichtung nach H. Blume<sup>16)</sup> verwendet. Der Probenhalter (Abb.3), ein zylindrischer Messingrahmen, in der sich die Küvette (Abb.2) mit der Probe befindet, wird von innen über ein Zuleitungsrohr mit einem getrockneten Stickstoffstrom umspült. Die Temperatureinstellung dieses Gasstromes, der durch Verdampfung von flüssigem Stickstoff erzeugt wird, erfolgt durch ein geeichtes Potentiometer, dessen Spannung der eines Thermoelementes entspricht. Die Potentiometerspannung und die Spannung des am Messingrahmen befestigten Thermoelementes werden über eine Brückenschaltung verglichen. Tritt zwischen beiden eine Differenz auf, regelt die resultierende Diagonalspannung die Heizspannung. Diese wird an eine Widerstandsspirale angelegt, die sich in einem doppelwandigen, evakuierten Zuleitungsrohr befindet. Die Küvette hat mit dem Messingrahmen einen guten, wärmeleitenden Kontakt, sodaß nach einer Zeit von etwa 5 min Temperatureinheitlichkeit gewährleistet ist. Rahmen mit Küvette befinden sich, eingerastet am oberen Rand (zur Fixierung der Lage), in einem doppelwandigen, evakuierten Quarzgefäß, dessen optische Fenster bis 180 nm lichtdurchlässig sind. Rahmen mit Küvette sind durch eine STYROFOR-Isolierung von der Umgebung abgeschirmt. Eine an der Oberfläche der Isolierung eingefräste Rille erlaubt ein Entweichen des Kühlgases, welches zugleich die Funktion eines Spülmediums für die inneren Fenster übernimmt. Um von außen ein Beschlagen der Fenster zu verhindern, wird auch hier der Küvettenraum, wie oben beschrieben, mit trockener Luft durchflutet.

Diese Vorrichtung erlaubt die Einhaltung einer Temperaturkonstanz von  $\pm 0,2$  Grad in einem Temperaturbereich von 120 bis 550°K.

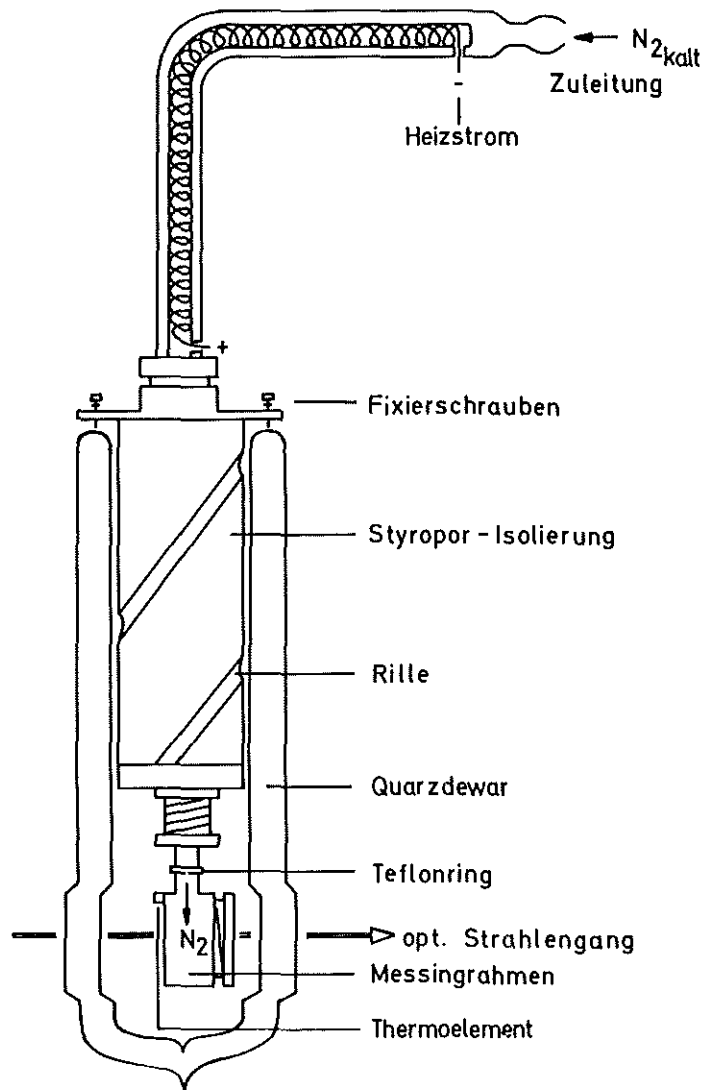


Abb.3 Vorrichtung zur Messung optischer Absorption im Temperaturbereich von 120 bis 550° K.

### 3.6 ESR-spektroskopische Messungen

#### 3.61 Spektrometertyp

Zur Messung der paramagnetischen Resonanz von freien Radikalen und spinentkoppelten Elektronen werden zwei Spektrometer der Fa. AEG (Berlin), Typ 20X und 10X, verwendet. Als Mikrowellengenerator wird ein frequenzstabilisiertes Klystron der Fa. Valvo, Typ 2K25, mit einer Ausgangsleistung von 25 mW und einer Frequenz von ca. 9000 MHz verwendet. Die benutzten Meßresonatoren der Fa. AEG (Berlin) sind vom Typ H102, bzw. H103. Sie sind mit einem Rubinkristall bestückt und an ihrer Stirnseite mit einem Fenster versehen, durch welches eine direkte Bestrahlung einer im Resonator befindlichen Probe möglich ist.

#### 3.62 Temperiereinrichtung

Zur Aufnahme von ESR-Spektren in Abhängigkeit von der Temperatur wird eine Apparatur der Fa. AEG (Berlin) verwendet. Die gewünschte Temperatur der Probe wird durch einen Stickstoffstrom eingestellt, dessen Temperatur durch Mischen eines kalten und eines warmen Gasstromes dem Sollwert angenähert und durch eine elektronisch gesteuerte Heizung auf den Sollwert eingependelt wird. Mit dieser Apparatur können, bei  $80^{\circ}\text{K}$  beginnend, Temperaturen bis  $600^{\circ}\text{K}$  auf  $\pm 1$  Grad eingestellt werden.

Der temperierte Stickstoffstrom wird durch ein evakuiertes, doppelwandiges Quarzrohr, von welchem ein Ende im ESR-Resonator montiert ist, mit der Probe in Berührung gebracht. Die Temperatur des Stickstoffstromes wird mit einem Thermoelement aus Kupfer/Konstantan überprüft. Das Thermoelement wird hierfür im Quarzrohr in der Höhe der sich im Resonator befindlichen Probe fixiert.

Für Messungen in Flüssigkeitskältebädern (fl. Stickstoff,  $K_p 77^{\circ}\text{K}$ , fl. Methan,  $K_p 109^{\circ}\text{K}$  oder fl. Äthylen,  $K_p 169,2^{\circ}\text{K}$ )

wurde ein evakuiertes Quarzgefäß (Abb.4) aus SUPRASIL (Fa. Heraeus, Quarzschmelze Hanau) in den ESR-Resonator eingebaut.

Eine Kondensation von Wasser an der Außenwandung des unversilberten Dewars wird durch Spülung des Resonatorhohlraumes mit trockenem Stickstoff vermieden.

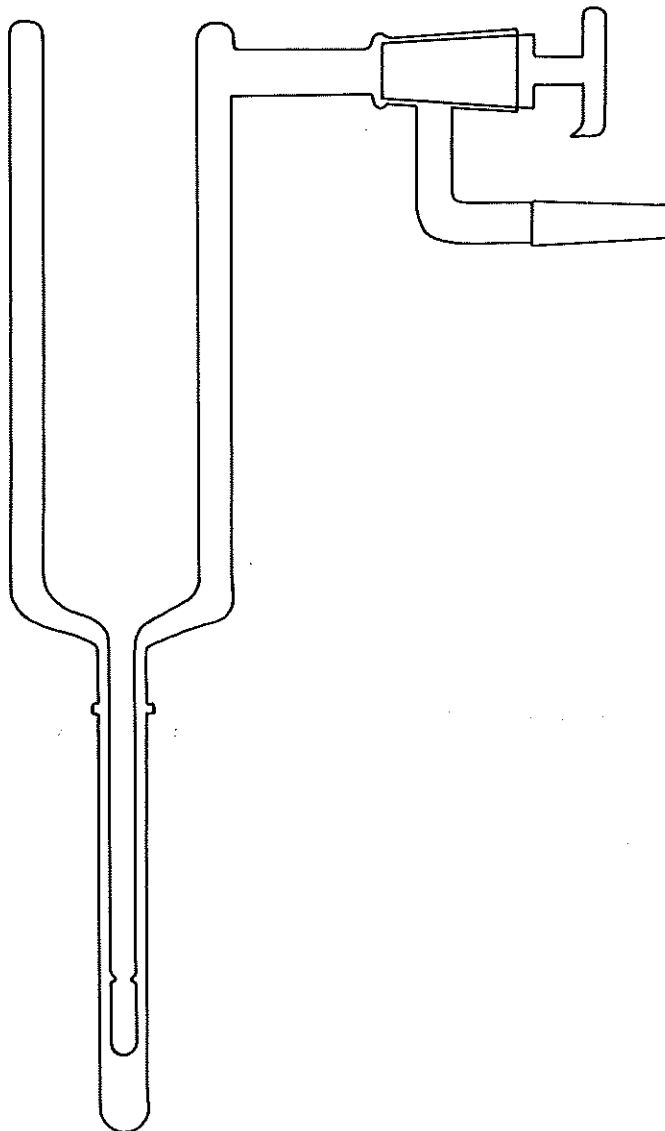


Abb.4 Evakulierbares Quarzgefäß aus SUPRASIL zur Aufnahme von ESR-Spektren bei Kochtemperaturen kondensierter Gase.

### 3.63 Eichung

Die Bestimmung der Anzahl, bzw. Konzentration freier Spins erfolgt nach einer von L.S.Singer<sup>17)</sup> vorgeschlagenen Methode. Ein synthetischer Rubinkristall, in dessen Gitter paramagnetische  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen eingebaut sind, dient als Sekundärstandart. Dieser Kristall ist im Resonatorraum so befestigt, daß er sich in einem Maximum der magnetischen Mikrowellenfeldstärke  $H_I$  befindet. Bei entsprechender Orientierung der Kristallachse des Rubins zum angelegten äußeren Magnetfeld wird die Überlagerung der Resonanzsignale des Rubins und der zu untersuchenden Probe vermieden. Zur Kontrolle wurde das Rubinsignal stets mitaufgezeichnet. Eine Änderung der Empfindlichkeit macht sich durch eine entsprechende Änderung der Amplitude des Rubinsignals bemerkbar. Sie wird zur Korrektur des Meßsignals verwendet.

Die Eichung des Rubinkristalls als Sekundärstandart erfolgt durch Flächenvergleich der aufgezeichneten ersten Ableitung des ESR-Signals mit der einer standartisierten Anthrazit-Kohle-Probe oder einer benzolischen Diphenylpicrylhydrazyl-Lösung (DPPH).

Die Bestimmung der absoluten Radikalkonzentration in der DPPH-Lösung erfolgt durch Messung der Extinktion E. Nach A.Henglein et al<sup>18)</sup> beträgt der Extinktionskoeffizient von DPPH in benzolischer Lösung bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 520 \text{ nm}$ :

$$\epsilon_{\text{DPPH}} = 1,15 \cdot 10^4 \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

### 3.64 Bestimmung der Radikalkonzentration

Nach D.J.E.Ingram<sup>19)</sup> ist die Fläche unter dem Absorptionssignal ein Maß für die Anzahl der freien Spins.

$$\text{Gl.1} \quad \int g(H) \cdot dH = c \cdot N$$

Bei empfindlichen ESR-Geräten wird infolge der Magnetmodulation und schmalbandiger Verstärkung nicht das Absorptionssignal  $g(H)$  selbst, sondern dessen erste Ableitung  $g'(H)$  aufgezeichnet. Um die gewünschte Fläche zu erhalten, müßte deshalb zweimal integriert werden.

Man kann das zweimalige Integrieren jedoch durch die Bestimmung des 1. Moments ersetzen. Durch partielle Integration von Gl.1 erhält man:

$$\text{Gl.2} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} g(H) \cdot dH = \left[ g(H)H \right]_{-}^{+} - \int_{-\infty}^{+\infty} g'(H)H \cdot dH = c \cdot N$$

wobei  $g'(H)$  der gemessene Kurvenverlauf der ersten Ableitung ist. Der zweite Term auf der rechten Seite der Gl.2 stellt das erste Moment dar. Da die ESR-Signale von Radikalen in fester Phase vorwiegend angenäherte Gauss-Verteilungen darstellen, vereinfacht sich die Auswertung zur Bestimmung des ersten Moments. Für die Messung des ersten Moments stand ein Planimeter der Fa. Amsler Co, (Schaffhausen, Schweiz) des Typs 2003/604 zur Verfügung.

### 3.65 Magnetfeld-Messung

Für Messungen der magnetischen Feldstärke wird der Effekt der kernmagnetischen Resonanz benutzt. Dabei wird die Magnetfeldmessung auf eine Frequenzmessung zurückgeführt. Die gemessene Frequenz  $\nu_1'$ , die bei der Kernresonanz einer Protonen enthaltenden Sonde auftritt, ist der magnetischen Feldstärke  $H_0$  proportional:

$$\text{Gl.3} \quad H_0 = 2,34878 \cdot 10^{-4} \nu_1'$$

Das Meßprinzip wurde von H. Winterhoff<sup>20)</sup> beschrieben.

Für die Messungen stand ein NMR-Feldmesser mit automatischer Regelung sowie ein Eichmarkengeber der Fa. AEG (Berlin) zur Verfügung.



### 3.66 Messung des g-Faktors

Die Energieabsorption paramagnetischer Dipolübergänge wird unter Resonanzbedingung durch die Gleichung 4 beschrieben:

$$\text{Gl. 4} \quad \Delta E = h \cdot \nu = g \mu_B \cdot H_0$$

$h$  = Planck'sches Wirkungsquantum =  $6,62 \cdot 10^{-27}$  erg·sec

$\nu$  = Mikrowellenfrequenz

$\mu_B$  = Bohr'sches Magneton

$H_0$  = Magnetfeldstärke

$g$  = Landé Faktor

Der g-Faktor ist eine spezifische Konstante. Sein absoluter Wert ist von der Art der Umgebung abhängig, in der sich das spinentkoppelte Elektron befindet. (Das freie Elektron hat einen g-Faktor von 2,0023)

Der g-Faktor wird durch Messung der Mikrowellenfrequenz und der magnetischen Feldstärke im Maximum der Elektronenresonanz (entspricht dem Wendepunkt der 1. Ableitung) bestimmt. Da die Absolutmessung der Mikrowellenfrequenz und der magnetischen Feldstärke langwierig ist, wird im allgemeinen eine Relativmessung durchgeführt, die auf einem Vergleich mit einer kristallinen DPPH-Probe beruht. Die ESR-Spektren der Probe und des DPPH werden unter gleichen Bedingungen aufgenommen. Für das DPPH-Radikal wird vorwiegend ein g-Faktor von  $2,0036 \pm 0,0002$  angenommen<sup>21)</sup>. Der g-Faktor einer unbekanntenen Probe errechnet sich nach Gl.5:

$$\text{Gl.5} \quad g = 2,0036 \frac{H_{\text{DPPH}} \cdot \nu_{\text{Probe}}}{H_{\text{Probe}} \cdot \nu_{\text{DPPH}}}$$

Die Mikrowellenfrequenz wird mit einem Frequenzzähler der Fa. Hewlett-Packard, Palo Alto, USA, gemessen. Hierzu wird zwischen Richtleiter und Dämpfungsglied in der Mikrowellenbrücke ein Teil der Klystronleistung über einen Richtkoppler

und Koaxialübergang abgezweigt und in den Frequenzzähler eingespeist.

### 3.7 Verwendete Chemikalien und deren Reinheit

#### 3.71 Lösungsmittel

Zur Herstellung der Lösungen wird zweifach destilliertes Wasser verwendet.

#### 3.72 Substanzen

Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumsulfat, Ammoniumaluminiumalaun, Zinksulfat, Bariumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumaluminiumalaun, Rubidiumhydroxid, Benzoesäure, Phthalsäure waren vom Reinheitsgrad "pro analysi" (Fa. Merck AG, Darmstadt, Fa. Fluka AG, Buchs, Schweiz) und wurden ohne weitere Reinigung für Versuche verwendet.

Isophthal-, Terephthal-, Hemimellit-, Trimellit-, Trimesin-, Prehnit-, Pyromellit- sowie Mellitsäure waren vom Reinheitsgrad "purum", bzw. "pract" (Fa. Fluka AG, Buchs, EGA-Chemie, Steinheim/Albuch, Fa. Ferak, Berlin). Sie wurden jeweils säulenchromatographisch gereinigt (Träger: Silika-Gel mit Wasser gesättigt<sup>22</sup>).

Die Reinheit wurde dünnschichtchromatographisch (DC) auf Polyamid als Trägersubstanz geprüft<sup>23</sup>). (Fließmittel: Diisopropyläther-Petroläther-Kohlenstofftetrachlorid-Ameisensäure-Wasser, im Verhältnis 50 : 20 : 20 : 8 : 1).

### 3.8 Bestrahlungsquellen, Dosisbestimmung und Energieabsorptionsfaktor

#### 3.81 $\gamma$ -Quelle

Verwendet wird eine Co-60- $\gamma$ -Quelle vom Typ GAMMACELL 220 der Fa. Atomic Energy of Canada Ltd. In der Quelle werden die

Proben in einem Dewargefäß unter flüssigem Stickstoff bestrahlt.

Für Bestrahlungsdosen  $> 5$  Mrad stand ein 5-22 Mrad Linearbeschleuniger, Typ V-77-03, der Fa. Varian Associates, Palo Alto, USA, zur Verfügung.

### 3.82 Dosisbestimmung und Energieabsorptionsfaktor

Der G-Wert als Maß der Ausbeute in einer strahlenchemischen Reaktion ist definiert als die Anzahl der umgesetzten oder gebildeten Moleküle pro 100 eV absorbiertes Energie.

Die Dosis der Stahlenquelle wurde mit Hilfe des Fricke-Dosimeters bestimmt. Aus dem bekannten G-Wert der strahlenchemischen Oxidation einer Eisen-II-Sulfatlösung<sup>24)</sup> wird die Dosisleistung D nach Gleichung 6 bestimmt:

$$\text{Gl.6} \quad D = 6,023 \cdot 10^{22} c / G \cdot t \cdot d \quad \text{eV/g min}$$

G = G-Wert  $\text{Fe}^{3+} = 15,6$  für Co-60- $\gamma$ -Strahlung

c = Konzentration der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen (Mol/l)

t = Bestrahlungszeit (min)

d = Dichte der  $\text{Fe}^{2+}$ -Lösung ( $\text{g/cm}^3$ )

Bei der Co-60- $\gamma$ -Strahlung werden Photonen und Compton-Elektronen gebildet, die in der Lösung absorbiert werden. Die absorbierte Energie ist daher der Elektronendichte des Mediums proportional. Das Verhältnis der Elektronendichten von Wasser und Lösung wird durch den Energieabsorptionskoeffizienten  $f_{\text{el}}$  wiedergegeben, mit dem die absorbierte Energie in reinem Wasser ( $D_{\text{H}_2\text{O}}$ ) korrigiert werden muß, um die absorbierte Energie in der Lösung ( $D_x$ ) zu erhalten (Gl.7).

$$\text{Gl.7} \quad D_x = f_{\text{el}} \cdot D_{\text{H}_2\text{O}}$$

Die absorbierte Dosis ist mit einem Eisen-II-Sulfat-Dosimeter nach Fricke<sup>24)</sup> bestimmt worden. Für die einzelnen Versuchsproben errechnen sich folgende Werte:

Probe ohne Quarzglas + Dewar absorbiert 90 %,

Probe mit Quarzglasfenster, bzw. Quarzglasröhrchen + Dewar absorbiert 85 % der jeweiligen Dosis der Strahlenquelle.

Die Proben sind bezüglich ihrer Lage im Dewar entsprechend fixiert.

Die Dosisbestimmung im Linearbeschleuniger erfolgt mittels weichmacherfreier PVC-Folien. Die absorbierte Dosis entspricht dem Verfärbungsgrad der Folien. Die Folien sind mit dem Fricke-Dosimeter geeicht worden.

#### 4. Ergebnisse

##### 4.1 Optisches Verhalten der bei 77°K $\gamma$ -bestrahlten Alkalihydroxidhydrate

###### 4.1.1 Alkalihydroxidhydrate, allgemeine Übersicht der Resultate

Co-60- $\gamma$ -Strahlung verursacht in kristallinen Salz- und Hydroxidhydraten im sichtbaren Spektralbereich absorbierende Verfärbungen. Einige Eigenschaften dieser Verfärbungen sind in der Tabelle 1 näher beschrieben.

Hiernach weisen die Verfärbungen in Alkali- und Erdalkalihydroxidhydraten Eigenschaften auf, die sich von denjenigen entsprechender Verfärbungen in  $\text{NaSO}_4 \cdot 10 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCO}_3 \cdot 10 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und Rohrzucker grundlegend unterscheiden:

- a) Die Bildung der Farbzentren findet vornehmlich erst beim Erwärmen der bei 77°K  $\gamma$ -bestrahlten Alkalihydroxidhydrate statt. Bei 77°K sind die Proben farblos, bzw., wenn die Proben mit hohen Dosen bestrahlt wurden, schwach rötlich gefärbt. Beim Aufwärmen beobachtet man eine irreversible Zunahme der Farbintensität<sup>25)</sup>.
- b) Bei Einhaltung einer Aufwärmrate von 3 Grad pro min bleiben die rot gefärbten Farbzentren der Alkalihydroxidhydrate bis zum Schmelzpunkt bestehen.
- c) Die Lage des  $\lambda_{\text{max}}$  der opt. Absorption der Farbzentren in Alkalihydroxidhydraten ist abhängig von der Zahl der ihr zugeordneten Wassermoleküle: je höher die Koordinationszahl, desto langwelliger ist das  $\lambda_{\text{max}}$  der Absorption<sup>25)</sup>.
- d) Alkalihydroxidhydrate, die nach dem Schmelzen rasch in flüssigem Stickstoff abgekühlt werden, erstarren glasig. Nach  $\gamma$ -Bestrahlung bei 77°K sind diese Gläser blau gefärbt. Ihr Absorptionsmaximum liegt bei 585 nm und ist unabhängig vom Kation und Wassergehalt. Die Farbintensität der Absorption nimmt beim Aufwärmen stetig ab und verschwindet bei etwa 140°K.

Auch beim glasigen Kaliumaluminiumalaun konnte nach  $\gamma$ -Bestrahlung eine schwach blaue Färbung beobachtet werden.

