

KFK-331

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

Januar 1965

Gesellschaft für Kernforschung m. b. H.

Zentralbücherei

KFK 331

Strahlenchemisches Laboratorium

20. Aug. 1965

Zur γ -Radiolyse des flüssigen und festen Ammoniaks

D. Schischkoff, D. Schulte-Frohlinde



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

Sonderdruck aus: „Zeitschrift für Physikalische Chemie“, 44, 1/2, 1965

Herausgegeben von G. Briegleb, Th. Förster, G. Schmid, G.-M. Schwab, E. Wicke

Zur γ -Radiolyse des flüssigen und festen Ammoniaks

Von

D. SCHISCHKOFF* und **D. SCHULTE-FROHLINDE**

Kernforschungszentrum Karlsruhe, Strahlenchemisches Laboratorium

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 19. November 1964)



AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
FRANKFURT AM MAIN

1965

Bei der $Co-60-\gamma$ -Radiolyse von Ammoniak bilden sich Stickstoff, Wasserstoff und Hydrazin. Die G -Werte** dieser Produkte wurden in Abhängigkeit von der Dosis und von Zusätzen bei $+25^{\circ}C$ und bei $-196^{\circ}C$ bestimmt (Tab. 1). Im flüssigen Zustand ändern sich die G -Werte der Produkte mit der Dosis, bis sich eine stationäre Hydrazinkonzentration eingestellt hat. Im festen Zustand dagegen sind die G -Werte von der Dosis unabhängig, und es stellt sich keine stationäre Hydrazinkonzentration ein. Ein Zusatz von Isopropanol erniedrigt in flüssigem Ammoniak den G -Wert des Stickstoffs und erhöht den des Hydrazins. Im festen Ammoniak dagegen hat Isopropanol keinen Einfluß auf die G -Werte der Stickstoff- und Hydrazinbildung.

Die Bedeutung der Ergebnisse für die Bildung und den Abbau des Hydrazins werden diskutiert.

Die vorliegende Arbeit enthält eine Untersuchung der $Co-60-\gamma$ -Radiolyse von Ammoniak und seinen Mischungen mit Isopropanol. Ein Zusatz von Isopropanol erhöht in flüssiger Phase den G -Wert der Hydrazinbildung, wie PUIG und SCHWARZ¹ fanden. PUIG und SCHWARZ nehmen an, daß die Wirkung des Isopropanols im wesentlichen im Abfangen von H -Radikalen besteht. Wenn diese Ansicht richtig ist, so sollte sich durch die Untersuchung der Wirkung von Isopropanol klären lassen, ob Hydrazin durch NH_2 -Radikale oder durch H -Radikale angegriffen und zerstört wird. Eine Zerstörung des Hydrazins durch Radikale im Laufe der Strahleneinwirkung ist anzunehmen, weil sich bei höherer Dosis eine stationäre Hydrazin-

* Gast des Chemisch-Technologischen Instituts Sofia-Darwenitza, Bulgarien.

** Unter G -Wert wird die Zahl der pro 100 eV absorbierten Energie umgesetzten Moleküle verstanden.

¹ J. R. PUIG und E. SCHWARZ, in "Industrial Uses of Large Radiation Sources", Vol. I, International Atomic Energy Agency, Wien, S. 57(1963).

konzentration im flüssigen Ammoniak einstellt, bei der ebensoviel Hydrazin gebildet wie verbraucht wird².

Zur Aufklärung des Verlaufs der Radiolyse des Ammoniaks erschien es daher wichtig, zunächst die Frage zu klären, durch welche Radikale Hydrazin während der Strahleneinwirkung angegriffen wird.

Experimenteller Teil

Quellen- und Bestrahlungsverfahren

Die Bestrahlungen erfolgten in einer 10000 Curie $Co-60$ - γ -Quelle vom Typ Gammacel 220 der Firma Atomic Energy of Canada Ltd. Die maximale Dosisleistung betrug $9,6 \cdot 10^5$ r/h. Als Dosimeter wurde das FRICKE-Dosimeter verwendet. Die Bestrahlung von flüssigem und festem Ammoniak wurde in abgeschmolzenen Pyrex-Glasampullen durchgeführt. Die Reinigung des Ammoniaks erfolgte durch Destillation über Natrium. Leicht flüchtige Gase wurden durch Einfrieren und Abpumpen entfernt. Die Temperatur in der $Co-60$ - γ -Quelle betrug etwa $25^\circ C$. Zur Durchführung der Tieftemperaturmessungen wurde mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

Analysen

1. Hydrazin wurde photometrisch nach einer Methode von WATT und CHRISP³ bestimmt. Die Methode beruht auf der Bildung einer gelben Verbindung zwischen Hydrazin und *p*-Dimethylaminobenzaldehyd in salzsaurer, alkoholischer Lösung. Das Absorptionsmaximum der gelben Verbindung liegt bei 4580 \AA .

