

KFK-101

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Mai 1962

KFK 101

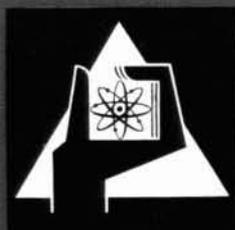
Institut für Radiochemie
Solvatisierte Elektronen in eingefrorenen Lösungen
D. Schulte-Frohlinde und K. Eiben

Zur Strahlenchemie wäßriger Lösungen
I. Über die Entfärbung sauerstoffhaltiger Methylenblaulösungen
bei 50 kV Röntgenstrahlen in Gegenwart von Phenolen

D. Schulte-Frohlinde
N. Rakintzis (Kernforschungszentrum "Dimokritos", Athen)

KERNREAKTOR
Bau- und Betriebs-Gesellschaft m. b. H.
Verwaltung der Zentralbucherei

27. Aug 1962



KERNREAKTOR

BAU- UND BETRIEBS-GESELLSCHAFT M. B. H.

KARLSRUHE

Solvatisierte Elektronen in eingefrorenen Lösungen

Von DIETRICH SCHULTE-FROHLINDE und KLAUS EIBEN

Kernforschungszentrum Karlsruhe,
 Strahlenchemisches Laboratorium

(Z. Naturforschg. 17 a, 445—446 [1962]; eingegangen am 10. April 1962)

Solvatisierte Elektronen sind in wäßrigen Lösungen sehr kurzlebig¹⁻³. Versuche, in Analogie zum Verhalten von Ionenkristallen⁴⁻⁶, Elektronen durch Bestrahlen von reinem Eis zu stabilisieren, führten bisher zu keinem Erfolg.

Wir haben gefunden, daß stabile solvatisierte Elektronen entstehen, wenn eingefrorene genügend alkalische Lösungen bestrahlt werden. Zum Beispiel färbt sich eine glasig erstarrte 2-n. Natronlauge bei 77 °K unter Einwirkung von Co-60- γ -Strahlen tiefblau. Diese Farbe wird von den in der Matrix stabilisierten Elektronen verursacht. Das Absorptionsspektrum im sicht-

Lösungsmittel	Konzentration u. gelöster Stoff	λ_{max} (m μ)	Entfärbungstemperatur
Wasser	LiOH	blau *	100–110°K
Wasser	2-n. NaOH	575	100–110°K
Wasser	2-n. KOH	575	100–110°K
Wasser	2-n. CsOH	575	100–110°K
Methanol	2-n. CH ₃ ONa	540	100–110°K
Äthanol	2-n. C ₂ H ₅ ONa	580–590	100–110°K
n-Propanol	2-n. C ₃ H ₇ ONa	560	100–110°K
n-Butanol	2-n. C ₄ H ₉ ONa	570	100–110°K
s-Butanol	2-n. C ₄ H ₉ ONa	schwach blau	—
t-Butanol	2-n. C ₄ H ₉ ONa	keine Färbung	—
n-Amylalkohol	2-n. C ₅ H ₁₁ ONa	keine Färbung	—
Phenol	2-n. C ₆ H ₅ ONa	keine Färbung	—

Tab. 1. Absorptionsmaxima eingefrorener, Co-60- γ -bestrahlter Lösungen bei 77 °K.

¹ J. WEISS, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 4, 143 [1953].
² E. HAYON u. J. WEISS, *Proc. 2. Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy*, Geneva 29, 80 [1958].
³ J. WEISS, *Nature*, Lond. 186, 751 [1960].
⁴ L. D. LANDAU, *Phys. Z. USSR* 3, 664 [1933]; 9, 158 [1936].
⁵ Siehe N. F. MOTT u. R. R. GURNEY, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Clarendon Press, Oxford 1948.
⁶ S. I. PEKAR, in "Investigations on the Electronic Theory of Crystals", Moskau-Leningrad 1951.

baren Bereich ist unabhängig von dem verwendeten Kation (Tab. 1). Das Elektron ist nicht am Metallion gebunden.

Das Absorptionsmaximum der solvatisierten Elektronen in flüssigem Methylamin⁷ liegt 30 m μ langwelliger als in eingefrorener Natronlauge. In festem Methanol dagegen liegt es 35 m μ kurzwelliger.

Das Elektronenresonanzspektrum bestrahlter, eingefrorener Natronlauge ist in Abb. 1 a dargestellt.