Tabelle 1

Eigenschaften optischer Absorptionen der bei 77°K  $\gamma$ -bestrahlten  
Salz- und Hydroxidhydrate

Kristallart	Kristall- symmetrie	F <sub>p</sub> (°K)	kristalline Phase			glasige Phase		
			Färbung	Temp. bei max. Farb- Intensität (°K)	Temp. beim Verschwin- den der Färbung (°K)	Färbung	Temp. bei max. Farb- Intensität (°K)	Temp. beim Verschwin- den der Färbung (°K)
NaOH	rhombisch	591	keine	-	-	-	-	-
NaOH 3,5 H <sub>2</sub> O	monoklin	298	rot	195	bei F <sub>p</sub>	blau	77	140
NaOH 7,0 H <sub>2</sub> O	monoklin	244,6	violett-rot	195	"	blau	"	"
KOH 1,0 H <sub>2</sub> O	-	416,1	gelb	185 - 210	"	blau	"	"
KOH 2,0 H <sub>2</sub> O	-	304,0	orange	190 - 215	"	blau	"	"
KOH 4,0 H <sub>2</sub> O	-	239,4	rot	193 - 210	"	blau	"	"
RbOH 2,0 H <sub>2</sub> O	-	318,0	hell grün	175	-	bildet kein Glas		
Ba(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 8 H <sub>2</sub> O	monoklin	353,0	gelb	100	-	"		
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10 H <sub>2</sub> O	monoklin	305,4	-	-	-	"		
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 10 H <sub>2</sub> O	monoklin	306,0	grün-blau	77	250	"		
KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 12H <sub>2</sub> O	okubisch	337,5	orange	77	110	blau	77	140
Rohrzucker	monoklin	147,0	gelb	77	100	bildet kein Glas		

$\gamma$ -Dosis: 2 Mrad, Bestrahlungstemperatur = 77°K, Aufwärmrate: 3 Grad pro min

Die Blaufärbung zeigt die gleichen Eigenschaften wie diejenige der eingefrorenen Alkalihydroxidhydrate.

Zur Klärung der Frage, ob die Verfärbung in  $\gamma$ -bestrahlten Alkali- und Erdalkalihydroxidhydraten auf einen Kristalleinschluß von Fremd-Metall-Kationen zurückzuführen sind, wurden dotierte  $\text{NaOH} \cdot 3,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Kristalle gezüchtet.

Wie aus der Tabelle 2 hervorgeht, wird die beim Aufwärmen auftretende Rotfärbung bezüglich der Lage ihres Absorptionsmaximums  $\lambda_{\text{max}}$  oder der optischen Intensität durch Fremdionenzusatz nicht beeinflusst.

Die dotierten  $\text{NaOH} \cdot 3,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Kristalle zeigen ferner keine Unterschiede im thermischen Verhalten zu reinen Kristallen des  $\text{NaOH} \cdot 3,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Tabelle 2

Farbzentrenbildung in mit Fremdmittel-Ionen dotierten  $\text{NaOH} \cdot 3,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Kristallen (Dosis = 1,5 Mrad; T = 77°K)

Ionenart	Ionenradius Å	Konzentr. Mol/l	Farbe
$\text{Na}^+$	0,97	13,8	rot $\lambda_{\text{max}} = 515 \text{ nm}$
$\text{Zn}^{2+}$	0,74	$10^{-2}$	"
$\text{Sn}^{2+}$	0,93	"	"
$\text{Fe}^{2+}$	0,74	"	"
$\text{Cu}^{2+}$	0,72	"	"
$\text{Al}^{3+}$	0,51	"	"

#### 4.12 NaOH·3,5·H<sub>2</sub>O- und NaOH·7·H<sub>2</sub>O-Kristallhydrate

Bei 77°K  $\gamma$ -bestrahlte Proben von NaOH·3,5·H<sub>2</sub>O - und NaOH·7·H<sub>2</sub>O-Kristallen bilden beim Erwärmen über 135°K sichtbare Verfärbungen. Das Maximum dieser Absorption  $\lambda_{\max}$  liegt bei  $\lambda = 515$ , bzw.  $\lambda = 550$  nm.

Die Absorptionsbanden sind unsymmetrisch. Im Bereich größerer Wellenlängen fallen die Banden steiler ab als im Bereich kleinerer Wellenlängen. Die Absorptionsbanden haben eine Halbwertsbreite  $\Delta v'_{1/2} = 0,8$  eV, bzw.  $\Delta v'_{1/2} = 0,75$  eV. Abb.5 zeigt das Absorptionsspektrum einer  $\gamma$ -bestrahlten und auf 190°K aufgewärmten Probe von NaOH·3,5·H<sub>2</sub>O- und NaOH·7·H<sub>2</sub>O-Kristall.

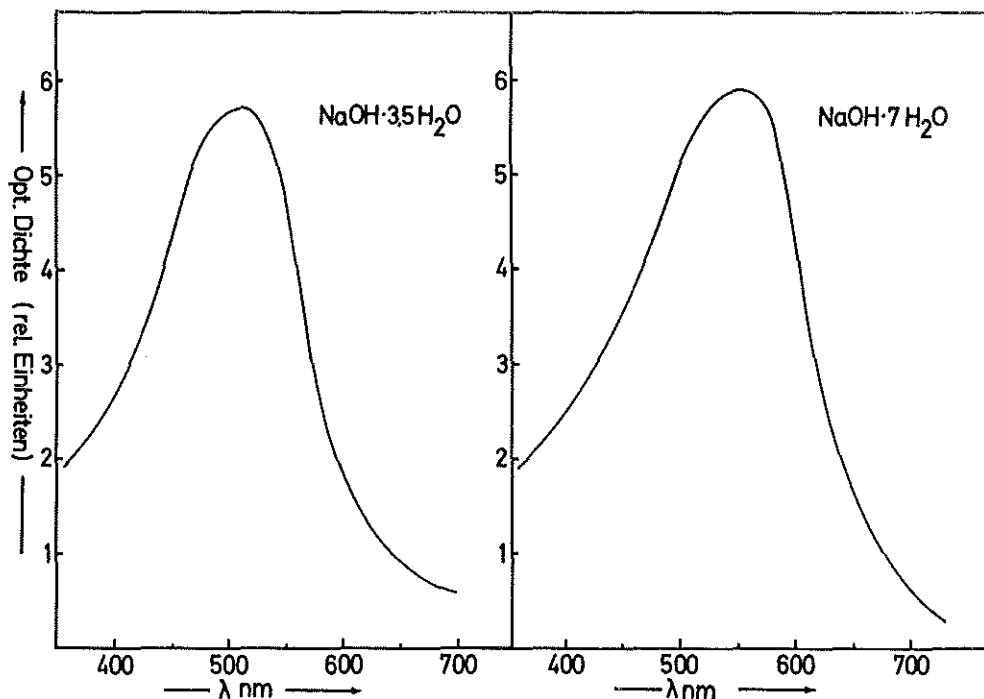


Abb.5 Absorptionsspektrum eines  $\gamma$ -bestrahlten NaOH·3,5·H<sub>2</sub>O- und NaOH·7·H<sub>2</sub>O-Kristalls bei 190°K.

Dosis: 1,5 Mrad, bzw. 1,8 Mrad, Kristalldicke: 2,5 mm



4.121 Abhängigkeit der optischen Absorption von der Bestrahlungsdosis ( $\text{NaOH} \cdot 3,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

Die Konzentration der optischen Absorption im  $\text{NaOH} \cdot 3,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Kristall ist abhängig von der Strahlendosis. Bei  $77^\circ\text{K}$  mit niedrigen Dosen ( $0,05 \text{ Mrad}$ ) bestrahlte Kristalle der Schichtstärke  $2,5 \text{ mm}$  sind farblos. Eine zunehmende, schwache Rotfärbung wird nach der Bestrahlung mit einer Dosis  $> 0,5 \text{ Mrad}$  beobachtet. Eine starke Erhöhung der Absorptionsintensität wird jedoch hervorgerufen, wenn die bei  $77^\circ\text{K}$  bestrahlte Probe erwärmt wird. Bei  $195^\circ\text{K}$  erreicht die Farbentwicklung ihr Maximum. Im Bereich niedriger Bestrahlungsdosis ist diese maximale Farbentwicklung - gemessen als optische Dichte im Absorptionsmaximum  $\lambda_{\text{max}} = 515 \text{ nm}$  nach dem Aufwärmen auf  $195^\circ\text{K}$  - der Bestrahlungsdosis proportional (Abb.6).

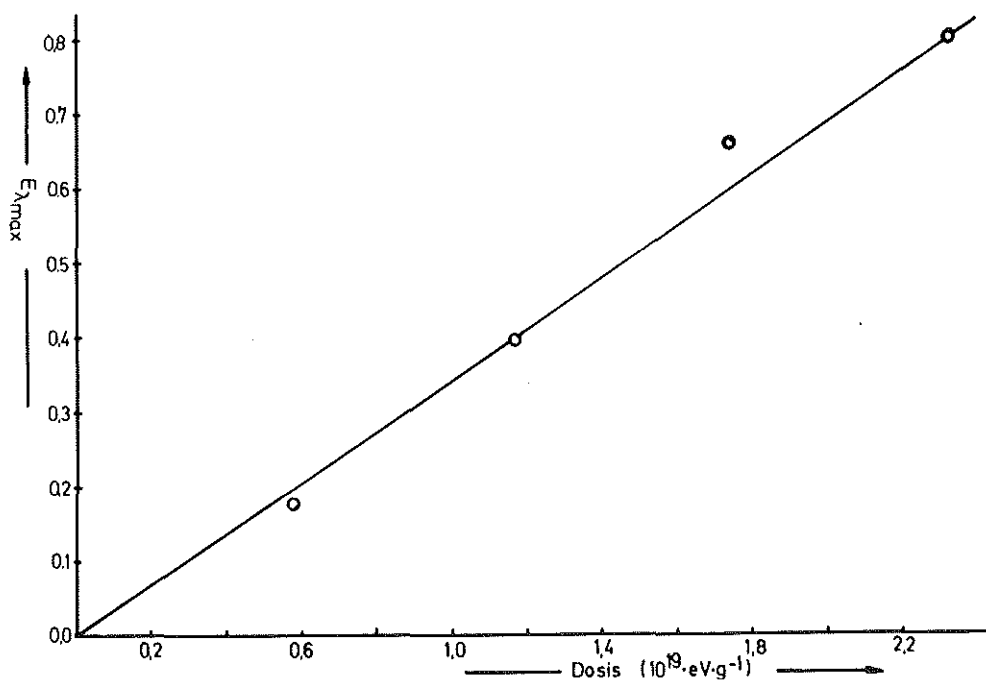
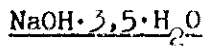


Abb.6 Änderung der max.-Konzentration der opt. Asorption im bestrahlten  $\text{NaOH} \cdot 3,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Kristall bei  $195^\circ\text{K}$  mit Erhöhung der Strahlendosis.  $\lambda_{\text{max}} = 515 \text{ nm}$

Aus der Steigung der Geraden in Abb.6 ergibt sich für das Produkt aus dem G-Wert und dem linearen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  bei  $\lambda_{\text{max}}$  :

$$G_{\text{opt. Absorption}} \cdot \epsilon_{\lambda_{\text{max}}} = 4,83 \cdot 10^3 \quad (1/100\text{eV} \cdot \text{cm})$$

#### 4.122 Abhängigkeit der optischen Absorption von der Temperatur



Beim Aufwärmen einer bei 77°K  $\gamma$ -bestrahlten Probe nimmt ab der Temperatur von etwa 135°K die Absorptionsintensität mit  $\lambda_{\max} = 515 \text{ nm}$  zu und erreicht bei etwa 195°K ein Maximum. Oberhalb von 195°K nimmt die Absorptionsintensität wieder ab (Abb.7).

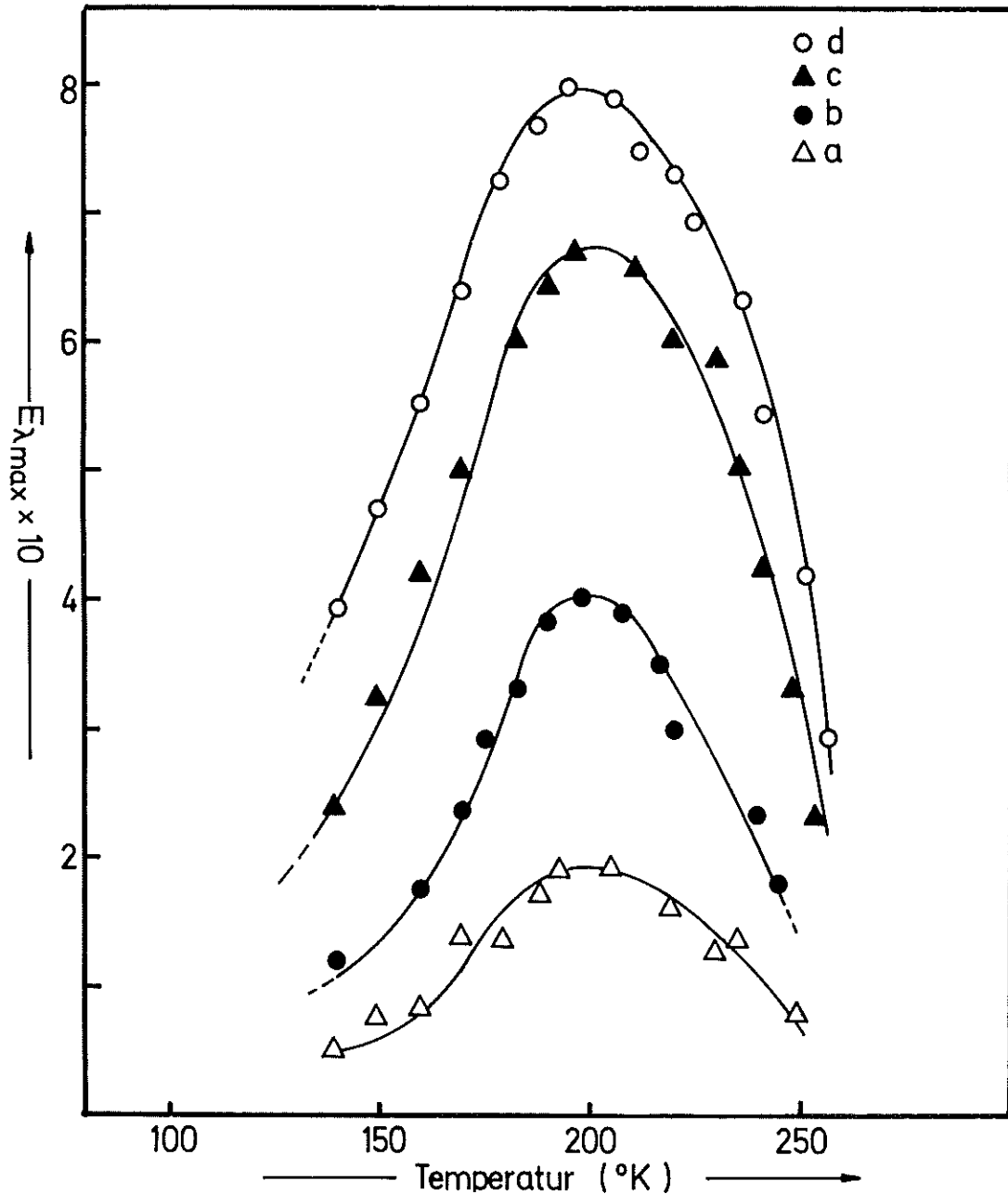


Abb.7 Zunahme der opt. Absorption bei  $\lambda_{\max} = 515 \text{ nm}$   $\gamma$ -bestrahlter NaOH·3,5·H<sub>2</sub>O-Kristalle bei Erhöhung der Temperatur und Strahlendosis.  $T_{\text{Bestrahlung}} = 77^\circ\text{K}$ , Kristallstärke = 3mm, Aufwärmrate: 2 Grad/min  
a) 0,1Mrad, b) 0,2 Mrad, c) 0,33 Mrad, d) 0,4 Mrad

Wird die aufgewärmte Probe wieder auf  $77^{\circ}\text{K}$  abgekühlt, so verändert sich die Absorptionsintensität nicht.

Der thermische Zerfall der Absorption ist nicht mit einer Lichtemission im sichtbaren Spektralbereich verbunden.

### $\text{NaOH}\cdot 7\cdot\text{H}_2\text{O}$

Beim Aufwärmen der bei  $77^{\circ}\text{K}$   $\gamma$ -bestrahlten  $\text{NaOH}\cdot 7\cdot\text{H}_2\text{O}$ -Kristalle beobachtet man im Temperaturbereich bis  $105^{\circ}\text{K}$  die Zunahme einer optischen Absorption mit einem Wellenlängenmaximum  $\lambda_{\text{max}} = 520\text{ nm}$ . Sie

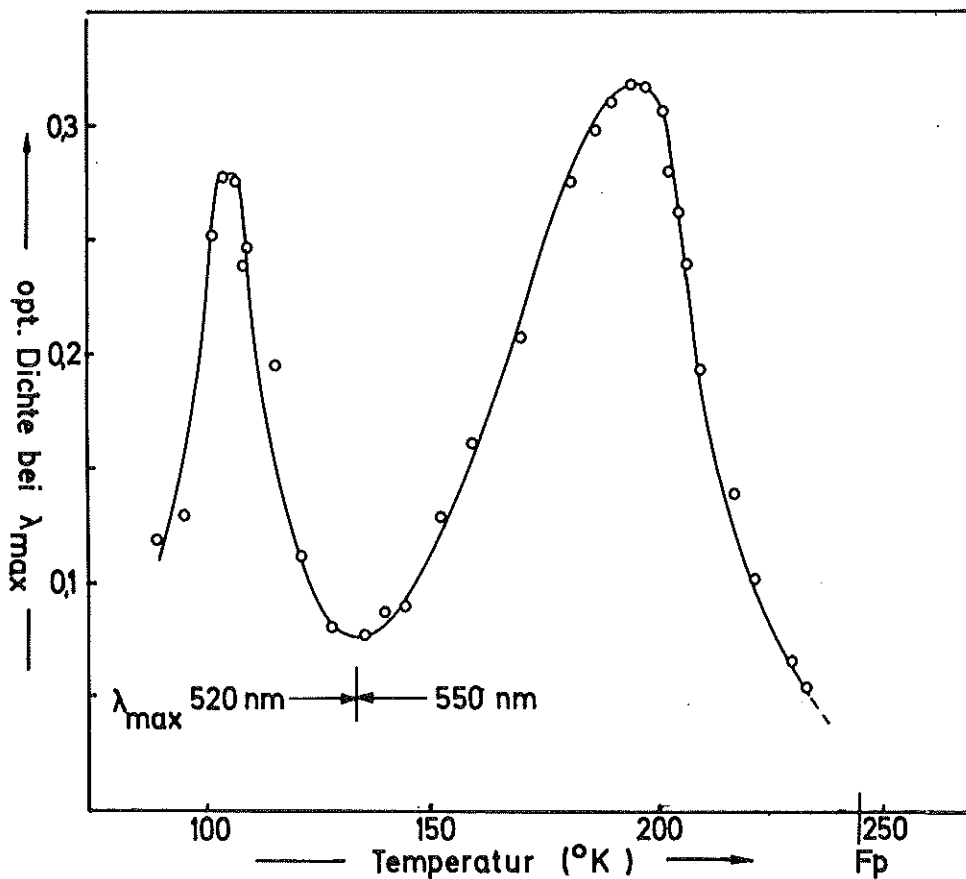


Abb.8 Zunahme der opt. Absorption (gemessen im  $\lambda_{\text{max}}$ ) von  $\gamma$ -bestrahlten  $\text{NaOH}\cdot 7\cdot\text{H}_2\text{O}$ -Kristallen bei Erhöhung der Temperatur.

$T_{\text{Bestrahlung}} = 77^{\circ}\text{K}$ , Kristallstärke:  $3\text{mm}$ , Aufwärmrate:  
 $2\text{ Grad/min}$ ,  $\gamma$ -Dosis:  $0,4\text{ Mrad}$

nimmt oberhalb von  $105^{\circ}\text{K}$  wieder ab. Bei  $135^{\circ}\text{K}$  bildet sich eine neue Absorption mit  $\lambda_{\text{max}} = 550\text{ nm}$ .

Diese Absorption erreicht bei 195°K eine maximale Intensität. Oberhalb von 195°K nimmt die Absorption wieder ab:

Absorption	$\lambda_{\max}$ (nm)	$T_{\max. \text{ Intensität}}$ (°K)
I	520	105
II	550	195

#### 4.123 Abhängigkeit der optischen Absorption von der Einstrahlung von Licht ( $\text{NaOH} \cdot 3,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

Mit hohen  $\gamma$ -Dosen (2 Mrad) bestrahlte  $\text{NaOH} \cdot 3,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Kristalle sind bei 77°K schwach rot gefärbt ( $\lambda_{\max} = 515 \text{ nm}$ ). Bei Einstrahlung von Licht der Wellenlänge  $\lambda = 500 \text{ nm}$  verschiebt sich zunächst das Absorptionsmaximum um etwa 15 nm zu kürzeren Wellenlängen. Gleichzeitig nimmt die optische Absorption bis zur Farblosigkeit der Probe ab. Beim Aufwärmen dieser nun farblosen

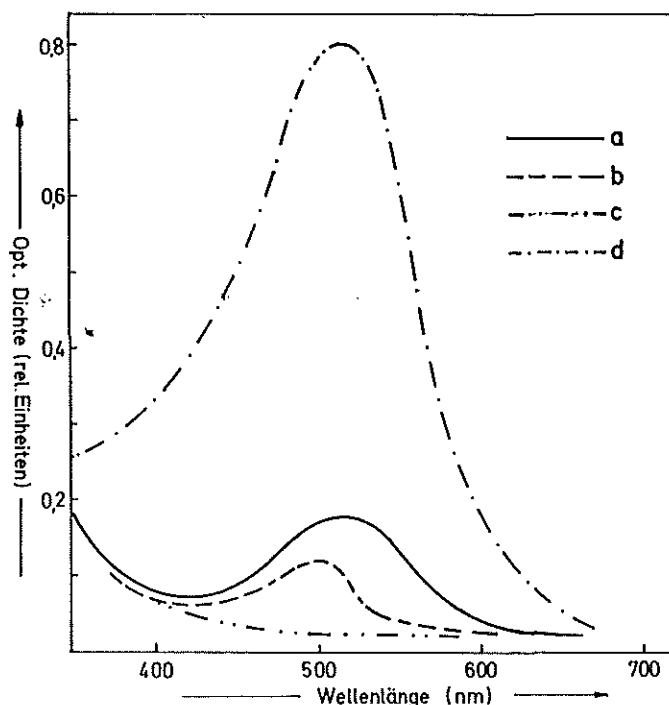


Abb.9 Photochemisches und thermisches Verhalten eines bei 77°K  $\gamma$ -bestrahlten  $\text{NaOH} \cdot 3,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Kristalls.  
 a) Spektrum nach der Bestrahlung, b) nach 30 min Belichtung ( $\lambda = 500 \text{ nm}$ ), c) Spektrum der bei 77°K ausgebleichten Probe, d) Spektrum der Probe nach Aufwärmung auf 177,6°K

Probe erfolgt erneut die Bildung einer optischen Absorption. Das Absorptionsmaximum liegt bei  $\lambda = 515 \text{ nm}$  (Abb.9). Auch beim Ausbleichen dieser Absorption beobachtet man erneut eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach kürzeren Wellenlängen.