2. Wasserstoff und Stickstoff wurden gaschromatographisch bestimmt (Gaschromatograph der Firma Perkin-Elmer „Fraktometer“ mit Thermistorausrüstung). Als Säulenfüllung diente ein Molekularsieb Nr. 5A. Zur Stickstoffbestimmung wurde Helium und zur Wasserstoffbestimmung Argon als Trägergas verwendet. Durchführung der gaschromatographischen Bestimmungen: Die bestrahlten Ampullen wurden mit Hilfe eines Eisenstückes und eines Magneten innerhalb einer Apparatur zerschlagen. Das Ammoniak wurde verdampft und wieder kondensiert. Die nicht kondensierbaren Gase wurden mit dem Trägergasstrom in den Gaschromatographen eingeführt.

² L. KOLDITZ und U. PRÖSCH, Z. physik. Chem. **218** (1961) 108.

³ G. W. WATT und J. D. CHRISP, Analyt. Chem. **24** (1952) 2006.

Ergebnisse

A. Flüssiges Ammoniak bei 25°C

a) Reines Ammoniak

Die bei der $Co-60-\gamma$ -Radiolyse gebildeten Wasserstoff-, Stickstoff- und Hydrazinmengen wurden in Abhängigkeit von der Dosis bestimmt (Abb.1). Im Bereich niedriger Dosis (Bereich 0 bis $\sim 0,2 \cdot 10^{20}$ eV/g) steigen die Ausbeuten nahezu linear mit der Dosis an.

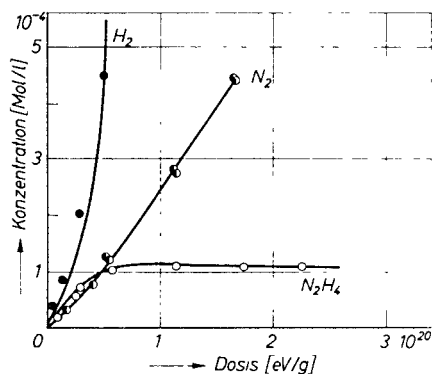


Abb. 1. $Co-60-\gamma$ -Radiolyse von flüssigem Ammoniak bei 25°C. Ordinate: Konzentration der gebildeten Produkte. Abszisse: Dosis in eV/g

Die G -Werte sind konstant und stimmen mit den von CLEAVER, COLLINSON und DANTON⁴ gemessenen innerhalb der Fehlergrenzen überein (Tab. 1). Im Dosisbereich zwischen $0,2$ bis $0,8 \cdot 10^{20}$ eV/g steigen die G -Werte für Wasserstoff und Stickstoff an, während gleichzeitig der G -Wert für Hydrazin abnimmt. Im Dosisbereich oberhalb $0,8 \cdot 10^{20}$ eV/g sind die Ausbeuten für Stickstoff und Wasserstoff wieder proportional zur Dosis und die G -Werte konstant. Dagegen ist die Ausbeute für Hydrazin von der Dosis unabhängig und der G -Wert nahezu Null. Hieraus folgt, daß in diesem Dosisbereich die Geschwindigkeit, mit der Hydrazin gebildet wird, ebenso groß ist, wie die Geschwindigkeit, mit der es wieder verbraucht wird. Zur gleichen Schlußfolgerung gelangten bereits KOLDITZ und PRÖSCH². Die stationäre Konzentration an Hydrazin betrug bei unseren Versuchen $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l. DANTON et al.⁵ dagegen fanden $0,65 \cdot 10^{-4}$ Mol/l.

⁴ D. CLEAVER, E. COLLINSON und F. S. DANTON. Trans. Faraday Soc. **56** (1960) 1640.

⁵ F. S. DANTON, T. SKWARSKI, D. SMITHIES und E. WEZRANOWSKI, Trans. Faraday Soc. **60** (1964) 1068.