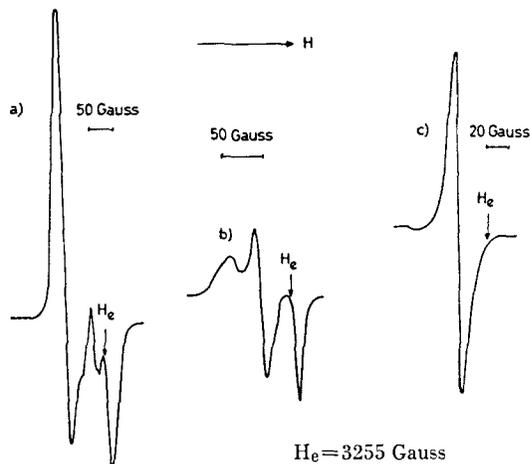


Abb. 1 a–c. Elektronenresonanzspektren von eingefrorenen Lösungen bei 77 °K. a) bestrahlte 2-n. Natronlauge (100 kV-Röntgen-Strahlen), b) bestrahltes Wasser^{8,9} (Co-60- γ), c) Lösung von Natrium in Ammoniak (unbestrahlt).

Das Spektrum ist stark asymmetrisch. Es resultiert aus der Überlagerung von mindestens einem Singlett und einem Dublett. Wir nehmen an, daß das Dublett vom Hydroxylradikal herrührt. Nach SIEGEL und Mitarbeitern^{8,9} tritt ein Dublett, welches dem Hydroxyl-

* Mit LiOH konnte beim Einfrieren der Lösung kein durchsichtiges Glas erhalten werden.

⁷ H. LINSCHITZ, M. G. BERRY u. D. SCHWEITZER, *J. Amer. Chem. Soc.* 76, 5833 [1954].

⁸ S. SIEGEL, L. H. BAUM, S. SKOLNIK u. J. M. FLOURNOY, *J. Chem. Phys.* 32, 1249 [1960].

⁹ S. SIEGEL, J. M. FLOURNOY u. L. H. BAUM, *J. Chem. Phys.* 34, 1782 [1961].

KERNREAKTOR

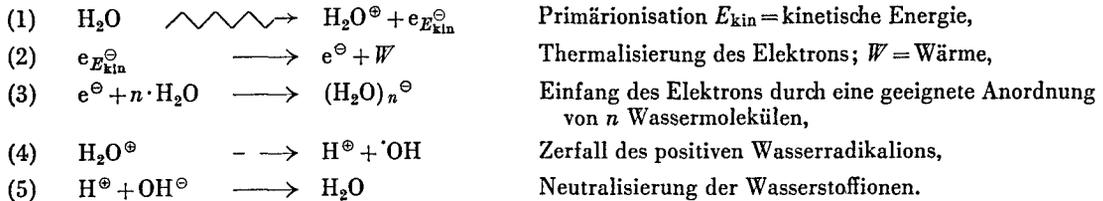
Bau- und Betriebs-Gesellschaft m. b. H.
 Verwaltung der Zentralforschung

radikal zugeordnet wird, bei der Bestrahlung von reinem Eis auf (Abb. 1 b). Das Singlett deuten wir als Signal des freien Elektrons. Gestützt wird diese Deutung durch den Vergleich mit den ESR-Spektren des solvatisierten Elektrons in flüssigen und festen Lösungen von Natrium in Ammoniak. In Ammoniak zeigt das solvatisierte Elektron ebenfalls ein Singlett. Die Linien-

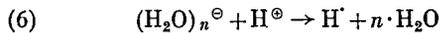
breite beträgt in flüssigem Ammoniak 0,02 Gauss¹⁰, in festem Ammoniak bei 77 °K dagegen 11 Gauss (Abb. 1 c).

Die Signale des ESR-Spektrums verschwinden beim Erwärmen des alkalischen Eises auf über 100 °K. In der Nähe dieser Temperatur beginnen OH-Radikale im Eis zu diffundieren⁹.

Wir nehmen an, daß die solvatisierten Elektronen nach folgendem Schema gebildet werden:



Durch die feste Matrix sind bis auf die Reaktionen (4) und (5) alle chemischen Sekundärreaktionen eingefroren, so daß die durch den Primärschritt (1) gebildeten Elektronen unmittelbar fixiert werden können. Offenbar ist das freie Elektron in der eingefrorenen Lösung relativ unbeweglich. Zu seiner Stabilisierung ist es notwendig, die besser beweglichen H^\oplus -Ionen abzufangen, damit nicht nach (6)



die Bildung eines Wasserstoffradikals einsetzt.