#### 4.124 Zerfallskinetik der optischen Absorption ( $\text{NaOH} \cdot 3,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

Die durch  $\gamma$ -Bestrahlung und anschließende Erwärmung ausgebildete optische Absorption nimmt oberhalb von  $195^\circ\text{K}$  (Abb.7) mit zunehmender Geschwindigkeit ab.

Die Messungen der Absorptionsabnahme wurden bei einer Temperatur  $T = 242,5^\circ\text{K}$  durchgeführt.

Die bei  $77^\circ\text{K}$   $\gamma$ -bestrahlte Probe wird in der Meßvorrichtung (Abb.3) innerhalb von 5 min auf  $242,5^\circ\text{K}$  erwärmt, danach zwecks Temperaturengleich 5 min getempert.

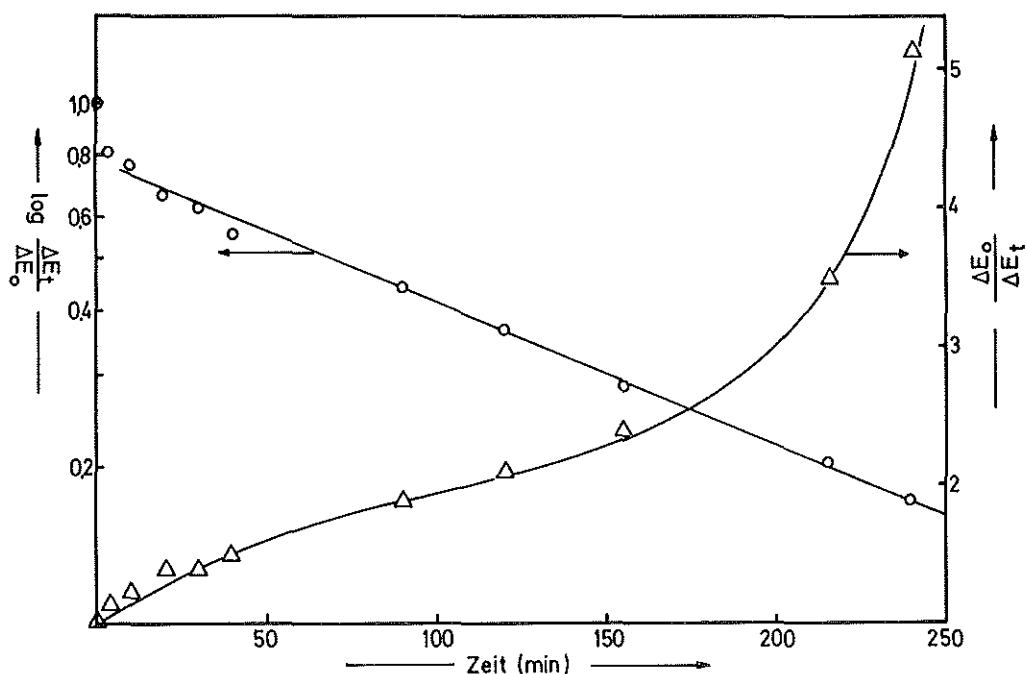


Abb.10 Zeitliche Änderung der Intensität der optischen Absorption  $\gamma$ -bestrahlter  $\text{NaOH} \cdot 3,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Kristalle bei  $T = \text{const} = 242,5^\circ\text{K}$ .

Dosis: 0,4 Mrad, Kristallstärke: 2,5mm

○ = Auftragung gemäß Zeitgesetz I. Ordnung

Δ = Auftragung gemäß Zeitgesetz II. Ordnung

Der Zerfall der optischen Absorption bei  $242,5^{\circ}\text{K}$  erfolgt in zwei Phasen. In der Anfangsphase nimmt die Absorptionsintensität sehr rasch um etwa 20% ab. (Eine genaue Verfolgung dieser Zerfallsvorgänge wurde nicht unternommen.) Dieser schnellen Periode folgt ein langsamerer Abfall der Absorptionsintensität, der sich nach dem Zeitgesetz I. Ordnung darstellen läßt (Abb.10).

Die mittlere Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$ , die sich aus der Abnahme der Absorptionsintensität bestimmen läßt, beträgt bei  $T = 242,5^{\circ}\text{K}$ :  $k = 1 \cdot 10^{-4}$  (1/sec). Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  ist unabhängig von der Anfangsintensität der Absorption (Tabelle 3)

Tabelle 3

Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeitskonstante  $k$  von der Anfangsintensität der Absorption im  $\gamma$ -bestrahlten  $\text{NaOH} \cdot 3,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Kristall.

Anfangskonz. (rel. Maß)	$k$ (1/sec)
7,9	$0,89 \cdot 10^{-4}$
7,0	1,11 "
12,3	1,10 "
8,0	1,05 "
9,8	0,91 "
11,2	1,18 "
13,1	0,85 "

Während der Abnahme der optischen Absorption bei konstanter Temperatur ( $242,5^{\circ}\text{K}$ ) wird die Lage des Absorptionsmaximums langsam zu längeren Wellen verschoben (Tabelle 4).

Tabelle 4

Änderung der Lage des Absorptionsmaximums im  $\gamma$ -bestrahlten  $\text{NaOH} \cdot 3,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Kristall mit der Zeit bei konstanter Temperatur  $T = 242,5^\circ\text{K}$ .

Dosis: 2 Mrad

Zeit (min)	$\lambda_{\text{max}}$		opt. Dichte (rel. Einh.)
	nm	eV	
0	518	2,39	2,5
106	522	2,37	1,0
240	535	2,32	0,5
330	543	2,28	0,3
430	550	2,25	0,2

4.125 Physikalische Eigenschaften und strahlenchemische Ausbeute der optischen Absorption ( $\text{NaOH} \cdot 3,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

Molarer Extinktionskoeffizient  $\epsilon$

Aus der Zunahme der maximalen Konzentration der optischen Absorption mit Erhöhung der Bestrahlungsdosis (Abb.6) läßt sich das Produkt aus dem G-Wert und dem Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  gemäß den Beziehungen in Gl.8 und Gl.9 berechnen:

$$\text{Gl.8} \quad G = N \cdot c / f \cdot D \cdot 10 \cdot d$$

$$\text{Gl.9} \quad E = \epsilon \cdot c \cdot d'$$

$$G \cdot \epsilon = N \cdot E / f \cdot D \cdot d \cdot d' \cdot 10$$

D = Dosis (eV/g)

f = Elektronendichtefaktor ( $f_{\text{NaOH} \cdot 3,5 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 0,958$ )

d = Dichte ( $\text{g/cm}^3$ ) ( $d_{\text{NaOH} \cdot 3,5 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 1,412 \text{ g/cm}^3$ )

c = Konzentration (Mol/l)

N = Loschmidt'sche Zahl

$d'$  = Kristallschichtstärke ( $d' = 2,5 \text{ mm}$ )

Für die in Abb.6 aufgetragene Gerade wird das Produkt von

$$G \cdot \epsilon = 4,83 \cdot 10^3 \quad \text{l/100eV} \cdot \text{cm} \text{ erhalten.}$$

(Für NaOH·7·H<sub>2</sub>O-Kristall beträgt der abgeschätzte Wert

$$G \cdot \epsilon = 4,2 \cdot 10^3 \quad \text{l/100eV} \cdot \text{cm} \text{ }^{25)} \text{.)}$$

Die Bestimmung von  $\epsilon$  erfolgt aus der Abschätzung der Oszillatorstärke  $f$  der Absorptionsbande. Die Größe von  $f$  kann nach der Summenregel von Kuhn-Thomas für einen Einelektronen-Übergang maximal 1 betragen ( $\sum f_i = 1$ ).

( Die Oszillatorstärken für F-Zentren in NaCl-, bzw. KCl-Kristallen betragen:  $f = 0,87$ <sup>26)</sup>, bzw.  $f = 0,85$ <sup>27)</sup>. Stabilisierte Elektronen in glasig eingefrorener, 10 molarer NaOH-Lösung haben einen  $f$ -Wert von  $0,70$ <sup>28)</sup>.)

Nach J.G.Calvert und J.N.Pitts, Jr.<sup>29)</sup> gilt für die Beziehung zwischen der Oszillatorstärke und dem molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  näherungsweise:

$$f = \left[ \frac{2,303 \cdot m_e \cdot c^2}{\pi N \cdot e^2} \right] F \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon \cdot d\nu = 4,32 \cdot 10^{-9} \cdot F \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon \cdot d\nu$$

$m_e$  = Elektronenmasse,  $c$  = Lichtgeschwindigkeit,  $N$  = Loschmidt'sche Zahl,  $e$  = Elektronenladung,  $\nu$  = Bandenfrequenz,  $F$  = Korrekturfaktor, bezogen auf den Brechungsindex des Lösungsmittels = 1

Ein rohes Maß für den integrierten Extinktionskoeffizienten erhält man, wenn man  $\epsilon$  mit der Halbwertsbreite  $\Delta\nu_{1/2}$  der Absorptionsbande multipliziert (bei Gaussverteilungen). Damit vereinfacht sich obige Gleichung zu:

$$f = 4,32 \cdot 10^{-9} \cdot \Delta\nu_{1/2} \cdot \epsilon_{\text{max}}$$

Die Halbwertsbreiten der Absorptionsspektren von Farbzentren sind in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen worden.

Tabelle 5 gibt eine Übersicht der erhaltenen Werte.



Tabelle 5

Änderung der Halbwertsbreite der Absorptionsbande  $\Delta v_{1/2}$  und des geschätzten Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  mit der Temperaturerhöhung.

$\gamma$ -Dosis: 0,4 Mrad,  $T_{\text{Bestrahlung}} = 77^\circ\text{K}$ , Kristallstärke: 2,5 mm

Temperatur ( $^\circ\text{K}$ )	$\Delta v_{1/2}$ (eV)	$\epsilon$ (1/Mol·cm)	
		f = 1	f = 0,7
130	0,84	$3,4 \cdot 10^4$	$2,4 \cdot 10^4$
143	0,79	3,6 "	2,5 "
153	0,80	3,6 "	2,5 "
163	0,83	3,5 "	2,3 "
183	0,83	3,5 "	2,4 "
203	0,78	3,7 "	2,6 "
213	0,82	3,5 "	2,5 "
223	0,77	3,7 "	2,6 "
233	0,72	4,0 "	2,8 "

Während der Zunahme der optischen Absorption (bis  $195^\circ\text{K}$ ) bleibt die Halbwertsbreite der Absorptionsbande unverändert. Sie nimmt beim thermischen Zerfall geringfügig ab: die Absorptionsbande wird im Bereich der größeren Wellenlängen steiler.

Die optische Absorption hat einen molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$ :

	$\epsilon$ (1/Mol·cm)	
	f = 1	f = 0,7
bis $195^\circ\text{K}$	$3,4 \cdot 10^4$	$2,4 \cdot 10^4$
bei $233^\circ\text{K}$	$4,0 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^4$

G-Wert

Aus der Gleichung  $G \cdot \epsilon = 4,83 \cdot 10^3$  (1/eV·cm) (Abb.6) lässt sich der G-Wert, der der optischen Absorption entspricht, durch Substitution von  $\epsilon$  berechnen. Er beträgt für NaOH 3,5 H<sub>2</sub>O-Kristalle:

	f = 1	f = 0,7
G (Moleküle/100eV)	0,14	0,20

Konzentration der optischen Absorption

Aus Gleichung 8 lässt sich die Konzentration, die der optischen Absorption entspricht, in NaOH 3,5 H<sub>2</sub>O-Kristallen berechnen. Im Bereich der Proportionalität zwischen Extinktion und  $\gamma$ -Dosis beträgt die Konzentration:

	f = 1	f = 0,7
Konz. der optischen Absorption (Mol/l)	$0,7 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$

#### 4.2 Paramagnetisches Verhalten der bei 77°K $\gamma$ -bestrahlten Alkalihydroxidhydrate

##### 4.21 Paramagnetismus in Alkalihydroxidhydraten

###### NaOH·3,5·H<sub>2</sub>O

Bei 77°K  $\gamma$ -bestrahlte, kristalline NaOH·3,5·H<sub>2</sub>O-Proben zeigen ein charakteristisches ESR-Spektrum (Abb.11). Das gesamte ESR-Spektrum ist etwa 200 Gauss breit und lässt sich in die Bereiche A, B und C einteilen. Bei 77°K ist es thermisch beständig. Darüber hinaus wird noch ein Dublett mit einer Aufspaltung von 50<sup>4</sup> Gauss beobachtet. Dieses Signal verschwindet sehr rasch nach der  $\gamma$ -Bestrahlung. Aufgrund seiner Dublett-Aufspaltung kann es dem H-Radikal zugeordnet werden.

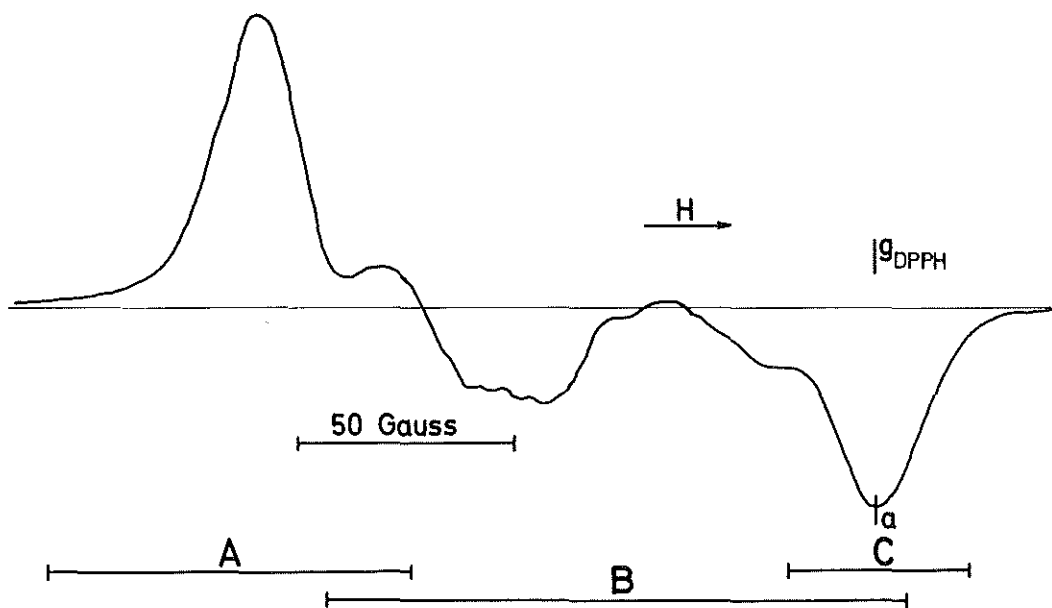


Abb.11 ESR-Gesamtspektrum einer  $\gamma$ -bestrahlten Probe von NaOH·3,5·H<sub>2</sub>O-Kristallen bei 77°K.  
Dosis: 1,6 Mrad

NaOH·7·H<sub>2</sub>O

$\gamma$ -bestrahlte Kristalle von NaOH·7·H<sub>2</sub>O zeigen im ESR-Spektrum ein Zentralsignal, das etwa 200 Gauss breit ist. Im Bereich niedriger Magnetfeldstärken besteht es aus einem Singulett-Signal, das der Gauss-Verteilung entspricht und eine Linienbreite von  $\Delta\omega = 32$  Gauss und  $g = 2,063$  hat (Abb.11a,I). Beim Aufwärmen der Probe auf 105°K erfolgt eine Signal-Abnahme im gesamten Bereich des Spektrums (Abb.11a,II). Bei 135°K besteht das Spektrum aus dem Singulett-Signal im Bereich niedriger Magnetfeldstärken und aus verschmierten Restsignalen im Magnetfeldbereich freier Radikale (DPPH). Bei 177,6°K besteht das Spektrum aus einem Singulett-Signal, das sich oberhalb von 135°K im Magnetfeldbereich freier Radikale (DPPH) gebildet hat. Es folgt einer Gauss-Verteilung und hat eine Linienbreite  $\Delta\omega = 16$  Gauss und  $g = 2,0016$  (Abb.11a,IV).

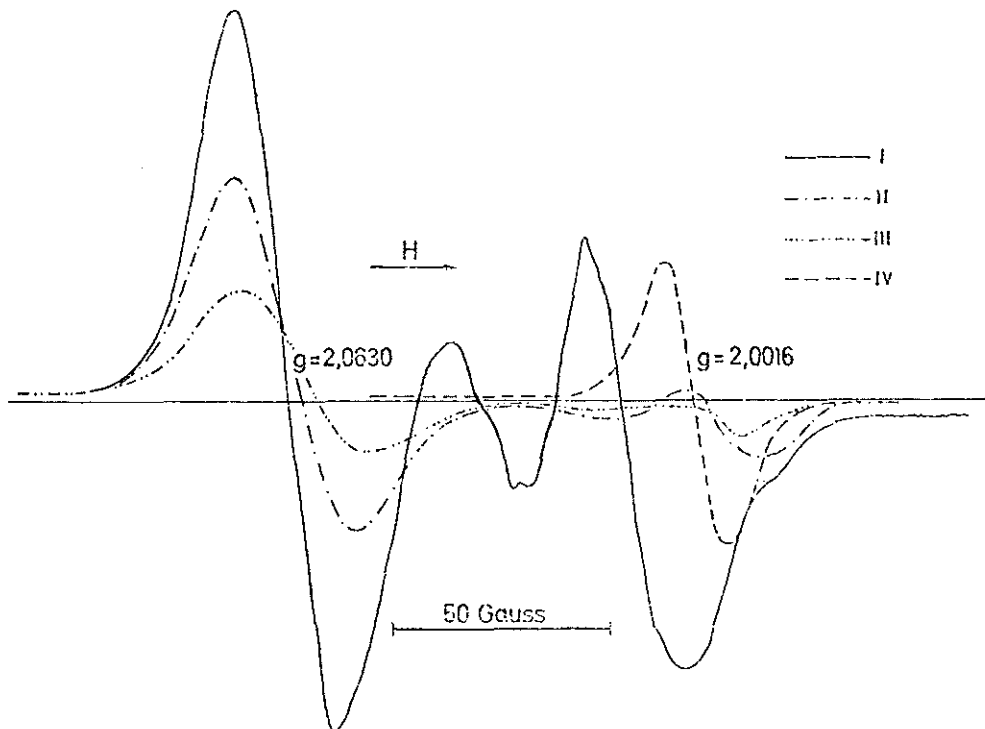


Abb.11a Spektrum des ESR-Zentralsignals von NaOH·7·H<sub>2</sub>O-Kristallen, aufgenommen bei 77°K (I), bei 105°K (II), bei 135°K (III) und bei 177,6°K (IV).

Dosis: 1,8 Mrad

Alle Spektren wurden unter gleichen Apparatebedingungen aufgenommen.

#### 4.22 Mikrowellensättigungsverhalten des ESR-Zentralsignals im $\gamma$ -bestrahlten $\text{NaOH} \cdot 3,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Kristall bei $77^\circ\text{K}$

Das ESR-Spektrum einer  $\gamma$ -bestrahlten, kristallinen Probe von  $\text{NaOH} \cdot 3,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Kristallen zeigt ein differenziertes Mikrowellensättigungsverhalten.

Aufgrund dieser Beobachtung wird das ESR-Signal in drei Bereiche A, B und C (Abb.12) aufgegliedert. (Eine solche Aufteilung lässt sich auch aufgrund des thermischen Verhaltens (Kapitel 4.23) durchführen.)

Bei einer Abschwächung der Mikrowellenleistung (20 mW) um 2 db (Abb.12,I) beobachtet man bei niedriger Magnetfeldstärke ein unsymmetrisches Signal (Bereich A). Mit zunehmender Magnetfeldstärke wird ein Bereich nicht aufgelöster ESR-Signale im Bereich B sichtbar. Im Magnetfeldbereich freier Radikale (DPPH) wird ein weiteres unsymmetrisches Signal (Bereich C) beobachtet.

Bei einer Abschwächung der Mikrowellenleistung (20 mW) um 5 db (Abb.12,II) nimmt die Signalamplitude von A zu und im Bereich B wird ein ausgeprägtes Singulett-Signal (24,5 Gauss breit) sichtbar.

Bei einer Abschwächung der Mikrowellenleistung (20 mW) um 8,2 db (Abb.12,III) wird im Vergleich zum Spektrum II das Signal A geringfügig, das Signal B stark reduziert.

Auch die Lage des Signalmaximums a im Bereich C sowie dessen Amplitude verändern sich mit Abschwächung der Mikrowellenleistung. Bei einer Abschwächung der Mikrowellenleistung (20 mW) um 5 db verschiebt sich das Signalmaximum a im Vergleich zum Spektrum I um 2 Gauss zu höheren Magnetfeldstärken, und die Signalamplitude nimmt um den Faktor 2 zu. Bei einer Abschwächung der Mikrowellenleistung (20 mW) um 8,2 db verschiebt sich das Signalmaximum im Vergleich zum Spektrum II um weitere 2 Gauss zu höherer Magnetfeldstärke. Gleichzeitig verkleinert sich die Amplitude von a um den Faktor 1,5.