Das Abfangen der H^\oplus -Ionen kann auch durch Cl^\ominus und andere Anionen geschehen. Am stärksten wirksam als Fänger für H^\oplus ist nach unseren Ergebnissen jedoch das Hydroxylanion.

Die ESR-Spektren haben wir im Institut für Strahlenbiologie des Kernforschungszentrums Karlsruhe aufgenommen. Wir danken Herrn Prof. Dr. K. G. ZIMMER und Herrn Dr. A. MÜLLER für ihre freundliche Hilfe.

¹⁰ C. A. HUTCHISON u. R. C. PASTOR, J. Chem. Phys. 21, 1959 [1953].

Zur Strahlenchemie wäßriger Lösungen

I. Über die Entfärbung sauerstoffhaltiger Methylenblaulösungen durch 50 kV Röntgenstrahlen in Gegenwart von Phenolen

Von

DIETRICH SCHULTE-FROHLINDE und NIKOLAUS RAKINTZIS *

Strahlenchemische Abteilung des Instituts für Radiochemie,
Kernforschungszentrum Karlsruhe

Mit 5 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 30. Oktober 1961)

Die Geschwindigkeit der Entfärbung wäßriger, sauerstoffhaltiger Methylenblaulösungen durch 50 kV Röntgenstrahlen wurde in Abhängigkeit von der Konzentration und der Konstitution zugesetzter Phenole gemessen.

Bei niedrigen Phenol-Konzentrationen wächst die Halbwertsdosis der Entfärbung linear mit der Phenol-Konzentration. Bei höheren Konzentrationen tritt jedoch ein Sättigungseffekt der Schutzwirkung auf. Er hat seine Ursache in der Entfärbung des Methylenblau durch O_2^{\ominus} - bzw. HO_2^{\cdot} -Radikale, gegen deren Angriff Stoffe mit geringem Reduktionspotential nicht mehr schützen. In schutzstofffreien Lösungen trägt das O_2^{\ominus} -Radikal zur Zerstörung des Farbstoffs nur wenig bei.

Die Entfärbung von Methylenblau in sauerstoffhaltiger, wäßriger Lösung beim Bestrahlen mit 50 kV Röntgenstrahlen findet nach der ersten Ordnung statt (Abb. 1).

Die Halbwertsdosis der Entfärbung hängt linear von der Konzentration des Methylenblau ab (Abb. 2). Das gleiche Verhalten wurde für Methylenblau bei Bestrahlung mit $Co-60$ - γ -Strahlen von HUTCHINSON und ROSS¹ und bei Bestrahlung mit 80 kV Röntgenstrahlen von SHEKHTMAN und RATNER² gefunden.

* Gast der Griechischen Atomenergie-Kommission, Kernforschungszentrum „Dimokritos“, Athen, Merlinstr. 5.

¹ F. HUTCHINSON and D. A. ROSS, Rad. Res. 10 (1959) 477.

² YA. L. SHEKHTMAN and T. G. RATNER, Chim., Akad. Nauk SSSR., Otdel. chim. Nauk Moskov 106 (1957); referiert in CA 53 (1959) 11962.

KERNREAKTOR
Bau- und Betriebs-Gesellschaft m. b. H.
Verwaltung der Zentrallbücherol

Für die Entfärbung von Erioglaucin konnte KALKWARF³ die gleiche Gesetzmäßigkeit nachweisen. Unsere Deutung dieses Verhaltens schließt sich der von KALKWARF³ und HUTCHINSON und ROSS¹ an.

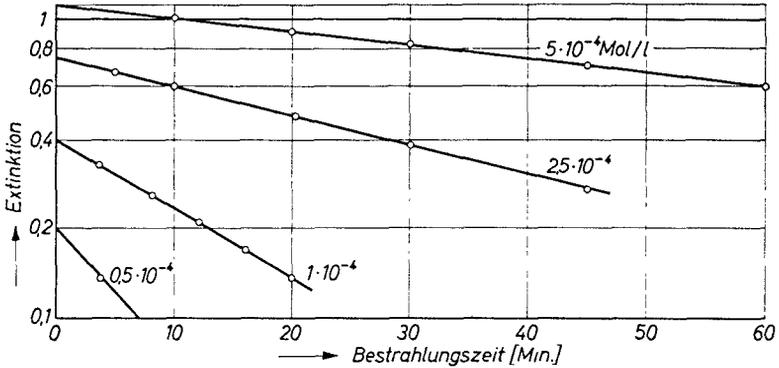


Abb. 1. Entfärbung von Methylenblaulösungen bei verschiedenen Konzentrationen mit 50 kV Röntgenstrahlen (30 mA). Abszisse: Bestrahlungszeit in Minuten. Ordinate: Konzentration von Methylenblau in Mol/l. Lösungsmittel: 1 n H_2SO_4

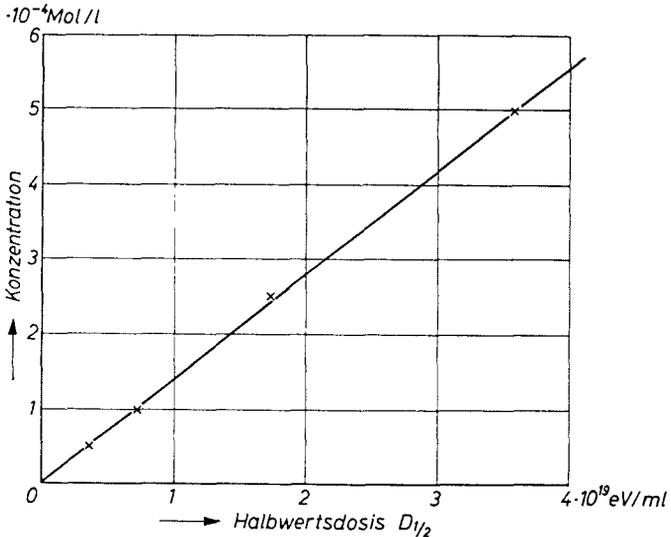
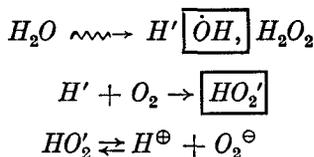


Abb. 2. Entfärbung von Methylenblaulösungen mit 50 kV Röntgenstrahlen. Abszisse: Halbwertsdosis ($D_{1/2}$) der Entfärbung. Sauerstoffstrom: 25 ml/min. Ordinate: Konzentration des Methylenblau in Mol/l

³ D. R. KALKWARF, Proceedings of the Second UN Intern. Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneve 1958, 29 (1958) 379.

Bei der strahlenchemischen Wasserzersetzung entstehen nach



zwei Radikale von unterschiedlichem Redoxpotential (eckig eingerahmt). Das HO_2' -Radikal wird als schwache Säure mit einem pK -Wert zwischen 2 und 3 aufgefaßt⁴.

Setzt man eine Reaktion zweiter Ordnung zwischen den Radikalen und Methylenblau voraus, so kann für die Entfärbung angesetzt werden:

$$\frac{d[Mb]}{dt} = -K_1 \cdot [Mb] \cdot [Rad] \quad (1)$$

$[Mb]$ = Methylenblaukonzentration,

K_1 = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante,

$[Rad]$ = Radikalkonzentration.

Strenggenommen hat man in (1) die Summe der Reaktionen von Methylenblau mit den vorhandenen Radikalen einzusetzen. Dominiert aber ein Radikal, oder kann man einen Durchschnitt für die Reaktionen ansetzen, so ist der Ansatz (1) zulässig.

Nimmt man weiter an, daß Methylenblau und seine Entfärbungsprodukte von den Radikalen mit gleicher Geschwindigkeit angegriffen werden, so hat man im „steady-state“-Ansatz [Gl. (2)] die Ausgangskonzentration des Methylenblau einzusetzen.

$$\frac{d[Rad]}{dt} = K_2 \cdot G_r \cdot \left(\frac{dD_{abs}}{dt} \right) - K_1 [Mb]_0 \cdot [Rad] = 0 \quad (2)$$

G_r = G -Wert der Bildung der Radikale,

D_{abs} = absorbierte Strahlendosis, K_2 = Umrechnungsfaktor auf Mol/l
 t = Zeit, $[Mb]_0$ = Ausgangskonzentration von Methylenblau.

Die Anwesenheit eines Radikalfängers erweitert Gleichung (2) zu (3).

$$K_2 \cdot G_r \left(\frac{dD_{abs}}{dt} \right) - K_1 [Mb]_0 \cdot [Rad] - K_3 [S] \cdot [Rad] = 0 \quad (3)$$

$[S]$ = Konzentration des Schutzstoffes

K_3 = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.