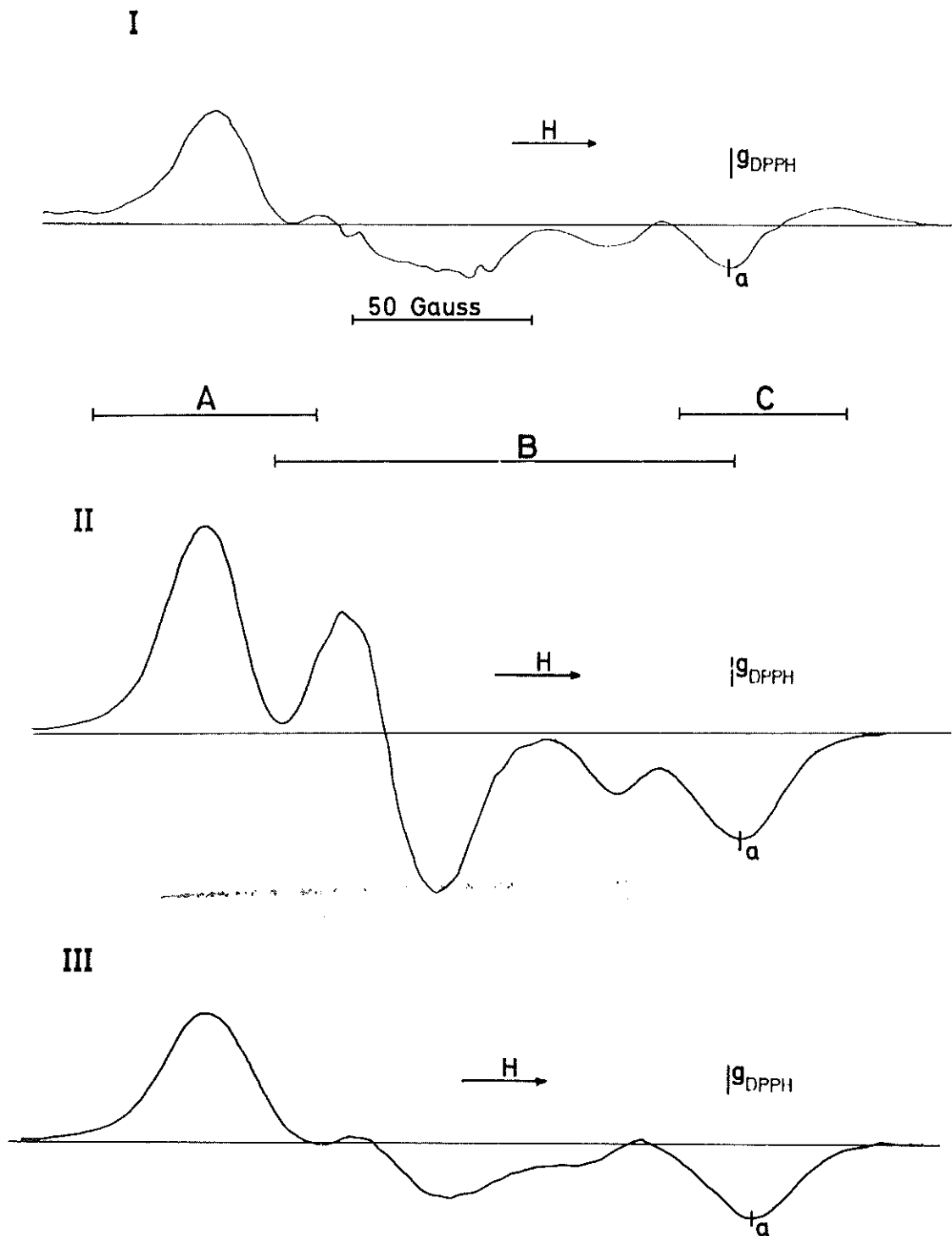
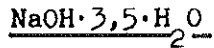


Abb.12 Abhängigkeit des ESR-Spektrums des  $\gamma$ -bestrahlten, kristallinen  $\text{NaOH} \cdot 3,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei  $77^\circ\text{K}$  von der Mikrowellenleistung.

I	Abschwächung der Mikrowellenleistung (20 mW)	um 2 db
II	" " "	um 5 db
III	" " "	um 8,2 db

Ansonsten sind alle Spektren unter gleichen Apparatebedingungen aufgenommen worden.

#### 4.23 Abhängigkeit des ESR-Spektrums von der Temperatur



Beim Erwärmen  $\gamma$ -bestrahlter  $\text{NaOH} \cdot 3,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Kristalle auf Temperaturen  $> 77^\circ\text{K}$  verändert sich das ESR-Spektrum. Es kann entsprechend der im Kapitel 4.22 vorgenommenen Einteilung in die Bereiche A, B und C gegliedert werden.

Abb.13,II zeigt ein bei  $98^\circ\text{K}$  aufgezeichnetes ESR-Spektrum.

Die Fläche unter dem Signal im Bereich A nimmt gegenüber Spektrum I um den Faktor 2 ab, gleichzeitig findet eine Signalverbreiterung von 60 auf 80 Gauss statt. Auch im Bereich B beobachtet man eine Abnahme der Signalintensität.

Im Bereich C nimmt die Signalamplitude ebenfalls ab.

Das bei einer Temperatur von  $105^\circ\text{K}$  aufgezeichnete ESR-Spektrum (Abb.13,III) zeigt die Fortsetzung des in Spektrum II gezeigten Verhaltens. Das Signal im Bereich A ist im Vergleich zum Spektrum II weiter verbreitert, ohne daß die Spinkonzentration bedeutend abgenommen hat. Im Bereich B ist kein ESR-Signal mehr zu erkennen. Im Bereich C hat sich ein Singulett-Signal mit einer Linienbreite  $\delta\omega$  von 14,5 Gauss und einem g-Faktor 2,0028 ausgebildet.

Abb.13,IV zeigt das ESR-Spektrum bei  $131^\circ\text{K}$ . Spinkonzentration, g-Faktor und Linienbreite des Singulett-Signals im Bereich C bleiben im Vergleich zum Spektrum III unverändert.

Durch eine weitere Temperaturerhöhung auf  $201^\circ\text{K}$  (Spektrum V) vergrößert sich dieses Singulett-Signal im Vergleich zum Spektrum IV um den Faktor 5.

Linienbreite und g-Faktor bleiben unverändert.

Das Singulett-Signal im Bereich C hat eine Signalform, die der Gauss-Verteilung entspricht. Da die wirkliche Linienbreite  $\Delta\omega$  von der Form des Absorptionssignals abhängig ist, muß die gemessene Linienbreite korrigiert werden:

$$\delta\omega = 0,849 \cdot \Delta\omega^{30}).$$

Die wirkliche Linienbreite des Singulett-Signals beträgt

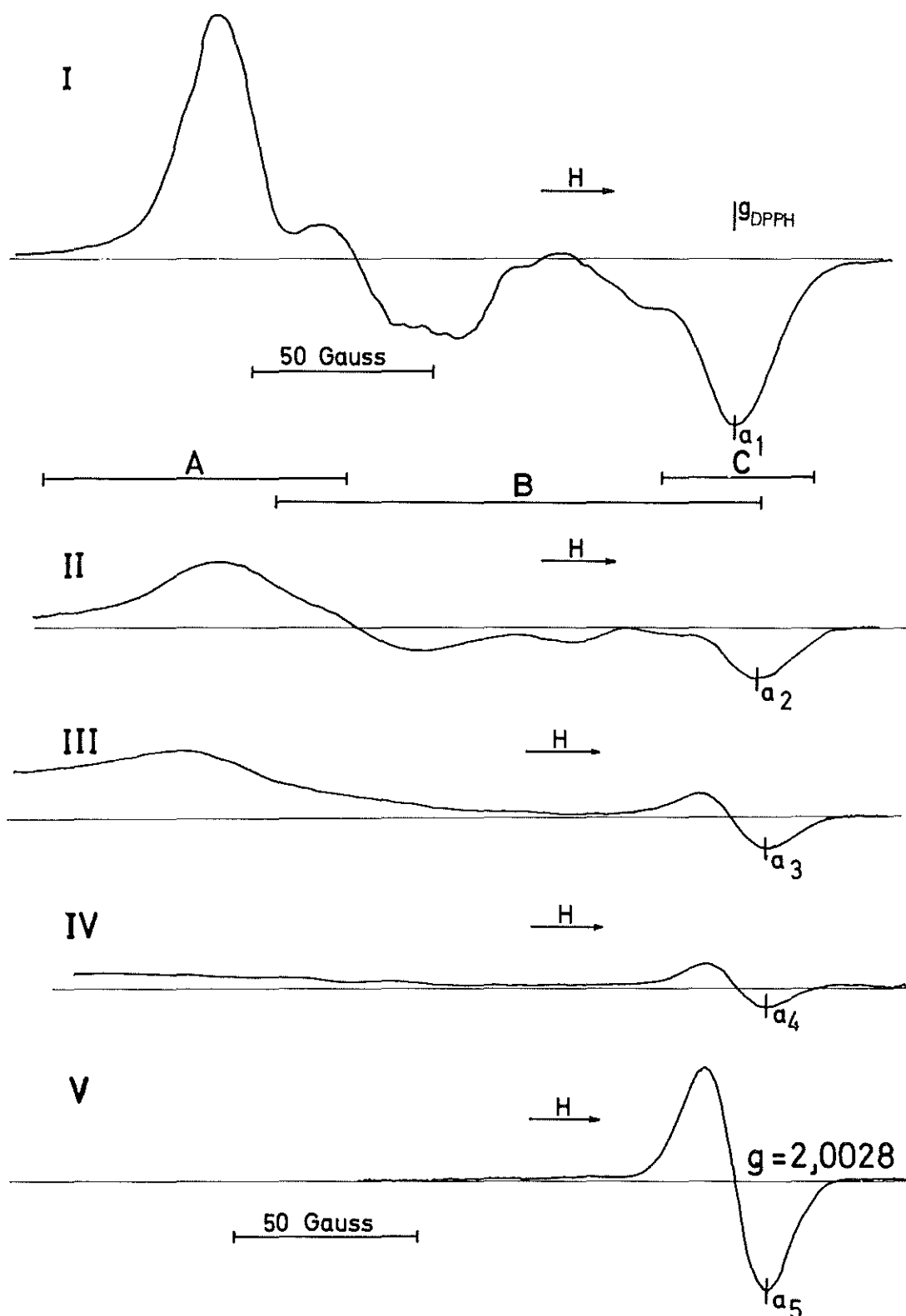


Abb.13 Änderung des ESR-Spektrums einer bei  $77^{\circ}\text{K}$   $\gamma$ -bestrahlten Probe von kristallinem  $\text{NaOH}\cdot 3,5\cdot\text{H}_2\text{O}$  mit Erhöhung der Temperatur bei konstanter Mikrowellenleistung (7 db von 20 mW). Das Spektrum I wurde bei 77, II bei 98, III bei 105, IV bei 131, V bei  $201^{\circ}\text{K}$  aufgenommen. Dosis: 1,5 Mrad Ansonsten wurden alle Spektren unter gleichen Apparatebedingungen aufgenommen.



somit 17,2 Gauss. Sie ist unabhängig von der Temperatur. Die Signalintensität des Singulett-Signals ist jedoch abhängig von der Mikrowellenleistung, die auf die Probe im Resonator einwirkt (Abb.14).

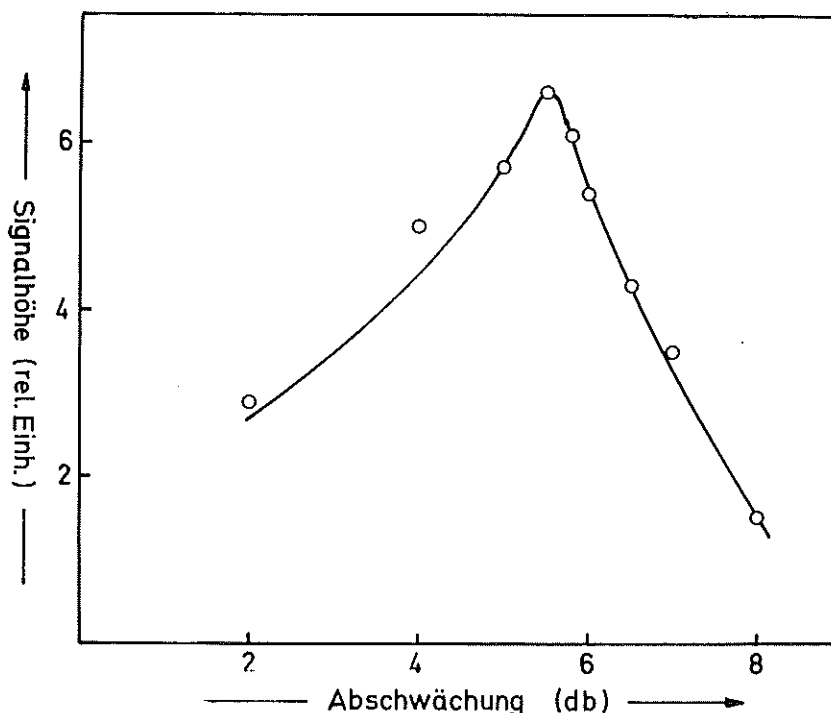
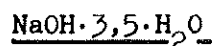


Abb.14 Abhängigkeit des ESR-Singulett-Signals C ( $\text{NaOH}\cdot 3,5\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) von der Mikrowellenleistung nach Tempern bei  $242,5^\circ\text{K}$ .

$T_{\text{Messung}} = 77^\circ\text{K}$ , Leistung des Klystrons: 20 mW

#### 4.231 Abhängigkeit des ESR-Singulett-Signals im Bereich C von der Temperatur



Aus dem undifferenzierten ESR-Spektrum einer  $\gamma$ -bestrahlten Probe von  $\text{NaOH}\cdot 3,5\cdot\text{H}_2\text{O}$ -Kristallen bei  $77^\circ\text{K}$  (Abb.13,II) bildet sich im Bereich C des Spektrums mit Erhöhung der Temperatur (bei etwa  $135^\circ\text{K}$ ) ein Singulett-Signal aus.

Bei weiterer Erhöhung der Temperatur nimmt die Spinkonzentration dieses Signals zu und erreicht bei etwa  $195^\circ\text{K}$  ein Maximum (Abb. 15). Neben dem Singulett-Signal ist in Abb.15 das thermische Verhalten der Signale im Bereich A und B des Spektrums aufgetragen.

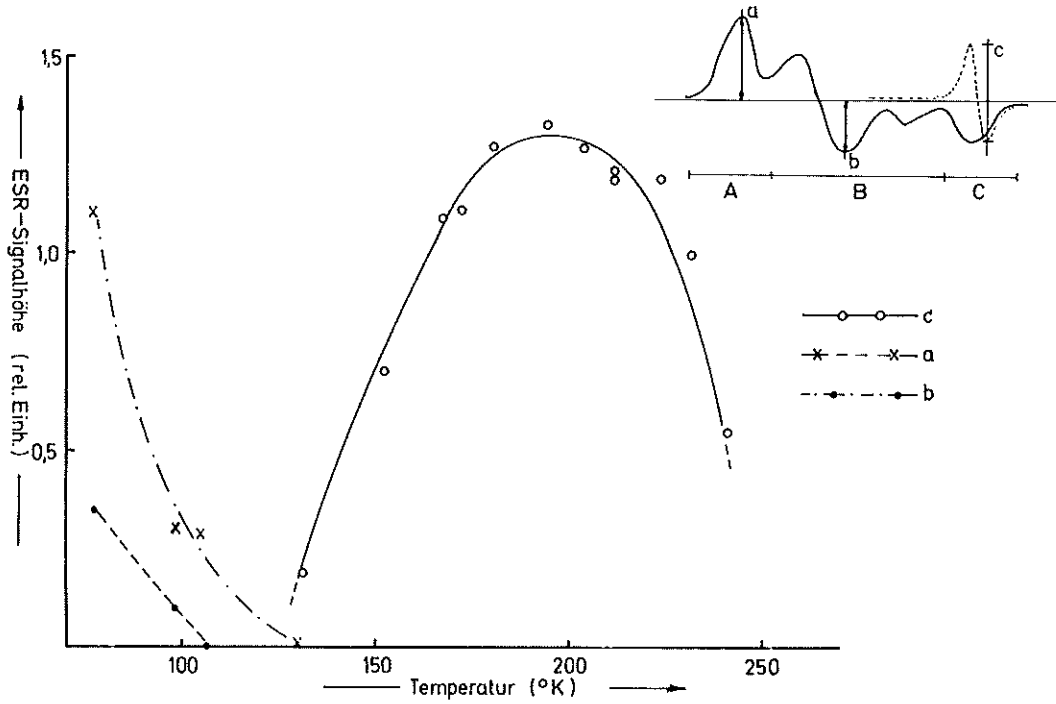


Abb.15 Temperaturabhängigkeit des ESR-Singulett-Signals im Bereich C des  $\gamma$ -bestrahlten  $\text{NaOH}\cdot 3,5\cdot\text{H}_2\text{O}$ -Kristalls. Dosis: 2 Mrad.

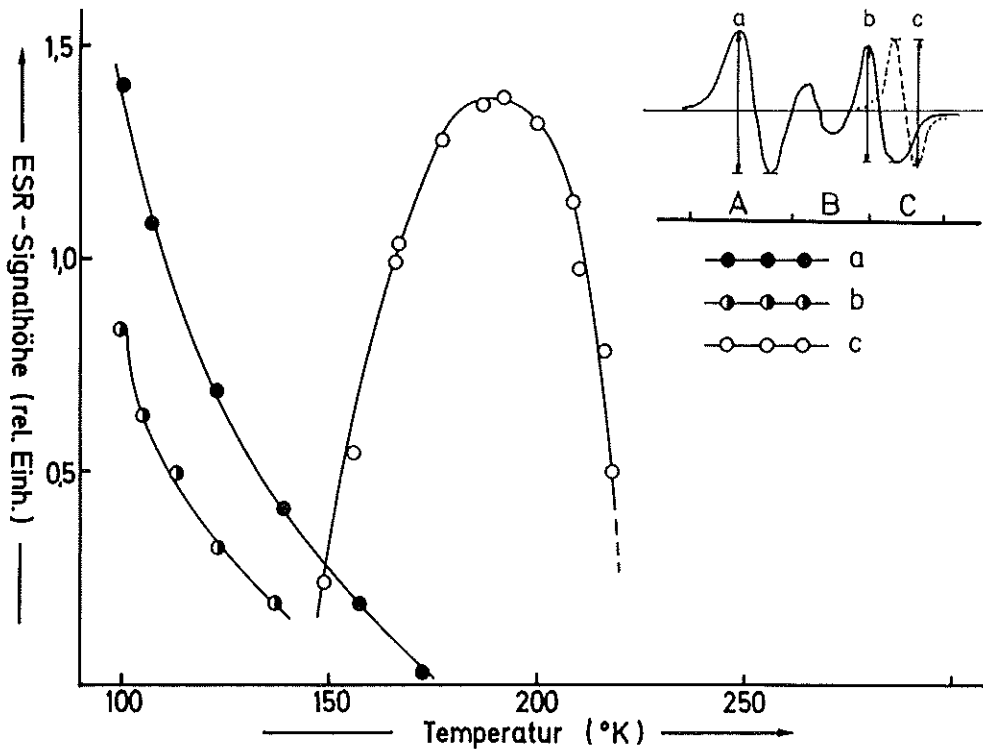


Abb.15a Temperaturabhängigkeit des ESR-Spektrums  $\gamma$ -bestrahlter  $\text{NaOH}\cdot 7\cdot\text{H}_2\text{O}$ -Kristalle. Dosis: 1,8 Mrad

NaOH·7·H<sub>2</sub>O

Beim Aufwärmen einer bei 77°K  $\gamma$ -bestrahlten Probe nehmen im ESR-Spektrum die Signale im Bereich A und B ab. Ihre Spinkonzentration sinkt im Bereich A bei etwa 175°K, im Bereich B bei etwa 140°K auf Null ab.

Oberhalb von 135°K wird die Ausbildung eines Singulett-Signals im Bereich hoher Magnetfeldstärken (Bereich C) beobachtet. Die Spinkonzentration dieses Signals erreicht bei etwa 195°K ein Maximum (Abb.15a)

4.24 Abhängigkeit des ESR-Zentralsignals von der Einstrahlung von Licht (NaOH·3,5·H<sub>2</sub>O)

Der mit einer  $\gamma$ -Bestrahlungsdosis von 2 Mrad bestrahlte NaOH·3,5·H<sub>2</sub>O-Kristall ist rot gefärbt. Abb.16,I zeigt das Spektrum dieser Probe. Durch Einstrahlung von Licht der Wellenlänge  $\lambda = 500$  nm, entsprechend dem Wellenlängenmaximum der optischen Absorption der Rotfärbung (Abb.5), konnte die Absorption ausgebleichen werden (Abb.16,II).

Wird die nun farblose Probe auf 177,6°K erwärmt (30 min), so erscheint die Rotfärbung wieder, jedoch mit einer höheren Farbtintensität als nach der Bestrahlung. Das Spektrum der so behandelten Probe (Abb.16,III) zeigt im Bereich C ein Singulett-Signal, das im Vergleich zu den Spektren I und II zu höheren Magnetfeldstärken verschoben ist. Im Bereich A bleibt ebenfalls ein Singulett-Signal erhalten, das einer Gauss-Verteilung mit einer Linienbreite  $\delta(\omega) = 27$  Gauss und einem g-Faktor von 2,0875 entspricht. Die Intensität dieses Signals nimmt im Vergleich zu den entsprechenden Signalen in den Spektren I und II ab.

Durch erneutes Ausbleichen mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 500$  nm wird die Probe wieder farblos. Abb.16,IV zeigt das bei 77°K aufgezeichnete Spektrum der ausgebleichten Probe. Das verbleibende Restsignal des Singulett-Signals verändert seine Lage nicht, jedoch nimmt seine Intensität im Vergleich zum Spektrum IV um den Faktor 15 ab. (Alle Spektren der Abb.16 wurden bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs  $T = 77^\circ\text{K}$  aufgezeichnet)

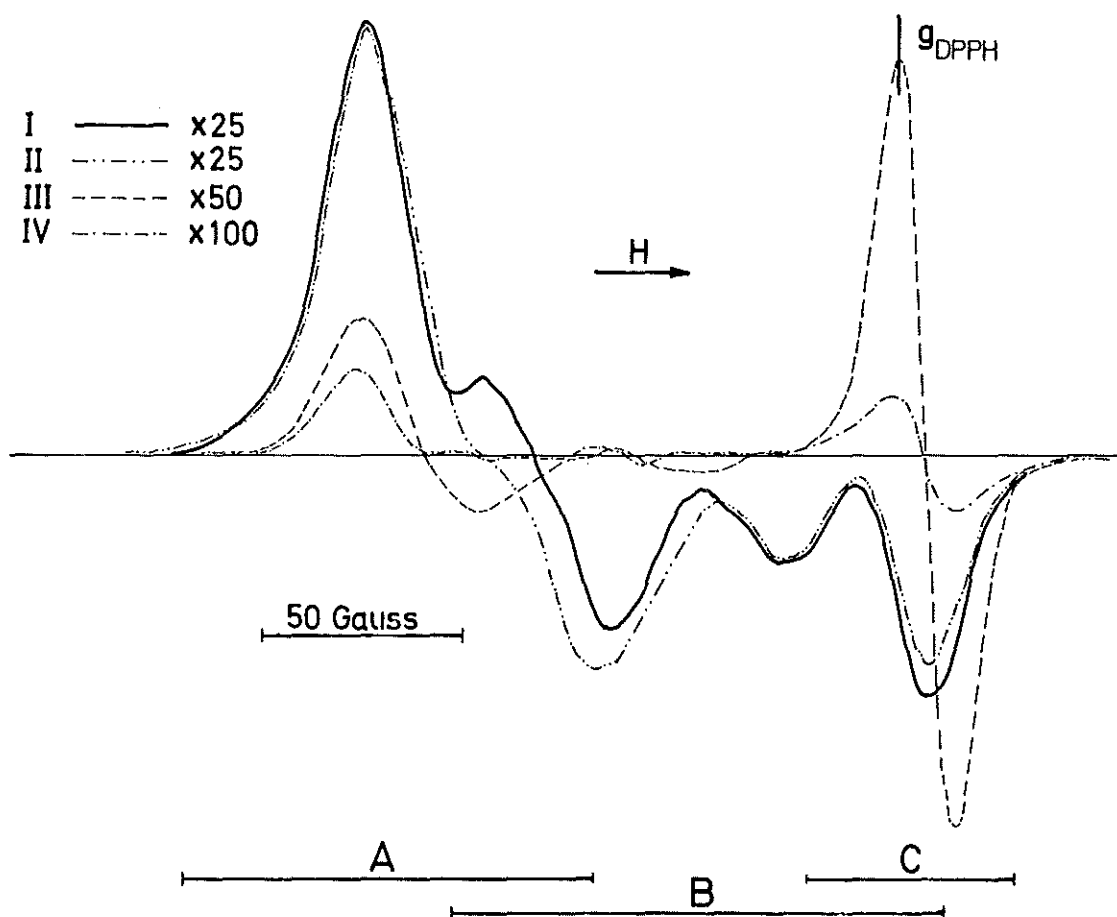


Abb.16 Änderung des ESR-Spektrums eines bei 77°K  $\gamma$ -bestrahlten NaOH·3,5·H<sub>2</sub>O-Kristalls durch Einstrahlung von Licht der Wellenlänge  $\lambda = 500$  nm.