⁴ C. J. HOCHANADEL, in Comparative Effects of Radiation, herausgegeben von M. BURTON, J. S. KIRBY-SMITZ und J. L. MAGEE. John Wiley and Son, Inc., New York, London 1960, S. 165.

Nach Umformen und Einsetzen von (3) in (1) erhält man für die Halbwertsdosis $D_{1/2}$ der Entfärbung:

$$D_{1/2} = \frac{0,693}{K_1 \cdot K_2 \cdot G_r} (K_1 \cdot [Mb]_0 + K_3 [S]). \quad (4)$$

Wie es Gleichung (4) verlangt, ergeben die experimentellen $D_{1/2}$ -Werte gegen $[Mb]_0$ aufgetragen eine Gerade (Abb. 2).

Für $[S] = 0$ läuft diese Gerade durch 0-Punkt, für $[S] > 0$ treten Abweichungen auf. Als Radikalfänger wirkende Verunreinigungen können daher an der Größe des Achsenabschnitts erkannt werden.

Auch die durch Gleichung (4) verlangte umgekehrte Proportionalität zwischen der Strahlenintensität und der Halbwertszeit der Entfärbung wurde gefunden. Allerdings konnte die Strahlenintensität aus experimentellen Gründen nur um den Faktor drei geändert werden.

Nach ORECHOW, TSCHERNOWA und PROSKURNIN⁵ wird Methylenblau in saurer Lösung nur von $\cdot OH$ -Radikalen entfärbt. Die Rolle des HO_2' - bzw. O_2^\ominus -Radikal ist noch ungeklärt⁶. Wir haben die Schutzwirkung substituierter Hydrochinone und verschiedener Phenole auf die Entfärbung von Methylenblau untersucht, um Aussagen über die Funktion des O_2^\ominus -Radikals und über den Einfluß der chemischen Struktur der Phenole auf die Schutzwirkung zu gewinnen.

Beschreibung der Versuche

Die Bestrahlungen wurden in einer 8 ml fassenden Meßzelle durchgeführt, die an beiden Seiten Quarzfenster trug. Die Strahlung eines Siemens-Kristalloflex-II-Röntgengeräts mit 50 kV, 30 mA Leistung trat ungefiltert durch eine Kunststoff-Folie in die Meßzelle ein. Die Strahlung wurde so ausgeblendet, daß sie nur die Lösung traf, nicht aber die Quarzfenster. Auf diese Weise konnte erreicht werden, daß die optische Durchlässigkeit der Quarzfenster sich im Laufe der Bestrahlung nicht ändert. Während der Bestrahlung wurde magnetisch gerührt und Sauerstoff durch die Meßzelle geleitet (25 ml/min), um eine Verarmung der Lösung an Sauerstoff während der Bestrahlung zu verhindern. Die Entfärbung der Methylenblaulösungen wurde lichtelektrisch mit einem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II verfolgt.

⁵ W. D. ORECHOW, A. I. TSCHERNOWA und M. A. PROSKURNIN, in Arbeiten über Strahlenchemie, herausgegeben von N. A. BACH. Akademie-Verlag, Berlin 1960, S. 104.

⁶ A. J. SWALLOW, Radiation Chemistry of Organic Compounds. Pergamon Press 1960, S. 181.

Das Methylenblau sowie die übrigen verwendeten Substanzen waren vom besten handelsüblichen Reinheitsgrad (soweit erhältlich p. a. Merck, Darmstadt). Die Schmelzpunkte wurden überprüft und die Substanzen, wenn notwendig, bis zum konstanten Schmelzpunkt umkristallisiert. Das Wasser wurde in einer Quarzapparatur bidestilliert (Leitfähigkeit: $0,98 \cdot 10^{-6}$ Siemens/cm). Der pH der zu bestrahlenden Lösungen betrug in der Regel 5,8 bis 6 und fiel während der

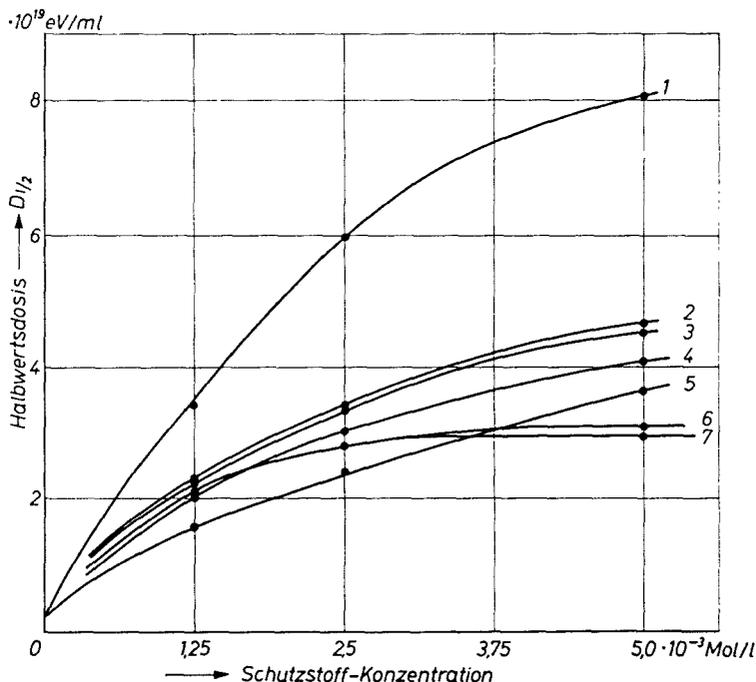


Abb. 3. Entfärbung von Methylenblaulösungen mit 50 kV Röntgenstrahlen in Abhängigkeit von der Konzentration zugesetzter Schutzsubstanzen. Abszisse: Konzentration der Schutzstoffe. Ordinate: Halbwertsdosis ($D_{1/2}$) der Entfärbung von Methylenblau. Sauerstoffstrom: 25 ml/min. Lösungsmittel: Wasser. Konzentration des Methylenblau: $7,5 \cdot 10^{-6}$ Mol/l. 1 Thioharnstoff; 2 Hydrochinon; 3 Pyrogallol; 4 Brenzkatechin; 5 Resorcin; 6 Phenol; 7 Phloroglucin

Bestrahlungen auf 3,8 bis 4,5 innerhalb von 30 Minuten und blieb dann konstant. Die pH -Messungen wurden mit einem pH -Meter „Radiometer Copenhagen“ mit Glaselektrode gemessen. Die Dosis wurde mit dem FRICKE-Dosimeter bestimmt, wobei ein G -Wert von 13,4 zugrunde

gelegt wurde. Die Strahlenintensität betrug $5,6 \cdot 10^{17}$ eV/min/ml. Die Schutzstoffkonzentration blieb während der Bestrahlungen praktisch konstant. Der G -Wert der Entfärbung von Methylenblau mit 50 kV Röntgenstrahlen in 1 n H_2SO_4 beträgt: 0,57; HUTCHINSON¹ fand mit $Co-60-\gamma$ -Strahlen 0,9; RAKINTZIS⁷ mit $Co-60-\gamma$ bei pH 3 0,94. Der G -Wert der Entfärbung von Erioglaucin mit $Co-60-\gamma$ -Strahlen liegt bei 0,95 (mit den von KALKWARF³ angegebenen Werten berechnet).

Meßergebnisse und Diskussion

Die Geschwindigkeit der Entfärbung von Methylenblaulösungen wurde in Abhängigkeit von der Konzentration der Zusätze und von der Strahlendosis gemessen. Definiert man die Dosis, nach deren Absorption der Farbstoff gerade zur Hälfte entfärbt ist, als Halbwertsdosis ($D_{1/2}$), so kann man die experimentell gewonnenen Halbwertsdosen gegen die Konzentration des Schutzstoffes auftragen. Man erhält dann die in Abb. 3 dargestellten Kurven.

Mit zunehmender Schutzstoff-Konzentration wächst die Halbwertsdosis der Entfärbung von Methylenblau. Von den getesteten Substanzen besitzt Thioharnstoff die beste, Phloroglucin und Phenol die geringste Schutzwirkung. Allen Schutzstoffen gemeinsam ist ein Sättigungseffekt, d. h. die Schutzwirkung wird bei höheren Konzentrationen von der Konzentration des Schutzstoffes unabhängig. Ein solcher Sättigungseffekt ist von MINDER und SCHOEN⁸ an Methylenblau mit Äthanol als Schutzstoff bereits früher gefunden worden⁸.