- I nach der Bestrahlung mit einer Dosis von 2 Mrad
  - II nach Einstrahlung von Licht mit  $\lambda = 500$  nm
  - III nach dem Erwärmen auf 177,6°K
  - IV nach der Einstrahlung von Licht mit  $\lambda = 500$  nm
- Alle Spektren wurden bei 77°K aufgezeichnet.

#### 4.25 Zerfallskinetik des ESR-Singulett-Signals C (NaOH·3,5·H<sub>2</sub>O)

Bei Temperaturen über 195°K nimmt die Signalintensität des Singulett im Bereich C ab (Abb.15). Die Messungen der Zerfallskinetik wurden bei 242,5°K durchgeführt.

Die bei  $77^{\circ}\text{K}$  bestrahlte Probe wurde zunächst bei  $177,6^{\circ}\text{K}$  30 min getempert um das Singulett-Signal auszubilden. Anschließend erfolgte ein weiteres Tempern (10 min) bei der Meßtemperatur  $T = 242,5^{\circ}\text{K}$  (Tripelpunkt von Brombenzol). Die Probe wird nun bei  $77^{\circ}\text{K}$  gemessen und deren Spinkonzentration bestimmt. Der erhaltene Wert  $c_0$  ist der Anfangswert für die jeweilig folgende Zeitabhängigkeitsmessung. Das Tempern der Probe erfolgt jeweils außerhalb des Resonators, die Spektrenaufnahme bei  $77^{\circ}\text{K}$ .

Nach einer nicht bestimmten schnellen Anfangsphase zerfällt das Singulett-Signal nach dem Reaktionsmechanismus I. Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstanten  $k = 1,7 \cdot 10^{-4}$  (1/sec) (Abb.17). Die Zerfallsgeschwindigkeitskonstante  $k$  ist unabhängig von der Spinkonzentration zu Beginn der Messung (Abb.18).

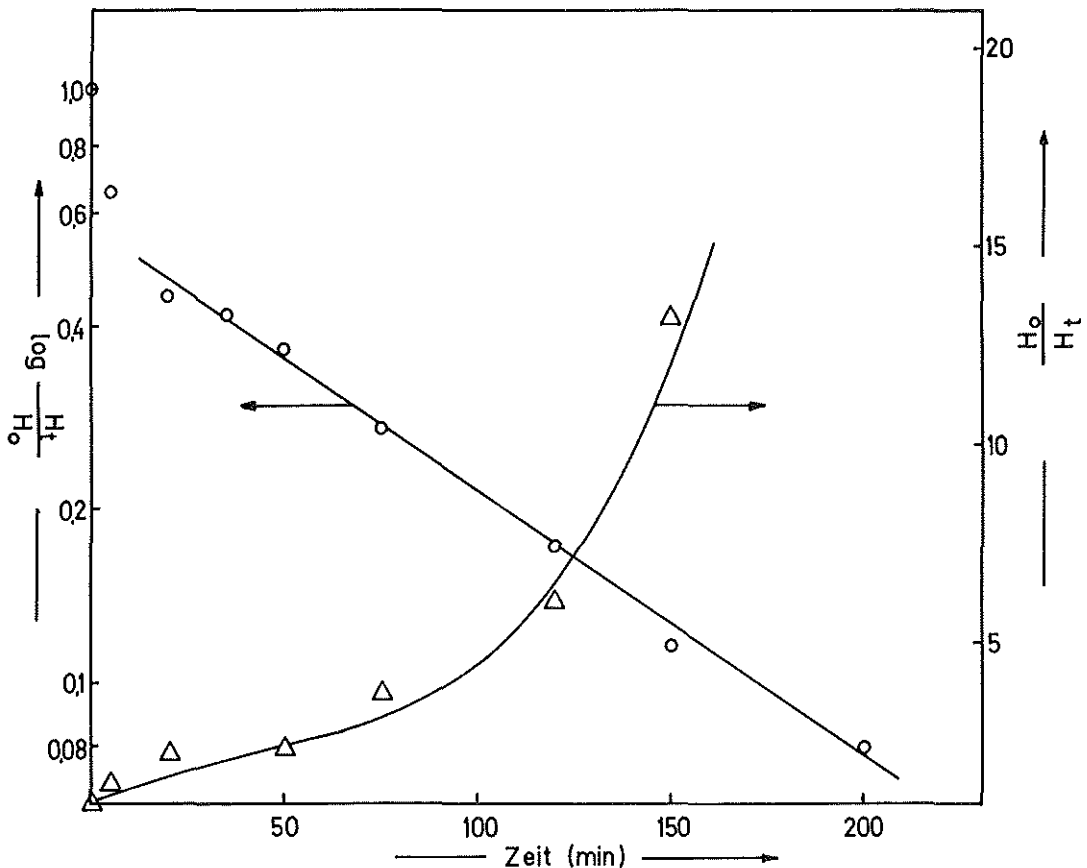


Abb.17 Zerfall des ESR-Singulett-Signals im Bereich C mit der Zeit bei konstanter Temperatur  $T = 242,5^{\circ}\text{K}$   
 o = Auftragung nach Zerfallgesetz I. Ordnung  
 $\Delta$  = Auftragung nach Zerfallgesetz II. Ordnung

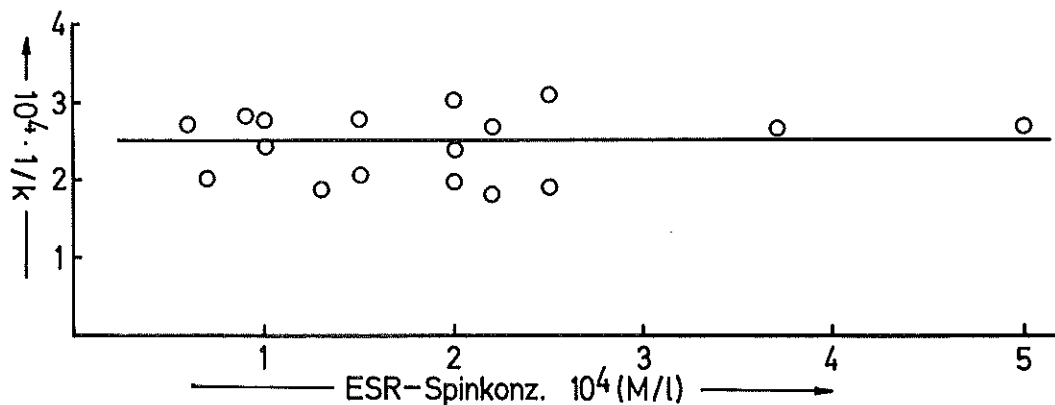


Abb.18 Abhängigkeit der Zerfallsreaktionskonstante  $k$  von der Spinkonzentration zu Beginn der Messung.

#### 4.26 Physikalische Eigenschaften des Singulett-Signals C ( $\text{NaOH} \cdot 3,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

##### Dosisabhängigkeit, Spinkonzentration und G-Wert

Bei  $77^\circ\text{K}$   $\gamma$ -bestrahlte  $\text{NaOH} \cdot 3,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Kristalle werden zur Ausbildung des Singulettsignals auf  $177,6^\circ\text{K}$  aufgewärmt und anschließend bei  $77^\circ\text{K}$  gemessen. Im Dosisbereich bis etwa 5 Mrad besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen Spinkonzentration und eingestrahelter Energie. Oberhalb dieses Dosisbereichs tritt langsam Spinsättigung ein (Abb.19). Die maximale Spinkonzentration beträgt nach Abb.19 etwa  $4,5 \cdot 10^{-4}$  Mol/l.

Aus der Dosisabhängigkeit der Singulett-Konzentration im Bereich der Linearität läßt sich der G-Wert einer auf  $177,6^\circ\text{K}$  aufgewärmten und bei  $77^\circ\text{K}$  gemessenen Probe berechnen. Er beträgt:

$$\underline{G = 0,1.}$$

#### 4.27 Reversible Änderung des ESR-Spektrums eines $\gamma$ -bestrahlten $\text{NaOH} \cdot 3,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Kristalls mit Temperaturerhöhung, bzw. -erniedrigung.

Mit Erhöhung der Temperatur eines bei  $77^\circ\text{K}$   $\gamma$ -bestrahlten  $\text{NaOH} \cdot 3,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Kristalls verändert sich das ESR-Spektrum gemäß der Beschreibung im Kapitel 4.23.

Bei  $169,2^\circ\text{K}$  besteht das ESR-Spektrum nur aus dem Singulett-Signal im Bereich C (Abb.20,II).

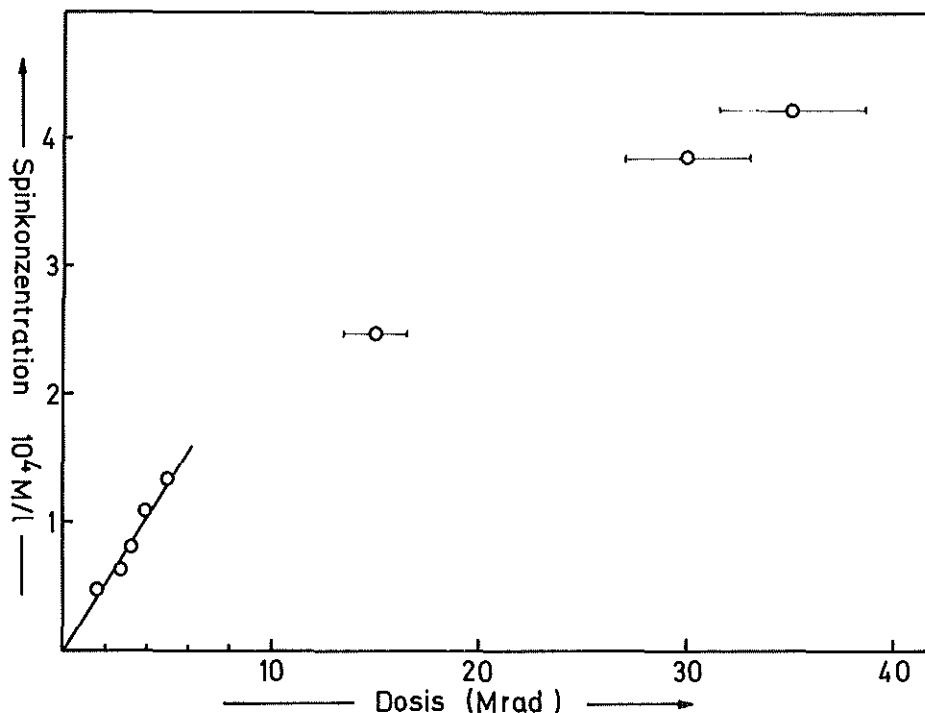


Abb.19 Dosisabhängigkeit der Spinkonzentration des Singulett-Signals C.

Die bei  $77^\circ\text{K}$  bestrahlte Probe wurde auf  $177,6^\circ\text{K}$  aufgewärmt und anschließend bei  $77^\circ\text{K}$  gemessen.

Die Bestrahlungen  $> 5$  Mrad wurden mit einem Linearbeschleuniger durchgeführt.

Kühlt man die auf  $169,2^\circ\text{K}$  aufgewärmte Probe auf  $77^\circ\text{K}$  ab, so beobachtet man ein Spektrum mit einer ausgeprägten Singulett-Struktur im Bereich A mit einer Linienbreite  $\delta\omega = 27$  Gauss und einem g-Faktor von 2,0876, verschmierte Restsignale im Bereich B sowie ein Singulett-Signal im Bereich C, dessen Signalintensität und Lage im Vergleich mit Spektrum II nicht verändert ist (Abb.20,III).

Dieser Vorgang der Rückbildung einer paramagnetischen Spezies beim Abkühlen der Probe wurde bis zur Temperatur von etwa  $185^\circ\text{K}$  beobachtet, wobei die Signalintensität im Bereich A und B stetig abnahm (Abb.21).

Der gleiche Effekt tritt auch ein, wenn die Probe bei  $177,6^\circ\text{K}$   $\gamma$ -bestrahlt wurde. Bei  $169,2^\circ\text{K}$  gemessen, beobachtet man im ESR-Spektrum nur ein Singulett-Signal im Bereich C, nach Abkühlung auf  $77^\circ\text{K}$  eine Signalstruktur, wie sie in Abb.20,III dargestellt wird.

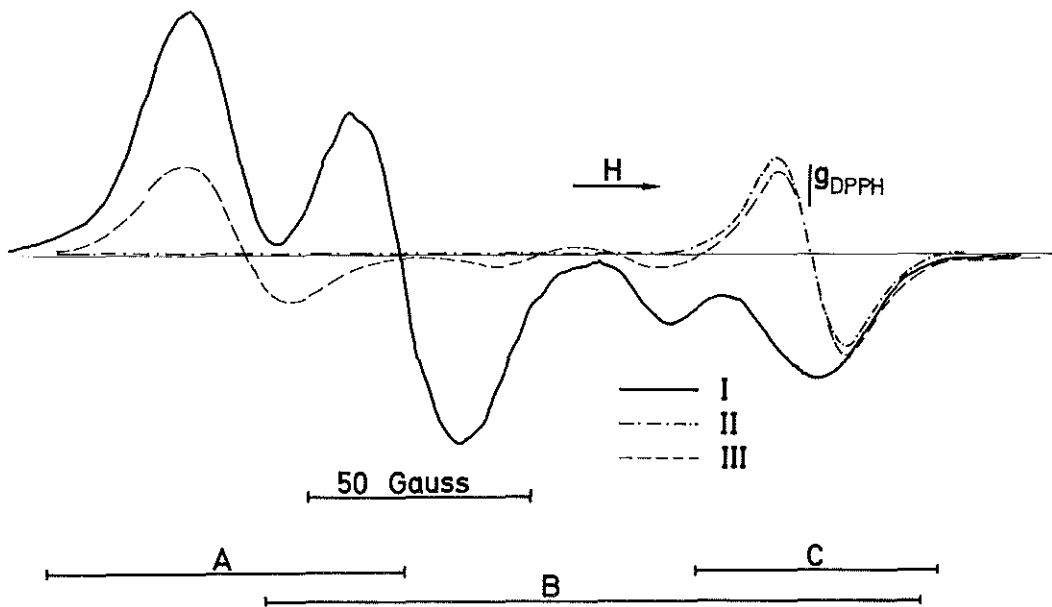


Abb.20 Reversible Änderung des ESR-Spektrums einer  $\gamma$ -bestrahlten, kristallinen Probe von  $\text{NaOH} \cdot 3,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit Änderung der Temperatur. Dosis: 2 Mrad, Bestrahlungstemperatur =  $77^\circ\text{K}$ , I = Spektrum bei  $77^\circ\text{K}$ , II = Spektrum nach Aufwärmung auf  $169,2^\circ\text{K}$ , III = Spektrum nach Abkühlung auf  $77^\circ\text{K}$  der zuvor aufgewärmten Probe. Alle Spektren wurden unter gleichen Apparatebedingungen aufgenommen.

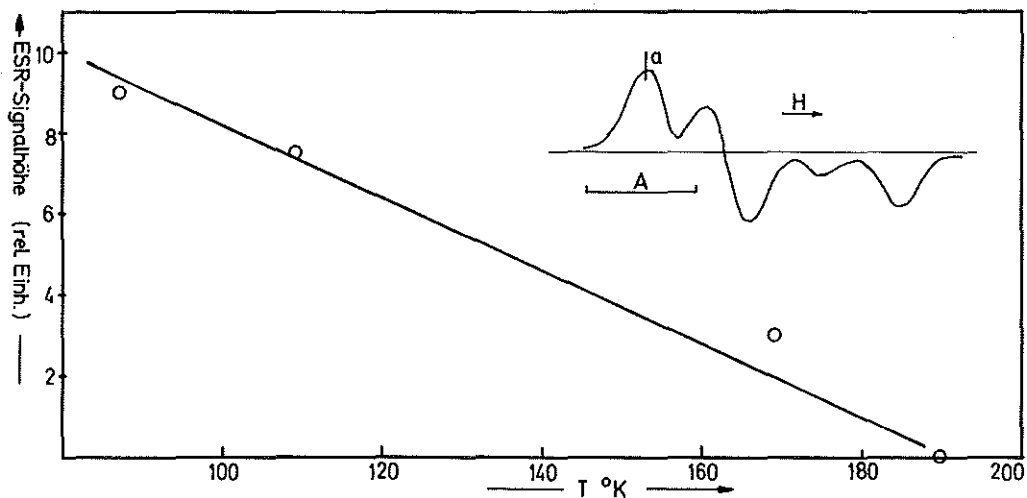


Abb. 21 Abnahme der ESR-Signalintensität im Bereich A mit Erhöhung der Temperatur. Meßtemperatur =  $77^\circ\text{K}$



4.3 Optisches Verhalten der bei 77°K  $\gamma$ -bestrahlten, glasig eingefrorenen, alkalischen Lösungen aromatischer Carbonsäuren

4.31 Optische Spektren

$\gamma$ -bestrahlte, glasig eingefrorene 7n NaOH/KOH-Lösungen aromatischer Carbonsäuren sind bei 77°K durch eine Lichtabsorption im nahen UV und sichtbaren Spektralbereich charakterisiert. In der Tabelle 6 ist die Lage der Absorptionsmaxima der untersuchten aromatischen Carbonsäuren aufgeführt.

Tabelle 6

Absorptionsmaxima der bei 77°K  $\gamma$ -bestrahlten, aromatischen Carbonsäuren in glasigen 7n NaOH/KOH-Lösungen.

Säurekonzentration:  $1 \cdot 10^{-2}$  (Mol/l)

Säure	Absorptionsmaximum (nm)
Benzoe-	315 321 438 453 585
Isophthal- (1,3)	325 500
Terephthal- (1,4)	368 540
Trimesin- (1,3,5)	305 670
Hemimellit- (1,2,3)	430 580
Trimellit- (1,2,4)	
Prehmit- (1,2,3,4)	367 525
Pyromellit- (1,2,4,5)	365 552
Mellit- (1,2,3,4,5,6)	360 525

Die optischen Absorptionen der Säurelösungen sind bei 77°K thermisch beständig. Durch Einstrahlung von weißem Licht werden sie farblos.

#### 4.32 Abhängigkeit der optischen Absorption von der Temperatur

Bei  $77^{\circ}\text{K}$   $\gamma$ -bestrahlte, aromatische Carbonsäuren absorbieren Licht im nahen UV und sichtbaren Bereich. Ihre Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich, vorwiegend zwischen 500 und 650 nm, sind breit und wenig strukturiert. (Abb.22).

Beim Aufwärmen der Probe beobachtet man eine Zunahme der Absorption im nahen UV und sichtbaren Bereich, im Bereich zwischen 500 und 650 nm erfolgt eine Abnahme. Das Absorptionsspektrum ist bis zu einer Temperatur von  $144^{\circ}\text{K}$  beständig. Weiteres Aufwärmen der Probe führt zum gleichmäßigen Zerfall im gesamten Absorptionsbereich.

Kühlt man eine auf  $144^{\circ}\text{K}$  aufgewärmte Probe auf  $77^{\circ}\text{K}$  ab, so ändert sich das Absorptionsspektrum nicht.

Dieses thermische Verhalten soll am Beispiel der Prehnitsäure (1,2,3,4-Tetracarbonsäure) erläutert werden.

Eine auf  $144^{\circ}\text{K}$  aufgewärmte Probe von Prehnitsäure (Konz.:  $1 \cdot 10^{-2}$  Mol/l) in glasiger 7n NaOH/KOH-Lösung zeigt im Vergleich mit einer Probe bei  $77^{\circ}\text{K}$  folgende Veränderungen des Absorptionsspektrums (Abb.23):

sichtbarer Bereich: Die Höhe der Absorptionsbande nimmt um den Faktor 1,2 ab, das Absorptionsmaximum verschiebt sich von 540 auf 525 nm. Gleichzeitig verkleinert sich die Halbwertsbreite von 3700 auf 3400  $1/\text{cm}$ .

Absorption bei  $\lambda = 367$  nm: Die Höhe der Bande nimmt um den Faktor 1,8 zu. Lage und Halbwertsbreite der Bande bleiben unverändert.

Eine weitere Erhöhung der Temperatur führt zur Abnahme der Absorption in beiden Bereichen.

Benzoessäure, Isophthalsäure und Trimesinsäure zeigen das gleiche thermische Verhalten wie die Prehnitsäure.

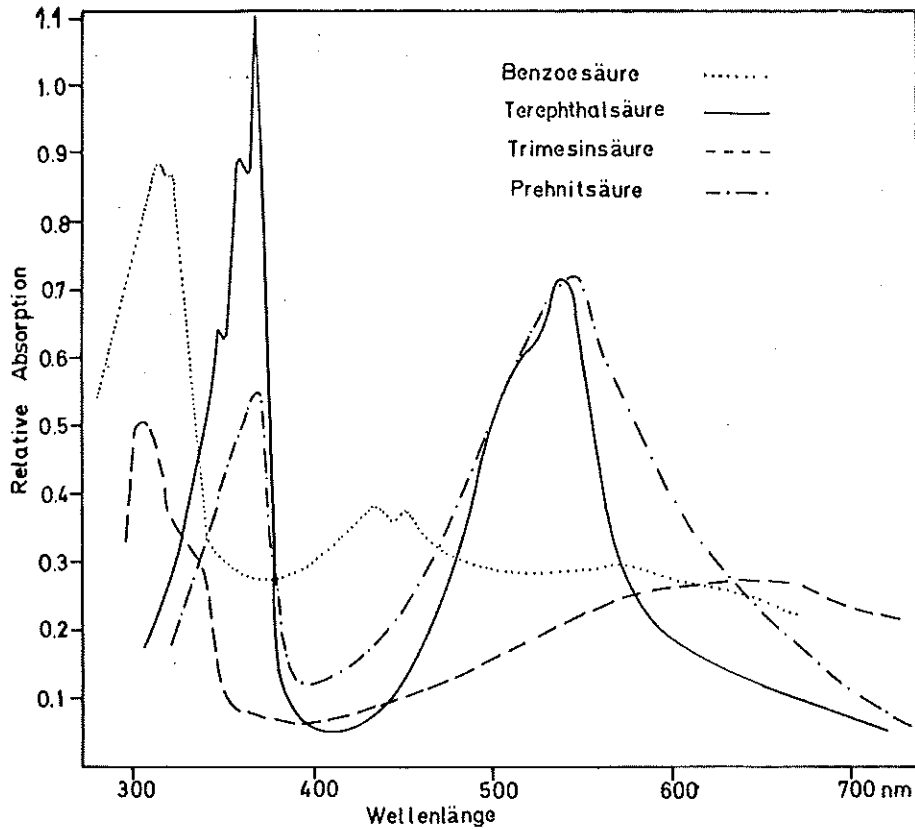


Abb.22 Absorptionsspektren aromatischer Carbonsäuren in eingefrorenen,  $\gamma$ -bestrahlten 7n NaOH/KOH-Lösungen bei 77°K. Dosis: 0,4 Mrad, Säurekonzentration:  $1 \cdot 10^{-2}$  Mol/l

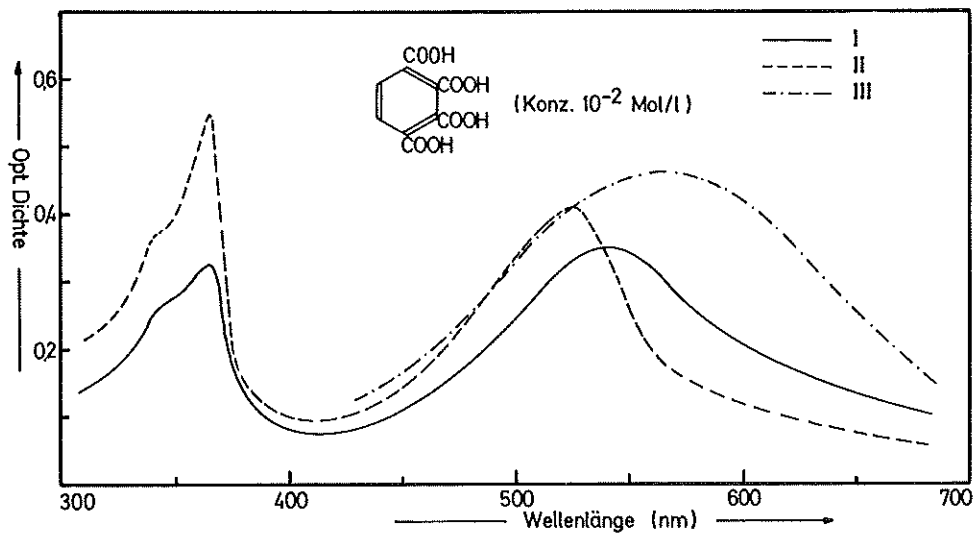


Abb.23 Änderung der optischen Absorption einer  $\gamma$ -bestrahlten, alkalischen Lösung von Prehnitsäure (Konz.:  $1 \cdot 10^{-2}$  Mol/l) mit Erhöhung der Temperatur. I = Absorptionsspektrum bei 77°K, II = nach Aufwärmen auf 144°K, III = Spektrum einer bestrahlten, reinen Lösung von 7n NaOH/KOH bei 77°K und 144°K

#### 4.33 Abhängigkeit der optischen Absorption von der Einstrahlung von Licht

Durch Lichteinstrahlung in den Absorptionsbereich von 500 - 650 nm, wobei eine Einstrahlung in die Absorptionsbanden, die im nahen UV und sichtbaren Bereich liegen, vermieden wird, nimmt mit der Veränderung des Farbtons der Probe von rot-blau zu hell-rot im Absorptionsspektrum die optische Dichte im nahen UV und sichtbaren Bereich zu und die Absorptionsbande im Bereich 500 - 650 nm verschwindet.

Durch nachfolgende Einstrahlung von Licht in das Absorptionsmaximum der Bande im nahen UV nimmt die Absorption im nahen UV und sichtbaren Bereich auf Null ab und gleichzeitig bildet sich eine Absorptionsbande mit einem Maximum von 580 nm aus. Eine weitere Belichtung in die Bande mit dem Maximum  $\lambda = 580$  nm führt abermals zur Ausbildung einer Absorption im nahen UV und sichtbaren Bereich (Abb.24).

Abb.25 zeigt eine schematische Darstellung der Änderung der optischen Dichte der Absorptionen bei  $\lambda = 322$  und  $\lambda = 585$  nm durch abwechselndes Einstrahlen von Licht mit  $\lambda = 313$  und  $\lambda = 665$  nm.

Neben Benzoesäure konnte dieses reversible photochemische Löschen und Bilden der Absorptionsbanden im nahen UV und sichtbaren Bereich auch in Isophthal-, Terephthal-, Trimesin- und Prehnitsäure beobachtet werden.

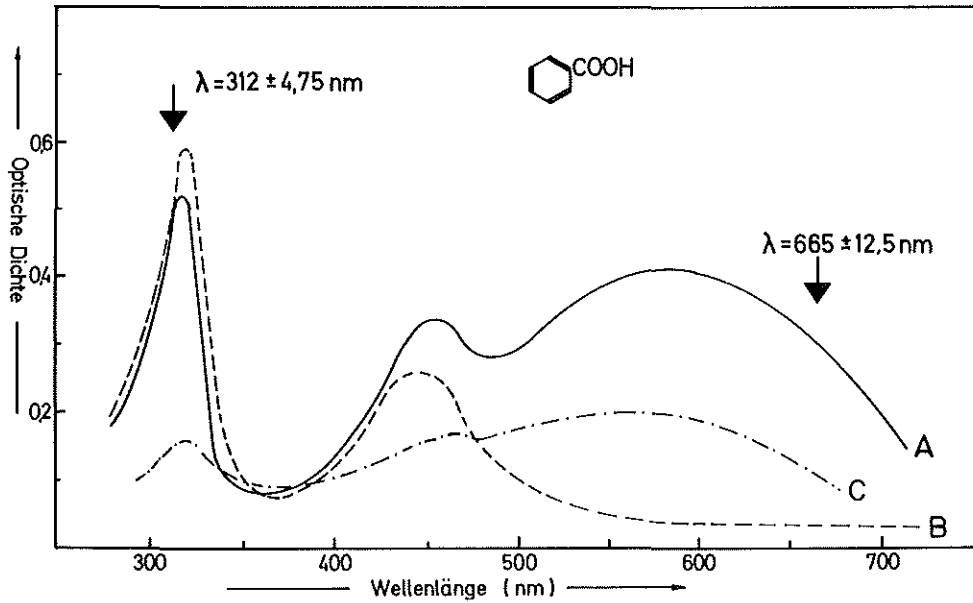


Abb.24 Änderung des Absorptionsspektrums einer  $\gamma$ -bestrahlten, eingefrorenen, alkalischen Benzoesäure-Lösung ( $1 \cdot 10^{-2}$  Mol/l) durch Einstrahlung von Licht.

A = nach  $\gamma$ -Bestrahlung bei  $77^{\circ}\text{K}$

B = nach Einstrahlung von Licht mit  $\lambda_{\text{max}} = 665$  nm

C = nach Einstrahlung von Licht mit  $\lambda_{\text{max}} = 312$  nm

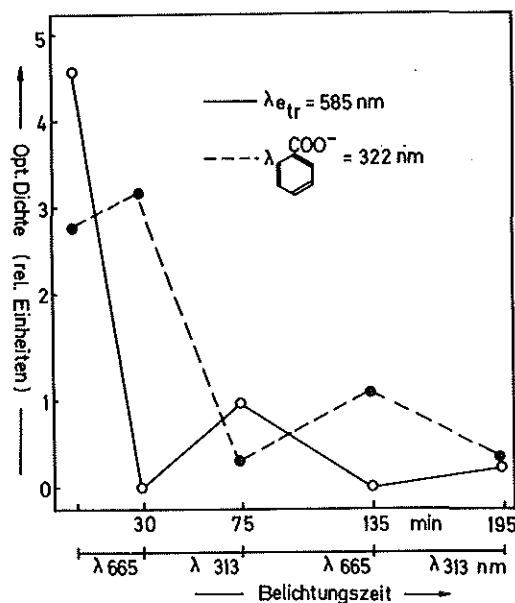


Abb.25 Änderung der optischen Dichte bei  $\lambda = 585$  nm und  $\lambda = 322$  nm durch selektives Photobleichen einer  $\gamma$ -bestrahlten, alkalischen Lösung von Benzoesäure.

Säurekonzentration:  $10^{-2}$  Mol/l, Temperatur:  $77^{\circ}\text{K}$

#### 4.34 Abhängigkeit der optischen Absorption von der Säurekonzentration

Die optischen Spektren der bei 77°K  $\gamma$ -bestrahlten, aromatischen Carbonsäuren zeigen eine von der Säurekonzentration abhängige Intensität der Absorption. Mit Erhöhung der Säurekonzentration von  $1 \cdot 10^{-4}$  auf  $1 \cdot 10^{-2}$  Mol/l bei gleichbleibender Bestrahlungsdosis nimmt die Absorption im Spektralbereich des nahen UV zu und im Bereich zwischen 500 und 650 nm ab. Abb.26 zeigt am Beispiel der Benzoesäure die Konzentrationsabhängigkeit der Bandenintensität bei  $\lambda = 321$  nm und  $\lambda = 580$  nm.

Die Konzentration  $c$ , bei der die Absorptionsbande bei 580 nm (Absorptionsmaximum des  $e_{aq}$  in alkalischen Gläsern) um die Hälfte abgenommen hat, die sog. Halbwertskonzentration  $c_{0,1/2}$ , stellt in diesem System ein relatives Maß dar für die Reaktivität der Carbonsäure mit  $e_{aq}$ . Für Benzoesäure beträgt die Halbwertskonzentration nach der graphischen Darstellung der Meßergebnisse in Abb.26  $1,8 \cdot 10^{-2}$  Mol/l.

Die in der Tabelle 7 aufgeführten aromatischen Carbonsäuren, die mit gleicher Dosis bestrahlt wurden, zeigen untereinander eine unterschiedliche Reaktivität mit dem  $e_{aq}$ . Dies kommt im Wert ihrer Halbwertskonzentration  $c_{0,1/2}$  (Spalte 2) zum Ausdruck, sowie im prozentualen Anteil der abgefangenen  $e_{aq}$  bei der Säurekonzentration von  $1 \cdot 10^{-2}$  Mol/l (Spalte 3).

In der Spalte 5 werden die auf das Benzoesäure-Anion bezogenen relativen Reaktivitäten aufgeführt, die aus den Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der Reaktion des Säureanions mit dem  $e_{aq}$  in wässriger, neutraler Lösung bei Zimmer-Temperatur errechnet wurden.

Tabelle 7

Stabilisierte Anionenradikale im 7n NaOH/KOH-Glas bei 77°K

Säure	$c_{0,2}$ Mol/l	%-Anteil abgef. Elektronen bei der Säurekonz. $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l	k von R. $S + e_{aq}^-$ in wässr. Lösung <sup>+) </sup>	Rel. Reakti- vität <sup>++)</sup> $S + e_{aq}^-$ in wässr. Lsg.
Benzoessäure	$1,8 \cdot 10^{-2}$	43	$3,1 \cdot 10^9$	43
Isophthalsäure	0,84 "	53	3,0 "	43
Terephthalsäure	0,4 "	70	7,3 "	100
Trimesinsäure	0,6 "	56	4,2 "	60

+) M. Anbar, P. Neta, Intern. J. appl. Rad. Isotopes 18, 493 (1967)

++) bezogen auf  $e_{aq}^- + \text{Benzoessäureanion} = 43$

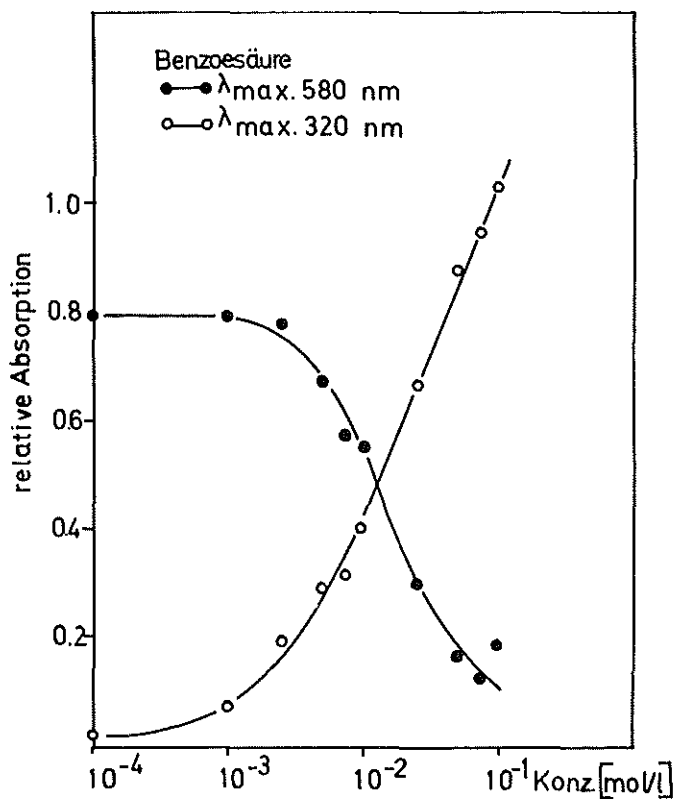


Abb. Änderung der Absorption bei  $\lambda = 321$  und  $\lambda = 580$  nm einer  $\gamma$ -Bestrahlten, alkalischen Lösung von Benzoesäure mit Erhöhung der Säurekonzentration bei 77°K.

4.4 Paramagnetisches Verhalten der bei 77°K  $\gamma$ -bestrahlten, glasig eingefrorenen, alkalischen Lösungen aromatischer Carbonsäuren

4.41 ESR - Spektren

Bei 77°K  $\gamma$ -bestrahlte, alkalische Lösungen aromatischer Carbonsäuren zeigen ein paramagnetisches Verhalten, das im Zusammenhang mit der optischen Absorption steht.

Es wird bei der ESR-Messung ein Spektrum beobachtet, dessen Zentralsignal eine teilweise aufgelöste Hyperfeinaufspaltung (Hfs) besitzt (Abb.27). Die ESR-Spektrenparameter der untersuchten aromatischen Carbonsäuren sind in der Tabelle 8 aufgeführt.

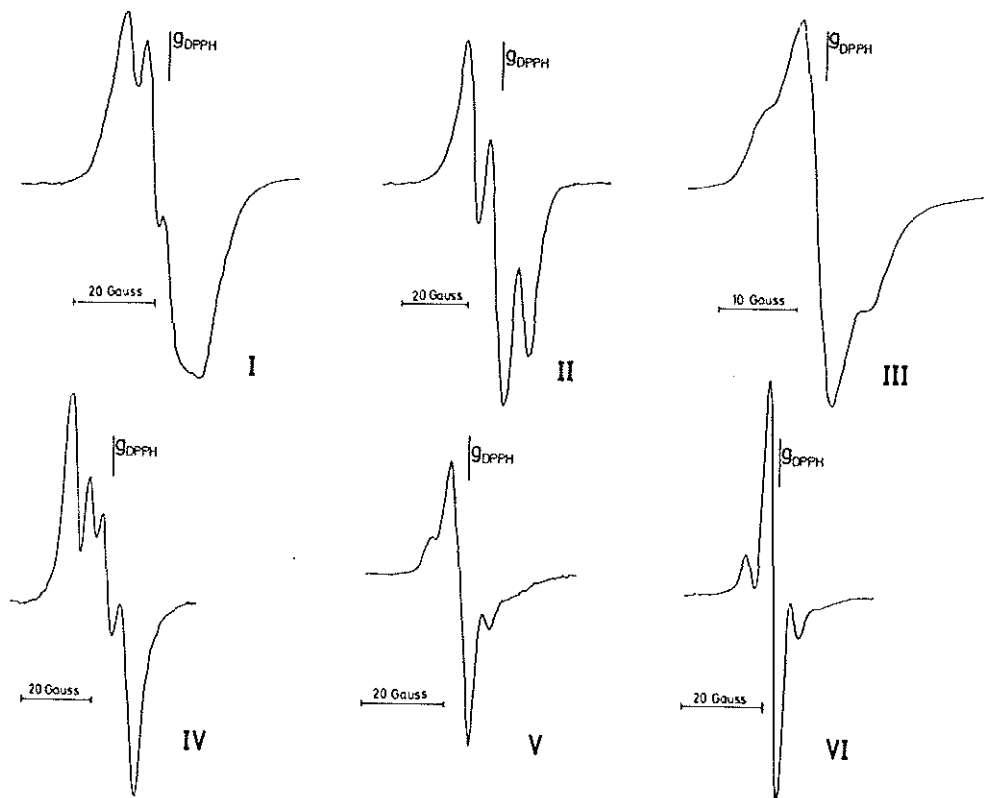


Abb. 27 ESR-Spektren  $\gamma$ -bestrahlter, aromatischer Carbonsäuren in alkalischen (7n NaOH/KOH) Lösungen bei 77°K.  
 $\gamma$ -Dosis: 2 Mrad, Säurekonzentration:  $1 \cdot 10^{-2}$  (Mol/l)  
I = Benzoe-, II = Isophthal- (1,3), III = Terephthal- (1,4),  
IV = Trimesin- (1,3,5), V = Prehnit- (1,2,3,4), VI = Pyromellitsäure (1,2,4,5).



Tabelle 8

ESR-Spektrenparameter  $\gamma$ -bestrahlter, aromatischer Carbonsäuren in 7n NaOH/KOH-Lösungen bei 77°K.

$\gamma$ -Dosis: 2 Mrad, Säurekonzentration:  $1 \cdot 10^{-2}$  (Mol/l)

Säure	Zahl der Linien	Hfs-Aufspaltung (Gauss)
Benzoe-	4	5,2
Isophthal- (1,3)	3	7,5
Terephthal- (1,4)	3	4,5
Trimesin- (1,3,5)	4	5,4
Prehnit- (1,2,3,4)	3	6,3
Pyromellit- (1,2,4,5)	3	5,5

#### 4.42 Änderung des ESR-Zentralsignals bei Einstrahlung von Licht

Bestrahlte, alkalische Lösungen aromatischer Carbonsäuren sind bei tiefen Temperaturen (77°K) durch eine intensive blau-rote Färbung sowie durch ein paramagnetisches Verhalten charakterisiert. Wird in ein Absorptionsmaximum, das im Bereich des nahen UV liegt, monochromatisches Licht eingestrahlt, so beobachtet man einen Farbumschlag der Probe von blau-rot zu blau. Gleichzeitig tritt an der Stelle des ursprünglichen ESR-Zentralsignals ein Singulett-Signal auf mit einer Linienbreite von etwa 16 Gauss und einem g-Faktor von 2,006 (Abb.28).

Diese photochemische Reaktion ist reversibel, jedoch nimmt die Signalintensität nach mehrmaliger Einstrahlung stetig ab.

Das photochemische "shuttling" konnte außer in Benzoesäure auch in Terephthal-, Isophthal-, Trimesin- und Prehnitsäure nachgewiesen werden.

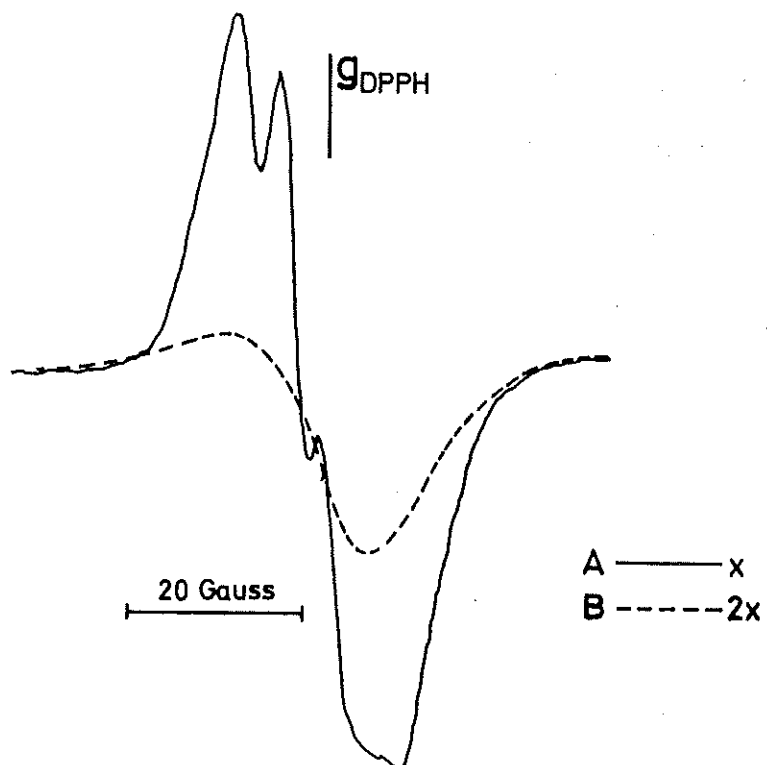


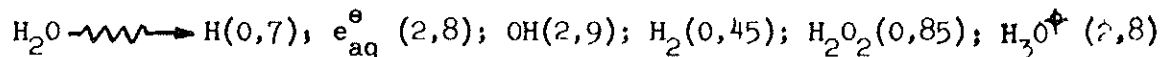
Abb.28 ESR-Spektrum einer  $\gamma$ -bestrahlten, alkalischen Lösung von Benzoesäure (Konz.:  $1 \cdot 10^{-2}$  Mol/l) bei  $77^{\circ}\text{K}$  (A) und nach Belichtung mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 313$  nm (60 min) (B).

## 5. Diskussion

### 5.1 $\gamma$ -Radiolyse wässriger Lösungen

Reaktionen in verdünnten, wässrigen Lösungen, die durch ionisierende Strahlung eingeleitet werden, sind primär auf die Zersetzung des Wassers zurückzuführen.