Sättigungseffekt

Bei der strahlenchemischen Zersetzung sauerstoffhaltigen Wassers bilden sich OH' - und O_2^{\ominus} -Radikale⁴. Die einfachste Deutung des Sättigungseffektes ist die Annahme, daß die Schutzstoffe schnell mit den OH -, aber nur langsam mit den O_2^{\ominus} -Radikalen reagieren. Bei höheren Konzentrationen an Schutzstoff wird Methylenblau dann nur noch durch O_2^{\ominus} - bzw. HO_2' -Radikale entfärbt.

Zur Prüfung dieser Annahme wurde die Entfärbung von Methylenblau mit 2,5-Dichlor-hydrochinon und von 2,5-Dimethyl-hydrochinon als Schutzstoff in Abhängigkeit von der Konzentration gemessen. 2,5-Dichlor-hydrochinon wird nur von OH -Radikalen angegriffen,

⁷ N. RAKINTZIS, unveröffentlicht.

⁸ W. MINDER und D. SCHOEN, Strahlentherapie 91 (1953) 126.

dagegen wird 2,5-Dimethyl-hydrochinon sowohl von $OH\cdot$ - als auch von $HO_2\cdot$ -Radikalen oxydiert. Für saure Lösungen ist das von PRZYBIELSKI-BIELSKI und BECKER⁹ nachgewiesen worden. Für neutrale Lösungen, in denen das $HO_2\cdot$ -Radikal als O_2^{\ominus} -Ion vorliegt, gelten praktisch die gleichen Verhältnisse, wie durch Messen der strahlenchemischen Oxydationsgeschwindigkeit der beiden Hydrochinone gezeigt werden kann.

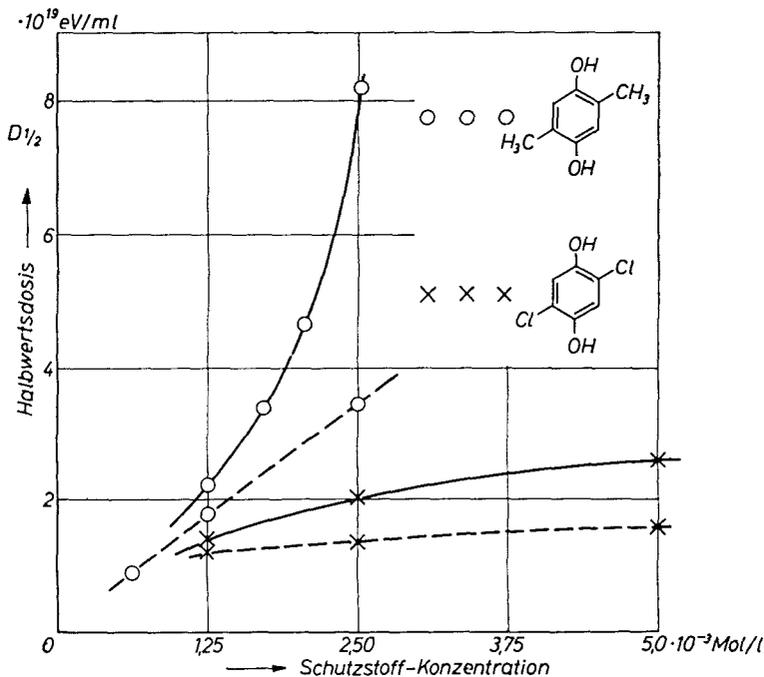


Abb. 4. Entfärbung von Methylenblaulösungen mit 50 kV Röntgen- und $Co-60\gamma$ -Gammastrahlen in Gegenwart substituierter Hydrochinone. Abszisse: Konzentration der Schutzstoffe. Ordinate: Halbwertsdosis der Entfärbung von Methylenblau. Sauerstoffstrom: 25 ml/min. Methylenblaukonzentration: $7,5 \cdot 10^{-6}$ Mol/l. 50 kV Röntgenstrahlen: — Lösungsmittel Wasser. $Co-60\gamma$ -Gammastrahlen: - - - - Lösungsmittel pH 3, H_2SO_4

Verwendet man 2,5-Dichlor-hydrochinon als Schutzstoff, so zeigt sich ein ausgeprägter Sättigungseffekt (Abb. 4). Dagegen fehlt der Sättigungseffekt vollständig bei 2,5-Dimethyl-hydrochinon. Bei hohen

⁹ B. H. J. PRZYBIELSKI-BIELSKI and R. R. BECKER, J. Amer. chem. Soc. 82 (1960) 2164.