Dabei werden pro 100 eV absorbierter Strahlenenergie primär folgende Radikale und molekulare Produkte gebildet:



Die reduzierenden Radikale H und  $e_{\text{aq}}^{\ominus}$  stehen untereinander in einem pH-abhängigen Gleichgewicht:



das im alkalischen Medium ganz zugunsten von  $e_{\text{aq}}^{\ominus}$  verschoben ist. In alkalischen Lösungen liegt das OH-Radikal nach der Gleichung:



als  $\text{O}^-$ -Radikalanion vor <sup>32)</sup>.

In festen Phasen bei tiefen Temperaturen können die strahlenchemisch erzeugten Radikale zum Teil stabilisiert werden.

Voraussetzung für die Stabilisierung von Elektronen ist das Vorhandensein von Hohlräumen, die - wie zahlreiche Untersuchungen zeigten - in geordneten Kristallgittern nur in geringer Konzentration vorhanden sind <sup>35)</sup>, während sie in glasig erstarrten Lösungen, die durch eine fehlende Nahordnung charakterisiert sind, in genügender Anzahl vorgebildet sind <sup>4) 34) 35)</sup>.

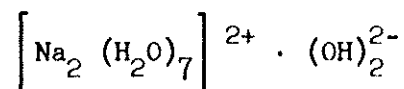
Im Zusammenhang mit den vorliegenden Ergebnissen sollen diskutiert werden:

- 1) Die Stabilisierung strahlenchemisch erzeugter Elektronen in kristallinen Alkalihydroxidhydraten.
- 2) Die Reaktionen der Elektronen mit aromatischen Carbonsäuren in glasig eingefrorenen, alkalischen Lösungen.

## 5.2 Stabilisierte Elektronen in Alkalihydroxidhydraten

### 5.21 Einleitung

Das beständigste Hydrat im System NaOH/H<sub>2</sub>O ist das NaOH·3,5·H<sub>2</sub>O. Es wurde von Wunderlich <sup>36)</sup> eingehend untersucht. NaOH·3,5·H<sub>2</sub>O kristallisiert im monoklinen System. Aufgrund der Ergebnisse von Weißenberg-Aufnahmen mit CuK<sub>α,β</sub>-Strahlung ist jedes Na<sup>+</sup>-Kation von 6, jedes OH<sup>-</sup>-Anion von 5 nicht dissoziierten Wassermolekülen umgeben <sup>36)</sup>. Dem Hydrat wird folgende Bruttoformel zugeschrieben <sup>37)</sup>:

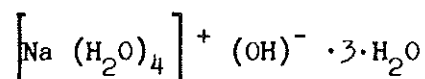


Die Bindung zwischen dem OH<sup>-</sup>-Anion und den Wassermolekülen erfolgt durch H-Brücken.

NaOH·7·H<sub>2</sub>O hat eine monokline Symmetrie <sup>38)</sup> und bildet nadel-förmige Kristalle mit einem Schmelzpunkt  $F_p = 248^\circ\text{K}$ .

Nach Wunderlich ist jedes Na<sup>+</sup>-Kation von 6 Wassermolekülen umgeben, die einen schwach deformierten Oktaeder bilden. Drei Wassermoleküle sind nicht an das Na<sup>+</sup>-Kation gebunden.

Die Lage des OH-Anions zeichnet sich durch verschiedene Entfernungen zu den es umgebenden Atomen aus <sup>39)</sup>. Wunderlich <sup>37)</sup> schlägt daher die Bruttoformel vor:



Lösungen von 635 g, bzw. 317,5 g NaOH in einem Liter Wasser - das entspricht einer Kristallschmelze von NaOH·3,5·H<sub>2</sub>O, bzw. NaOH·7·H<sub>2</sub>O - erstarren beim raschen Abkühlen (z.B. in flüssigem Stickstoff) zu transparenten Gläsern <sup>25)</sup>. Diese Gläser zeichnen sich durch einen breiten Erweichungsbereich aus; sie haben keinen exakten Schmelzpunkt wie die entsprechenden kristallinen Hydroxidhydrate.

Seit 1967 ist bekannt, daß sich bei  $77^{\circ}\text{K}$   $\gamma$ -bestrahlte Kristalle des  $\text{NaOH}\cdot 3,5\cdot\text{H}_2\text{O}$  und des  $\text{NaOH}\cdot 7\cdot\text{H}_2\text{O}$  beim Aufwärmen rot verfärben<sup>13)</sup>. Pikaev et al<sup>12)</sup> fanden im  $\gamma$ -bestrahlten  $\text{NaOH}\cdot 3,5\cdot\text{H}_2\text{O}$ -Kristall nach dem Aufwärmen ein ESR-Singulett-Signal, das sie dieser Rotfärbung zuordneten.

## 5.22 Depot-Zentren

Durch die Einwirkung ionisierender Strahlen auf Alkalihydroxidhydrate werden bei kleinen  $\gamma$ -Dosen bei  $77^{\circ}\text{K}$  keine sichtbaren Verfärbungen, jedoch paramagnetische Signale erzeugt (Abb.7, 8, 11, 11a).

Durch Erwärmen auf etwa  $131^{\circ}\text{K}$  verschwinden die paramagnetischen Zentren fast vollständig (Abb.13), ohne daß sich eine Verfärbung der Alkalihydroxidhydrat-Kristalle zeigt. Beim Erwärmen über  $135^{\circ}\text{K}$  entsteht neu ein Singulett-Signal im ESR-Spektrum und damit gekoppelt eine Rotfärbung im sichtbaren Spektralbereich (Abb.7, 8, 11a, 13). Zur Deutung dieser Befunde wird angenommen, daß sich als Vorläufer energiereiche Zustände bilden, die durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet sind:

- a) sie zeigen kein ESR-Signal, d.h. das Depot-Zentrum ist diamagnetisch oder liegt im Triplett-Zustand vor, der nicht registriert werden konnte.
- b) sie absorbieren nicht im sichtbaren Spektralbereich, d.h. sie verändern sich nicht bei  $77^{\circ}\text{K}$ , auch nicht nach längerer Einstrahlung von Licht,
- c) sie sind bis  $135^{\circ}\text{K}$  thermisch stabil und
- d) wandeln sich oberhalb von  $135^{\circ}\text{K}$  um unter Rotfärbung und Ausbildung eines ESR-Singulett-Signals.

Diese energiereichen Zustände werden nachfolgend als Depotzentren bezeichnet. Es sind Zentren, aus denen sich durch thermische Umlagerung die Rotfärbung und ein ESR-Singulett entwickeln.

Zur näheren Beschreibung der Depotzentren kann hinzugefügt werden, daß sie wahrscheinlich keine Dielektronen-Zentren darstellen, wie sie als  $\text{F}^{\cdot}$ -Zentren in Alkalihalogenidkristallen<sup>42)</sup> und auch von  $\gamma$ -bestrahlten Alkalihydroxidgläsern<sup>43)</sup>

bekannt sind. Dielektronen in den genannten Systemen bilden sich nämlich nur dann aus, wenn einfach besetzte Elektronenfallen bereits vorhanden sind.

Die einfachste Vorstellung über die Struktur der Depot-Zentren besteht in der Annahme, daß es sich um Zustände handelt, bei denen ein Elektron in einer bestimmter Entfernung vom Mutter-Kation-Radikal stabilisiert wird, wobei die Elektronen noch eine Wechselwirkung zeigen. Diese Wechselwirkung kann dazu führen, daß sich ein Singulett-, bzw. ein Triplett-Zustand einstellt. Im ersten Fall tritt Paramagnetismus auf, im zweiten eine Erschwerung der Meßbarkeit der ESR-Signale.

### 5.23 Stabilisierte Elektronen

Beim thermischen Zerfall von Depot-Zentren wird in Alkalihydroxidhydraten eine Kristallverfärbung im sichtbaren Spektralbereich beobachtet<sup>12) 13) 25)</sup> (Abb.5,7,8). Wie aus der Tabelle 2 hervorgeht, wird, im Gegensatz zu den Ergebnissen der Untersuchungen an dotierten Eiskristallen<sup>44)</sup>, diese optische Absorption nicht von Fremdionen beeinflusst.

Die spektrale Lage und Intensität der optischen Absorption steht in engem Zusammenhang mit dem Koordinationswasser der Alkalihydroxidhydrate (Tab. 1). Es wurde z.B. beobachtet, daß wasserfreies,  $\gamma$ -bestrahltes Natriumhydroxid nicht im sichtbaren Spektralbereich absorbiert. Die Lage des Absorptionsmaximums verschiebt sich zu längeren Wellen, wenn die Anzahl der Koordinationswassermoleküle erhöht wird<sup>25)</sup> (Abb.5), d.h., wenn die Alkalihydroxid-Konzentration erniedrigt wird.

Effekte gleicher Art wurden dagegen in glasig-erstarren, alkalischen Lösungen nicht beobachtet<sup>45)</sup>. Hier ist die Lage des Absorptionsmaximums der stabilisierten Elektronen (Tabelle 1) von der Alkalihydroxid-Konzentration im weiten Konzentrationsbereich unabhängig.

Auch bezüglich der Bildung der Absorption können keine Parallelen zu F-Zentren in Alkalihalogenid-Kristallen oder zum alkalischen Eis hergestellt werden.

In beiden Fällen hat die optische Dichte der Lichtabsorption unmittelbar nach der  $\gamma$ -Bestrahlung ihren höchsten Wert.<sup>41) 45)</sup>

Hingegen wird in Alkalihydroxidhydraten erst nach einer Erwärmung der Proben eine vollständige Ausbildung der Lichtabsorption beobachtet (Abb.7 und 8), die im Falle des  $\text{NaOH} \cdot 3,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nach dem Zeitgesetz I.Ordnung erfolgt<sup>25)</sup>.

Mit der Rotfärbung ist im ESR-Spektrum ein Singulett-Signal gekoppelt, das bezüglich seiner Lage und Linienbreite (Abb.11a und 13) dem Signal des stabilisierten Elektrons im alkalischen Eis entspricht<sup>4) 66)</sup>.

Die Größe des g-Faktors sowie die Struktur der ESR-Absorption sprechen gegen ein Na-Atom als Ursache der Signale<sup>48)</sup>.

Es wird daher angenommen, daß die Rotfärbung von Elektronen herrührt, die in Elektronenfallen lokalisiert sind. Über die Struktur der Elektronenfallen ist noch nichts bekannt. Es wurde jedoch beobachtet, daß die Lage der Absorptionsmaxima von der Zahl der Kristallwassermoleküle abhängig ist<sup>25)</sup> (Abb.5).

Ob die Elektronenfallen erst durch Einwirkung ionisierender Strahlung entstehen oder bereits im unbestrahlten Kristall vorhanden waren, ist verschiedentlich diskutiert worden<sup>32) 34)</sup>.

Die vorliegenden Ergebnisse liefern zur Klärung dieser Frage keinen direkten Beitrag.

Zwei Möglichkeiten können diskutiert werden. Entweder wandelt sich das Depot-Zentrum (DZ) durch molekulare Umlagerung der Matrix-Moleküle in ein stabilisiertes Elektron  $e_t$  und in ein Elektroneniefizitzentrum  $\text{DZ}^+$  um nach:



Eine solche Umlagerung kann auch als Aufhebung der Wechselwirkung des Elektrons mit dem Mutter-Kation beschrieben werden.

Oder aber, das DZ dissoziiert in ein mobiles Elektron  $e_m$  und in ein  $\text{DZ}^+$ . In einer zweiten Reaktion wird dann das  $e_m$  von einer Elektronenfalle T eingefangen.

Die erste Möglichkeit sagt aus, daß die für die Stabilisierung von Elektronen notwendigen Fallen während der Umwandlung der



DZ gebildet werden. Die andere Möglichkeit setzt das Vorhandensein von Elektronenfallen voraus.

Für das erste Modell spricht die Tatsache, daß die Stabilisierung der Elektronen erst nach der Aufwärmung auf über  $135^{\circ}\text{K}$  einsetzt. Bei dieser Temperatur beobachtet man in neutralem Eis und in alkalischem Glas <sup>33) 49)</sup> eine Veränderung der Lage des Absorptionsmaximums der  $e_t$ -Absorption (Abb.29).

Offenbar ändert sich bei dieser Temperatur die Anordnung der Matrix-Moleküle. Nach Dainton <sup>49)</sup> ist dies auf die oberhalb von  $135^{\circ}\text{K}$  erfolgende Aufweitung der dichtesten Packung sowohl des Eises als auch des alkalischen Glases zurückzuführen.

Interessant sind in diesem Zusammenhang Beobachtungen von Kevan <sup>72)</sup> über die Stabilisierung von Elektronen im amorph eingefrorenen Alkohol. Hier wird die Ausbildung einer Absorptionsbande im sichtbaren Wellenlängenbereich erst viele  $\mu\text{sec}$  nach Einwirkung eines Elektronenpulses beobachtet <sup>72) 73)</sup>.

Es konnte ferner gezeigt werden, daß nicht eine Diffusion der Elektronen in tiefere Elektronenfallen <sup>74)</sup>, sondern die Umorientierung der Lösungsmoleküle für die Verzögerung der Ausbildung der Absorptionbande entscheidend ist.

## 5.24 Eigenschaften stabilisierter Elektronen

### 5.241 Thermische Stabilität

Die stabilisierten Elektronen in Alkalihydroxidhydraten zeichnen sich gegenüber  $e_t^{\ominus}$  im Eis und alkalischem Glas durch eine relativ hohe thermische Stabilität aus. Ihre optische Absorption und das entsprechende ESR-Singulett-Signal erreichen bei etwa  $195^{\circ}\text{K}$  ein Maximum (Abb.7 und 8 und Abb. 15 und 15a). Danach zerfallen sie bis etwa  $220^{\circ}\text{K}$  mit geringer Geschwindigkeit. (Nach 6 Stunden ist bei dieser Temperatur keine nennenswerte Konzentrationsänderung zu beobachten.)

Die Stabilitätsgrenze eingefangener Elektronen in alkalischem Glas liegt hingegen bei etwa  $145^{\circ}\text{K}$  <sup>50)</sup>, wobei der Hauptanteil bei  $165^{\circ}\text{K}$  verschwindet <sup>51)</sup>. In neutralem Eis nimmt die Absorp-

tion des  $e_t^\ominus$  unterhalb von  $123^\circ\text{K}$  rasch ab <sup>40)</sup>.

Die Unterschiede der thermischen Stabilität des stabilisierten Elektrons in Alkalihydroxidhydraten zum  $e_t^\ominus$  in alkalischem Glas und neutralem Eis können verstanden werden, wenn nach Dainton <sup>49)</sup> angenommen wird, daß bei Änderung des Radius R der Elektronenhohlräume mit der Temperatur eine Remobilisierung der eingefangenen Elektronen eintritt. Diese Remobilisierung zeigt sich in der Abnahme der Absorptionsintensität und in einer Verschiebung der Lage des Absorptionsmaximums zu kürzeren Wellenlängen. Wie aus der Abb.29 hervorgeht, verändert sich die Lage des Absorptionsmaximums der stabilisierten Elektronen in Alkalihydroxidhydraten erst bei Temperaturen über  $200^\circ\text{K}$ . Bei diesen Temperaturen nimmt sowohl die optische Absorption als auch die ESR-Signal-Intensität des stabilisierten Elektrons ab. Die dabei beobachtete Lage des Absorptionsmaximums entspricht jedoch nicht dem thermischen Gleichgewicht dieses Systems, wie Untersuchungen der Veränderung des  $\lambda_{\text{max}}$  mit der Zeit im  $\text{NaOH}\cdot 3,5\cdot\text{H}_2\text{O}$ -Kristall beweisen (Tabelle 4).

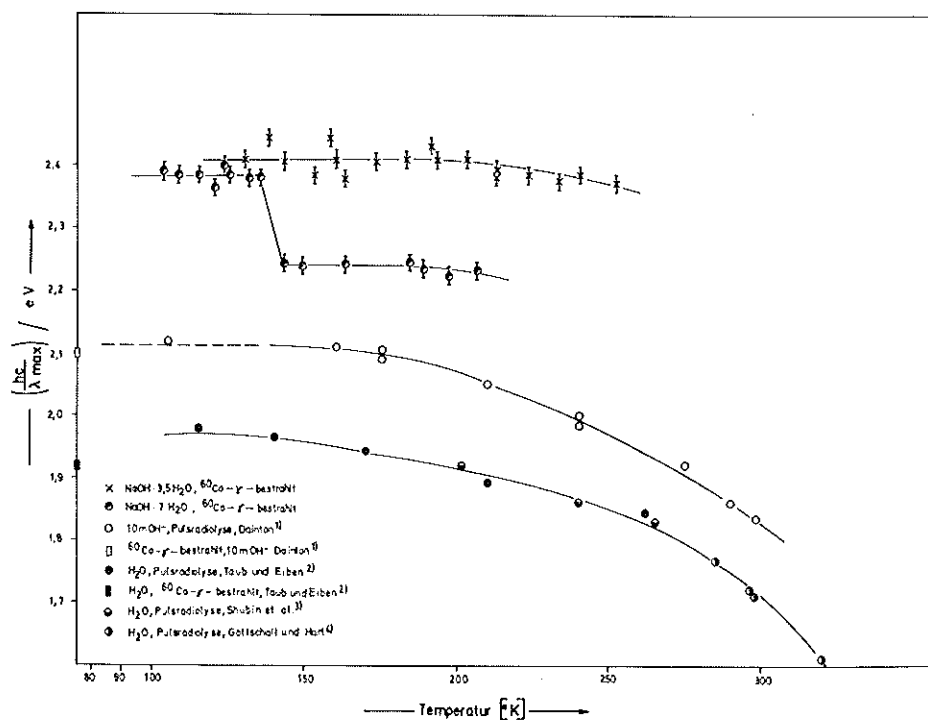


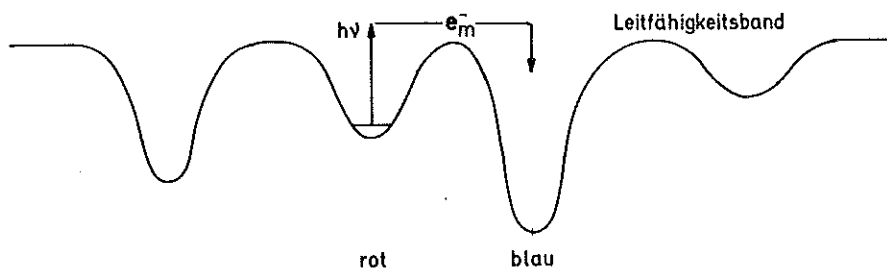
Abb.29 Temperaturabhängigkeit der Lage des optischen Absorptionsmaximums stabilisierter Elektronen in Alkalihydroxidhydraten, alkalischen Lösungen und Gläsern <sup>49)</sup>, neutralem Wasser <sup>53) 54)</sup> und Eis <sup>33)</sup>.

### 5.242 Photochemische Stabilität

Beim Einstrahlen von Licht mit der Wellenlänge des optischen Absorptionsmaximums läßt sich die bei  $77^{\circ}\text{K}$  und hohen Bestrahlungsdosen (2 Mrad) auftretende, geringfügige Kristallverfärbung ausbleichen (Abb.9 und 16).

Während des Ausbleichens wird die Lage des Absorptionsmaximums zu kürzeren Wellen verschoben, wie man es auch im alkalischen Glas beobachten kann <sup>49) 67)</sup>.

Durch das eingestrahelte Licht reagieren zuerst die in flachen Potentialmulden befindlichen Elektronen. Sie werden auf ein Niveau angehoben, das unterhalb des Leitfähigkeitsbandes liegt oder dem Leitfähigkeitsband entspricht <sup>49)</sup> und teilweise in vorhandenen, tieferen Potentialmulden wieder stabilisiert nach dem Schema:



### 5.243 G-Wert

Die aus der optischen und aus der ESR-Absorption des stabilisierten Elektrons in  $\text{NaOH}\cdot 3,5\cdot\text{H}_2\text{O}$ -Kristallen errechneten G-Werte (Seite 32 und 44) bestätigen ältere Meßergebnisse <sup>25)</sup>, bei welchen der G-Wert der stabilisierten Elektronen in Alkalihydroxidhydraten um mehr als eine Zehnerpotenz kleiner ist als in alkalischen Gläsern <sup>34) 55) 56)</sup>.

Wir nehmen daher an, daß die Depotzentren nur zum Teil unter Bildung stabilisierter Elektronen zerfallen, und daß der größte Teil der Depot-Zentren strahlungslos desaktiviert wird, wie Lumineszenzuntersuchungen an bestrahlten  $\text{NaOH}\cdot 3,5\cdot\text{H}_2\text{O}$ -Kristallen gezeigt haben.

Für diese Modellvorstellung spricht ferner die Tatsache, daß die strahlenchemische Ausbeute von molekularen Produkten des  $H_2$  und  $O_2$  in Alkalihydroxidhydraten sehr klein ist <sup>25)</sup>.

### 5.25 Weitere Produkte der $\gamma$ -Radiolyse von Alkalihydroxidhydraten

Aus den Abbildungen 11a, 12, 13, 16 und 20 geht hervor, daß während der  $\gamma$ -Radiolyse oder aufgrund der hohen  $OH^-$ -Ionenkonzentration in der Folgereaktion <sup>32)</sup> das  $O^-$ -Radikalanion gebildet wird. Die ESR-Parameter - Signalform, Linienbreite und g-Faktor - dieser Spezies sind vergleichbar mit Meßergebnissen in alkalischem Glas <sup>32) 68)</sup>.

Aufgrund des thermischen (Abb.11a, 13, 15, 15a), photochemischen (Abb.16) sowie aufgrund des Mikrowellensättigungsverhalten (Abb.12) wird vermutet, daß während der Radiolyse ein weiteres Produkt entsteht, welches paramagnetische Eigenschaften besitzt. Entsprechend der Lage im ESR-Spektrum könnte es dem  $OH$ -Radikal zugeordnet werden <sup>57)</sup>.

Eine optische Absorption dieses Radikals ( $\lambda_{max} = 280 \text{ nm}$  <sup>40)</sup>) kann jedoch aufgrund der Eigenabsorption der Alkalihydroxidhydrate, die in diesem Bereich auftritt <sup>58)</sup>, nicht beobachtet werden.

## 5.3 Reaktionen der Elektronen in $\gamma$ -bestrahlten Alkalihydroxidgläsern

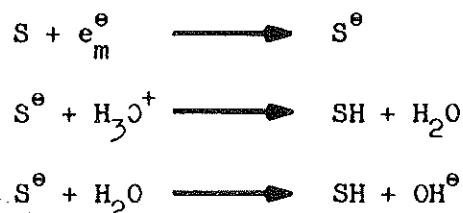
### 5.31 Einführung

Chemische Reaktionen der Elektronen - dem elementarsten Reduktionsmittel der Chemie - können in Alkalihydroxidhydraten nicht untersucht werden, weil ein Einbau von Elektronenfängern (Akzeptoren) in das Kristallgitter nur in begrenztem Maße möglich ist oder aber ein solcher Einbau die physikalischen Eigenschaften der Alkalihydroxidhydrate verändert.

Für die Untersuchungen der Elektronenreaktionen ist Voraussetzung, daß eine homogene Verteilung des Akzeptors in der Matrix vorliegt. Hierzu eignen sich konzentrierte, viskose Lösungen von Alkalihydroxiden, z.B. Alkalihydroxidhydrat-Schmelzen, in denen eine Reihe von organischen Elektronenfängern löslich ist und die beim raschen Einfrieren ohne Entmischung zu transparenten Gläsern erstarren.

### 5.32 Anionenradikale aromatischer Carbonsäuren in $\gamma$ -bestrahlten, eingefrorenen Alkalihydroxidgläsern

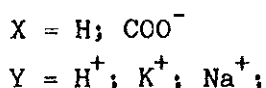
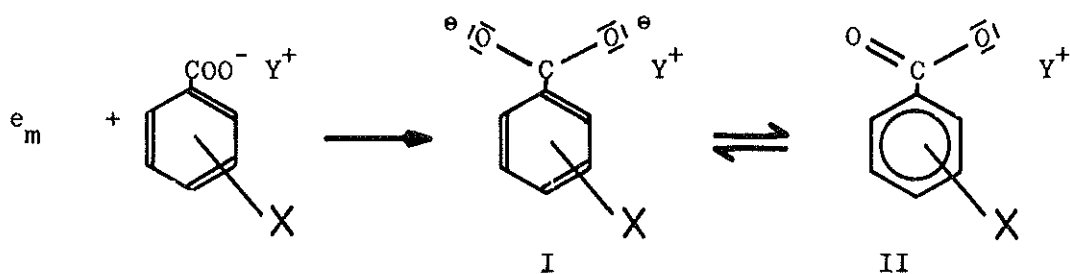
Anionenradikale von Aromaten sind als kurzlebige Zwischenprodukte bei der Radiolyse wässriger Lösungen beobachtet worden <sup>59)</sup> 60) 61) 62). Ihre Lebensdauer ist zumeist kurz. Sie werden rasch protonisiert und es bilden sich Radikale vom Cyclohexadienyl-Typ <sup>63)</sup>:



Alkalihydroxidlösungen, in denen bis zu einer Konzentration von  $1 \cdot 10^{-1}$  Mol/l aromatische Carbonsäuren, z.B. Benzoesäure oder Terephthalsäure gelöst sind, zeigen nach  $\gamma$ -Bestrahlung bei 77°K eine optische Absorption mit Absorptionsmaxima im nahen UV und sichtbaren Spektralbereich (Abb.22).

Diese Spektren können den in der alkalischen Matrix stabilisierten Anionenradikalen der aromatischen Carbonsäuren zugeordnet werden <sup>59)</sup>. Die Zuordnung im Falle der Benzoesäure wird durch das ESR/Spektrum (Abb.27) gestützt, dessen Struktur und Hfs-Aufspaltung annähernd den Daten entspricht, die aus HMO-Berechnungen für das Anionradikal der Benzoesäure erhalten wurde <sup>64) 65)</sup>.

Aus den beobachteten ESR-Kopplungskonstanten (Tabelle 8 und Abb.27) und im besonderen aus der Gleichwertigkeit der ortho- und para-Kopplung ist anzunehmen, daß in der festen Phase der alkalischen Carbonsäurelösung die Struktur I zur Stabilisierung der Anionenradikale stärker beiträgt <sup>707</sup>, während in der flüssigen Phase die Struktur II vorherrschen wird <sup>65</sup>).



Die Strukturen I und II stehen normalerweise zueinander im Verhältnis der Mesomerie. Die Unterscheidung tritt jedoch auf, weil in der festen Phase spezielle Solvatationsverhältnisse vorliegen, die von denen in der flüssigen Phase verschieden sind.

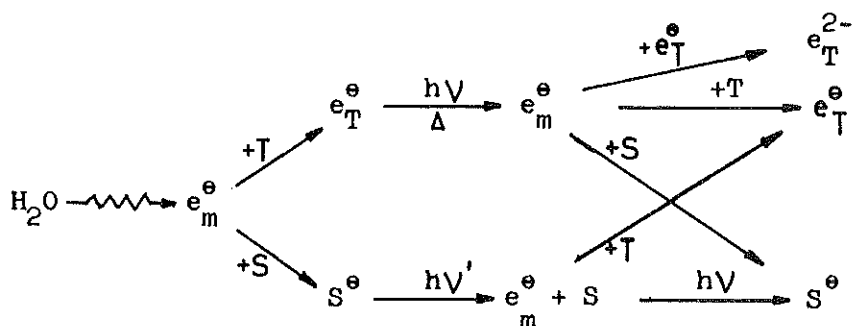
### 5.33 Eigenschaften der Anionenradikale aromatischer Carbonsäuren

#### 5.331 Thermische und photochemische Stabilität

In alkalischer Matrix stabilisierte Anionenradikale aromatischer Carbonsäuren sind bei tiefen Temperaturen ( $77^\circ\text{K}$ ) thermisch stabil. Beim Erwärmen der Proben auf etwa  $140^\circ\text{K}$  beobachtet man einen langsamen Zerfall dieser Spezies. Dabei werden sowohl im optischen als auch im ESR-Spektrum keine Veränderungen beobachtet, im Gegensatz zu anderen Aromaten, wie z.B.  $\alpha$ -Naphthoesäure <sup>63</sup>, Benzol- oder Naphthalin in alkoholischen Gläsern <sup>69</sup>).

Der Zerfall kann auch photochemisch bei 77°K eingeleitet werden, wie optische und ESR-Untersuchungen am Beispiel der Benzoesäure zeigen (Abb.24,25, und 28). Die dabei frei werdenden Elektronen  $e_m^{\ominus}$  werden teilweise von den Matrixhohlräumen eingefangen, im optischen Spektrum erscheint die blaue Farbe des solvatisierten Elektrons (Abb.24 und 25) und im ESR-Spektrum erscheint ein Singulett-Signal anstelle des Anionenradikal-Spektrums (Abb.28).— Die beim thermischen Zerfall der Anionenradikale gebildeten Elektronen können aufgrund der Aufweitung der Elektronenhohlräume der glasigen Matrix <sup>49) 53)</sup> dagegen nicht mehr stabilisiert werden.—

Beim nachfolgenden Belichten in die Absorptionsbande des solvatisierten Elektrons  $e_{\text{solv}}^{\ominus}$  (Abb.24 und 25) oder durch Aufwärmen der Probe (Abb.23) erfolgt eine Rückreaktion des aus dem Hohlraum befreiten Elektrons mit den Säureanionen unter Bildung von Anionenradikalen. Dieses "shuttling", das auch beim photochemischen Ausbleichen von Diphenyl-Anion-Radikalen <sup>74)</sup> beobachtet werden konnte, kann schematisch wie folgt dargestellt werden:



### 5.332 Relative Reaktivität der Anionenradikale

Die relativen Reaktivitäten der aromatischen Carbonsäuren und mobiler Elektronen  $e_m$  wurden untersucht durch Vergleich von bestrahlten Alkalihydroxid-Gläsern, die gleiche Mengen ( $10^{-2}$  Mol/l) aromatischer Carbonsäuren enthielten.

Die Abnahme der Ausbeute des  $e_T^{\ominus}$  in % in den glasigen Lösungen im Vergleich mit einem bestrahlten, säurefreien 7n Alkalihydroxid-Glas ist ein Maßstab für die relative Reaktivität der Säure.

Die Ergebnisse - in der Tabelle 7 aufgeführt - zeigen, daß die Terephthalsäure im Vergleich mit z.B. der Benzoesäure viel bessere Eigenschaften als Elektronenakzeptor besitzt.

Ein Vergleich der beobachteten relativen Reaktivitäten aromatischer Carbonsäuren in der festen Phase mit den Geschwindigkeitskonstanten in flüssigen, wässrigen Lösungen <sup>71)</sup> zeigt entgegen den Untersuchungen von Kevan <sup>45)</sup> keine einfache Beziehung.

## 6. Zusammenfassung

### 6.1 Ergebnisse

#### I Kristalline Proben

- a) Bei 77° $\gamma$ -bestrahlte, kristalline Hydrate des  $\text{NaOH} \cdot 3,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und des  $\text{NaOH} \cdot 7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  werden beim Aufwärmen über 135°K rot verfärbt. Die Verfärbung ist charakterisiert durch das Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 515$ , bzw. 550 nm und einem abge-

Im  $\gamma$ -bestrahlten  $\text{NaOH} \cdot 7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Kristall wird zunächst bei tiefen Temperaturen die Ausbildung einer Absorption bei  $\lambda_{\text{max}} = 520$  nm beobachtet. Sie erreicht bei 105°K ihre maximale optische Dichte. Oberhalb dieser Temperatur erfolgt der Zerfall dieser Absorption (Abb. 8). Ihr konnte aufgrund von Signalüberlagerungen kein ESR-Spektrum zugeordnet werden.

geschätzten molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  von  $2,5 \cdot 10^4$  (1/Mol cm) für das  $\text{NaOH} \cdot 3,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Die Rotfärbung ist verknüpft mit einem bei ESR-Messungen auftretenden Singulett-Signal mit Gauss-Verteilung, das eine Linienbreite  $\Delta\omega = 17,2$ , bzw.  $\Delta\omega = 16$  Gauss und  $g = 2,0028$ , bzw. 2,0016 besitzt. Die strahlenchemische Ausbeute  $G$  der Rotfärbung im  $\text{NaOH} \cdot 3,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Kristall beträgt  $G = 0,15$  (aufgrund von



optischen Messungen) und  $G = 0,1$  (aufgrund von ESR-Messungen für das korrespondierende ESR-Singulett-Signal).

- b) Die Lage des Absorptionsmaximums ist von der Anzahl der Koordinationswassermoleküle im Kristallhydrat abhängig. Sie ist unabhängig von der Temperatur bis etwa  $200^{\circ}\text{K}$ .
- c) Die Rotfärbung im  $\text{NaOH}\cdot 3,5\cdot\text{H}_2\text{O}$ -Kristall wird durch Belichten mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 500\text{ nm}$  ausgebleicht. Proben, die bis  $195^{\circ}\text{K}$  aufgewärmt wurden und anschließend bei  $77^{\circ}\text{K}$  ausgebleicht werden, zeigen beim nachfolgenden Aufwärmen über  $135^{\circ}\text{K}$  eine Rotfärbung mit einem  $\lambda_{\text{max}} = 515\text{ nm}$ .
- d) Die Rotfärbung im  $\text{NaOH}\cdot 3,5\cdot\text{H}_2\text{O}$ -Kristall nimmt bei  $242,5^{\circ}\text{K}$  nach dem Zeitgesetz I. Ordnung mit einer Zerfallsgeschwindigkeitskonstante  $k = 1,3\cdot 10^{-4}$  (1/sec) ab. (Auch die Bildung der Rotfärbung erfolgt nach dem Zeitgesetz I. Ordnung <sup>25)</sup>.)
- e) Während der  $\gamma$ -Radiolyse wird das  $\text{O}^{\cdot -}$ -Radikalanion gebildet, das im ESR-Spektrum durch ein Singulett-Signal charakterisiert ist. Das Singulett-Signal hat eine Gauss-Verteilung sowie eine Linienbreite  $\Delta\omega = 27$  Gauss und  $g = 2,0875$  für das  $\text{NaOH}\cdot 3,5\cdot\text{H}_2\text{O}$  und  $\Delta\omega = 32$  Gauss und  $g = 2,0630$  für das  $\text{NaOH}\cdot 7\cdot\text{H}_2\text{O}$ .  
Im  $\text{NaOH}\cdot 3,5\cdot\text{H}_2\text{O}$  wird während der Radiolyse möglicherweise auch das OH-Radikal gebildet.
- f) Beim Abkühlen einer aufgewärmten Probe von  $\text{NaOH}\cdot 3,5\cdot\text{H}_2\text{O}$ -Kristallen (Abb. 20 und 21) wird im ESR-Spektrum eine Zunahme von paramagnetischen Signalen beobachtet, die dem  $\text{O}^{\cdot -}$ -Radikalanion und vermutlich auch dem OH-Radikal zuzuordnen sind. Die Signalzunahme ist abhängig von der Temperatur, auf die die Probe vor der Messung erwärmt wurde.

## II Glasartig erstarrte Proben

- a) Eingefrorene, alkalische Lösungen aromatischer Carbonsäuren zeigen nach der  $\gamma$ -Bestrahlung eine optische Absorption im nahen UV und sichtbaren Spektralbereich. Dieser Absorption

kann ein schwach aufgelöstes ESR-Absorptionssignal zugeordnet werden, dessen Hfs-Aufspaltung durchschnittlich etwa 6 Gauss beträgt.

- b) Beim Aufwärmen oder bei Einstrahlung von Licht in die Absorptionsbande nimmt die Intensität der Absorption ab. Diese Abnahme ist im Falle der Lichteinstrahlung bei 77°K mit der Bildung der Bande des solvatisierten Elektrons verknüpft. Bei Einstrahlung in die Bande des  $e_{aq}$  oder beim Erwärmen der Probe verschwindet die Bande des Elektrons bei gleichzeitiger Bildung der ursprünglichen Absorption.
- c) Eine Erhöhung der Konzentration der aromatischen Carbonsäure bewirkt eine Zunahme der optischen Absorption im nahen UV und sichtbaren Bereich und eine Zunahme der ESR-Signalintensität. Die Zunahme ist abhängig von der Art der Säure.

## 6.2 Deutung

- a) Durch die Einwirkung ionisierender Strahlung werden in Alkalihydroxidhydraten bei tiefen Temperaturen u.a. Depot-Zentren gebildet, die diamagnetisch sind. Thermisch sind die Depot-Zentren bis 135°K stabil. Im sichtbaren Spektralbereich absorbieren sie nicht. Die Depot-Zentren sind dadurch charakterisiert, daß sie bei über 135°K u.a. in Elektronen zerfallen, die im Alkalihydroxidhydrat stabilisiert werden.
- b) Das photochemische und thermische Verhalten stabilisierter Elektronen in den Kristallhydraten ist demjenigen in alkalischem Glas analog.
- c) Amorph eingefrorene, alkalische Lösungen aromatischer Carbonsäuren bilden während der  $\gamma$ -Radiolyse Anionenradikale, die bis 140°K thermisch stabil sind.

- d) Anionenradikale aromatischer Carbonsäuren können photochemisch abgebaut werden. Dabei entstehen in der Matrix stabilisierte Elektronen. Durch Belichtung der Absorptionsbande dieser Elektronen wird das Anionradikal zurückgebildet.

Literaturverzeichnis

- 1) B.Gudden, R.Pohl  
Z.Physik, 31, 651 (1925)
- 2) W.C.Röntgen  
Ann. Phys., 64, I (1921)
- 3) O.Stasiw, Elektronen- und Ionenprozesse in Ionenkristallen,  
Springer-Verlag, Göttingen (1959)
- 4) D.Schulte-Frohlinde, K.Eiben  
Z. Naturforschung, 17a, 445 (1962)
- 5) J.Jortner, B.Sharf  
J.Phys.Chem., 66, 108 (1962)
- 6) R.L.Platzman in: Basic Mechanisms in Radiobiology, Natl.Res.Council  
(U.S.), Publ. 305, 34 (1953)
- 7) W.Weyl,  
Ann.Phys., 197, 601 (1863)
- 8) L.Landau  
Physic.J.Soviet.Union, 3, 664 (1933)
- 9) A.S.Davydov  
Z. eksper. teoret. Fiz., 18, 913 (1948)
- 10) M.F.Deigen  
Z. eksper. teoret. Fiz., 26, 300 (1954)
- 11) J.Jortner,  
J. chem. Phys., 30, 839 (1959); Radiat. Res. Suppl., 4, 24 (1964)
- 12) A.K.Pikaev, B.G.Ershov, S.A.Puntezhis  
Rad. Effects, 5, 265 (1970)

- 13) H.Barzynski, D.Schulte-Frohlinde  
Z.Naturforsch., 22a, 2231 (1967)
- 14) R.Cohen-Adad, A.Tranquard, R.Peronne, P.Negri, A.P.Rollet  
Compt.Rend., 251, 2035 (1960)
- 15) K.Eiben  
Dissertation, TH Karlsruhe (1964)
- 16) H.Blume  
Dissertation, TH Karlsruhe (1965)
- 17) L.S.Singer  
J.ApplPhys., 30, 1463 (1959)
- 18) A.Henglein, M.Boysen, W.Schnabel  
J.Phys.Chem., 10, 137 (1957)
- 19) D.J.E.Ingram, Free Radikals as Studied by Electron Spin Resonance,  
Butterworth (1958)
- 20) H.Winterhoff  
AEG-Mitteilungen 53, 7/8, 277 (1963)
- 21) H.Fischer in: Landoldt-Börnstein, Neue Serie II/I, Seite 46,  
Springer-Verlag, Berlin (1965)
- 22) D.Salbut, J.Bimer, W.Kutkiewicz, A.Wielopolski  
Chem.Anal.(Warsaw), 10, 1099 (1965)
- 23) E.Knappe, J.Rohdewald  
Z.anal.Chem., 210, 183 (1965)
- 24) J.W.T.Spinks, R.R.Woods in: An Introduction to Radiation Chemistry,  
J.Wiley Sons, New York (1964)
- 25) H.Wieczorek  
Dipl.-Arbeit, TH Karlsruhe (1968)

- 26) R.Silsbee  
Phys.Rev., 103, 1675 (1956)
- 27) F.Lüty  
Z.Physik, 160, 1 (1967)
- 28) E.J.Hart, M.Anbar in : The hydrated Electron, Wiley-Interscience,  
New York (1970), Seite 40
- 29) J.G.Calvert, J.N.Pitts,Jr.,  
Photochemistry, J.Wiley Sons, New York (1966), Seite 172
- 30) K.Scheffler, H.B.Stegmann,  
Elektronenspinresonanz, Springer-Verlag, Berlin, (1970)
- 31) F.S.Dainton, W.C.Watt,  
Proc.Roy.Soc.(London), A275, 447 (1963)
- 32) P.N.Moorthy, J.J.Weiss in: R.F.Gould Ed., Solvated Electron,  
Advances, Chem.Ser., 50, 210 (1965)
- 33) J.A.Taub, K.Eiben  
J.chem.Phys., 49, 2499 (1968)
- 34) K.Eiben, D.Schulte-Frohlinde  
Z.phys.Chem.N.F., 45, 20 (1965)
- 35) M.J.Blandamer, C.Shields, M.C.R.Symons  
J.chem.Soc., 1127 (1965)
- 36) J.A.Wunderlich  
Bull.Soc.Franc.Mineral.Crist., 81, 287 (1958)
- 37) J.A.Wunderlich  
Bull.Soc.Franc.Mineral.Crist., 82, 17 (1959)
- 38) P.Hemily,  
Compt.Rend., 236, 1579 (1953)

- 39) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Verlag Chemie  
Weinheim (1965), 8.Auflage, System Nr. 28, Erg.Bd. Efg 2
- 40) O.F.Khodzhaev, B.G.Ershov, A.K.Pikaev  
Izv.Nauk SSSR, Ser.Khim., 246 (1968)
- 41) W.Gebhardt, H.Kühnert  
Phys.Letters, 11, 15 (1964)
- 42) H.Pick  
Ann.Phys., 31, 365 (1938), 37, 421 (1940)
- 43) J.Zimbrick, L.Kevan  
J.Amer.Chem.Soc., 89/10, 2483 (1967)
- 44) K.Kawabata  
J.chem.Phys., 55/8, 3672 (1971)
- 45) L.Kevan in G.Stein Ed.: Rad.Chem. of Aqueous Systems,  
J.Wiley, New York (1968), Seite 21 - 91, Tabelle II
- 46) D.Conrad  
Z.Physik, 162, 160 (1961)
- 47) G.Feher, A.F.Kip  
Phys.Rev., 98, 343 (1955), Abb.8
- 48) H.Seidel, H.C.Wolf in W.B.Fowler Ed.: Physics of Color Centers,  
Academic Press, New York (1968), Seite 555
- 49) F.S.Dainton  
Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 75, 608 (1971)
- 50) B.G.Ershov, A.K.Pikaev,  
Radiat.Res.Rev., 2, 13 (1969)
- 51) C.Elston, L.Kevan  
154 Amer.Chem.Soc.Meeting, Chicago (1967), Publ.V77

- 52) J.Jortner in G.Stein Ed.: Radiation Chemistry of Aqueous Systems,  
Interscience, New York (1968), Seite 91
- 53) V.N.Shubin, V.A.Zhigunov V.J. Zolostavessky, P.J.Dolin  
Nature, 212, 1002 (1966)
- 54) W.C.Gottschall, E.J.Hart,  
J.Amer.Chem.Soc., 89, 2102 (1967)
- 55) L.Kevan  
J.Phys.Chem., 69, 1081 (1965)
- 56) T.Henriksen  
Rad.Res., 23, 63 (1964)
- 57) G.H.Dibdin  
Trans.Faraday Soc., 63, 2098 (1967)
- 58) T.Ackermann  
Z.Phys.Chem. (Frankfurt), 27, 253 (1961)
- 59) D.F.Sangster  
J.Phys.Chem., 70/6, 1712 (1966)
- 60) B.Chutny  
Nature, 213, 593 (1967)
- 61) S.Gordon, E.J.Hart, J.K.Thomas,  
J.Phys.Chem., 68, 1262 (1964)
- 62) S.Gordon  
Rad.Res.Suppl., 4, 21 (1964)
- 63) K.Eiben, H.Wieczorek  
Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 75 676 (1971)
- 64) A.R.Buick, T.J.Kemp, G.T.Neal, T.J.Stone  
J.Chem.Soc., A, 2227 (1970)



- 65) A.R.Buick, T.J.Kemp, C.T.Neal, T.J.Stone  
Chem.Comm., 1331 (1968)
- 66) K.Eiben  
Angew.Chem., 82, 652 (1970); Angew.Chem., int.Ed., 9, 619 (1970)
- 67) B.G.Ershov, O.F.Khodshaev, A.K.Pikaev  
Dokl.Akad.Nauk. SSSR, 179, 911 (1968)
- 68) M.J.Blandamer, L.Shields, M.C.R.Symons  
J.Chem.Soc., 4352 (1964)
- 69) J.A.Leone, W.S.Koski,  
J.Amer.Chem.Soc., 88, 224 u. 656 (1966)
- 70) J.F.Bannet, L.H.Gale  
Trans.Faraday Soc., 64, 1174
- 71) M.Anbar, P.Neta  
Intern.J.appl.Radiat.Isotop., 18, 493 (1967)
- 72) L.Kevan  
J.chem.Phys., 56/2 838 (1972)
- 73) J.T.Richards, J.K.Thomas  
J.chem.Phys., 53/1, 218 (1970)
- 74) P.J.Dyne, O.A.Miller  
Canad.J.chem., 43, 2696 (1965)