Schutzstoffkonzentrationen findet danach die Entfärbung des Methylenblau durch O_2^{\ominus} -Radikale statt. Der Beitrag der O_2^{\ominus} -Radikale an der Zerstörung des Farbstoffes in schutzstofffreier Lösung ist allerdings gering, denn die Schutzwirkung der beiden Hydrochinone unterscheidet sich bei geringen Konzentrationen nur wenig.

Bei niedrigen pH -Werten tritt der Sättigungseffekt stärker auf (Abb. 5). Das steht sowohl mit der Abhängigkeit des Redoxpotentials vom pH als auch mit den größeren G -Werten der H' -Radikalbildung bei niedrigen pH -Werten in Einklang. Das bei niedrigen pH -Werten vorliegende HO_2' -Radikal hat außerdem ein stärkeres Oxydationsvermögen als das O_2^{\ominus} -Ion.

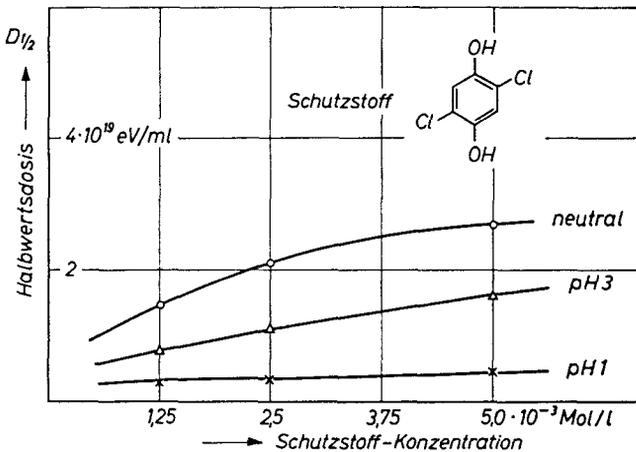


Abb. 5. Entfärbung von Methylenblaulösungen mit 50 kV Röntgenstrahlen in Gegenwart von 2,5-Dichlor-hydrochinon. Abszisse: Konzentration von 2,5-Dichlor-hydrochinon. Ordinate: Halbwertsdosis der Entfärbung von Methylenblau. Sauerstoffstrom: 25 ml/min. Lösungsmittel: Wasser und verdünnte Schwefelsäure. Methylenblaukonzentration: $7,5 \cdot 10^{-6}$ Mol/l

Aus dem geringen Beitrag der O_2^{\ominus} -Radikale an der Oxydation des Methylenblau in neutraler Lösung ergibt sich, daß die für Gleichung (1) gemachte Voraussetzung berechtigt ist. Methylenblau wird in schutzstofffreier oder schutzstoffarmer Lösung praktisch nur von $\cdot OH$ -Radikalen entfärbt. Dafür spricht auch die bis zu Konzentrationen von ca. $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l gefundene lineare Abhängigkeit der Halbwertsdosis der Entfärbung von der Konzentration des Schutzstoffes.

Abhängigkeit der Schutzwirkung von der chemischen Struktur der Phenole

Bei geringen Konzentrationen ist die Schutzwirkung aller Phenole etwa gleich groß. Bei höheren Konzentrationen jedoch ist die Schutzwirkung der Phenole mit para- oder ortho-ständigen Hydroxylgruppen deutlich größer als die des einfachen Phenols oder der Phenole mit meta-ständigen Hydroxylgruppen (Abb. 3). Die Schutzwirkung hängt damit von der Stellung der Hydroxylgruppen im Molekül ab.

Da die Unterschiede erst bei höheren Schutzstoffkonzentrationen auftreten, sind sie auf die Wirkung des O_2^{\ominus} -Radikals zurückzuführen. Die Oxydationswirkung dieses Radikals ist aber vom Redoxpotential der Substanz abhängig⁹. Es ist deshalb anzunehmen, daß die verschieden leichte Oxydierbarkeit der beiden aufgeführten Klassen von Phenolen für die verschieden starke Schutzwirkung verantwortlich ist.

Herrn Prof. W. SEELMANN-EGGEBERT danken wir herzlich für seine Unterstützung dieser Arbeit und den Herren Dipl. Chem. K. EIBEN und H. GÜSTEN für die Durchführung eines Teils der Messungen.