Tabelle 1. *Co-60- γ -Radiolyse von flüssigem und festem Ammoniak mit und ohne Zusatz von Isopropanol und Ammonchlorid*

	$G(-NH_3)$	$G(H_2)$	$G(N_2)$	$G(N_2H_4)$	
fest $-196^\circ C$	0,28	0,22	0,04	0,1	Dosisunabhängig
fest $-196^\circ C$					
mit 1% Isopr.			0,04	0,1	
mit 5% Isopr.			0,04	0,1	
flüssig $25^\circ C$	0,76	0,78	0,18	0,2	Dosis $< 0,2 \cdot 10^{20}$ eV/g
	0,74	1,09	0,34	$\leq 0,03$	Dosis $> 0,8 \cdot 10^{20}$ eV/g
	0,70 ^a	0,81 ^a	0,22 ^a	0,13 ^a	Dosis $< 0,2 \cdot 10^{20}$ eV/g
		0,84 ^b	0,23 ^b	0,18 ^b	Dosis $< 10 \cdot 10^{20}$ eV/ml
flüssig $25^\circ C$		$\leq 0,86$	$\leq 0,05$	0,59	Dosis $< 0,2 \cdot 10^{20}$ eV/g
mit 1% Isopr.			0,35	$\leq 0,03$	Dosis $> 11 \cdot 10^{20}$ eV/g
mit 5% Isopr.		1,18	0,05	0,59	Dosis $< 0,2 \cdot 10^{20}$ eV/g
			0,40	$\leq 0,03$	Dosis $> 15 \cdot 10^{20}$ eV/g
mit NH_4Cl (0,1 Mol/l)	0,44	0,66	0,22	0,0	Dosis $> 0,8 \cdot 10^{20}$ eV/g
flüssig $25^\circ C$ mit 0,1 Mol/l NH_4Cl und 5% Isopr.		1,05	0,04	0,55	Dosis $1 \cdot 10^{20}$ eV/g

^a Werte von CLEAVER, COLLINSON und DANTON⁴.

^b Werte von DANTON, SKWARSKI, SMITHIES und WEZRANOWSKI⁵.

Da, wie im folgenden gezeigt wird, bereits geringe Beimengungen an organischen Substanzen, z. B. Isopropanol, die stationäre Hydrazinkonzentration erhöhen, ist die von DANTON et al. gefundene geringere stationäre Hydrazinkonzentration mit größerer Wahrscheinlichkeit die richtigere.

b) Flüssiges Ammoniak unter Zusatz von Isopropanol

Die Ausbeuten an Wasserstoff, Stickstoff und Hydrazin bei der Bestrahlung von Ammoniak unter Zusatz von 1% Isopropanol sind in Abb. 2 und unter Zusatz von 5% Isopropanol in Abb. 3 aufgetragen.

Im Bereich niedriger Dosis sind die G -Werte für Wasserstoff, Hydrazin und Stickstoff konstant. Erst bei Dosen oberhalb $1 \cdot 10^{20}$ eV/g bei 1% Isopropanolzusatz und oberhalb etwa $3 \cdot 10^{20}$ eV/g bei 5% Isopropanolzusatz steigen die G -Werte für Wasserstoff und Stickstoff an. Damit ergibt sich qualitativ das gleiche Bild, wie es bereits für zusatzfreies Ammoniak erhalten worden war.

Bei kleiner Dosis ist der $G(N_2H_4)$ -Wert unabhängig von der Konzentration an Isopropanol. Dagegen ist die sich bei hoher Dosis

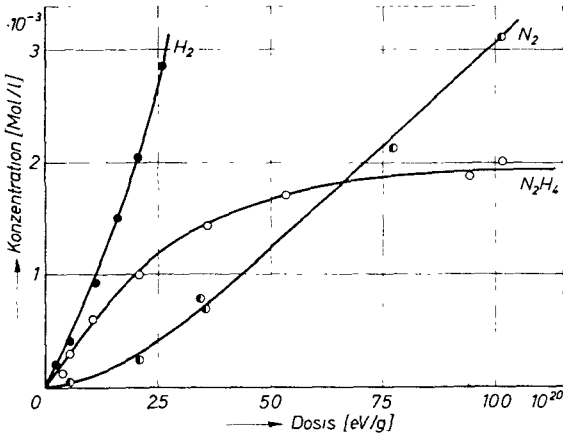


Abb. 2. ^{60}Co - γ -Radiolyse von flüssigem Ammoniak bei 25°C unter Zusatz von 1% Isopropanol. Ordinate: Konzentration der gebildeten Produkte. Abszisse: Dosis in eV/g

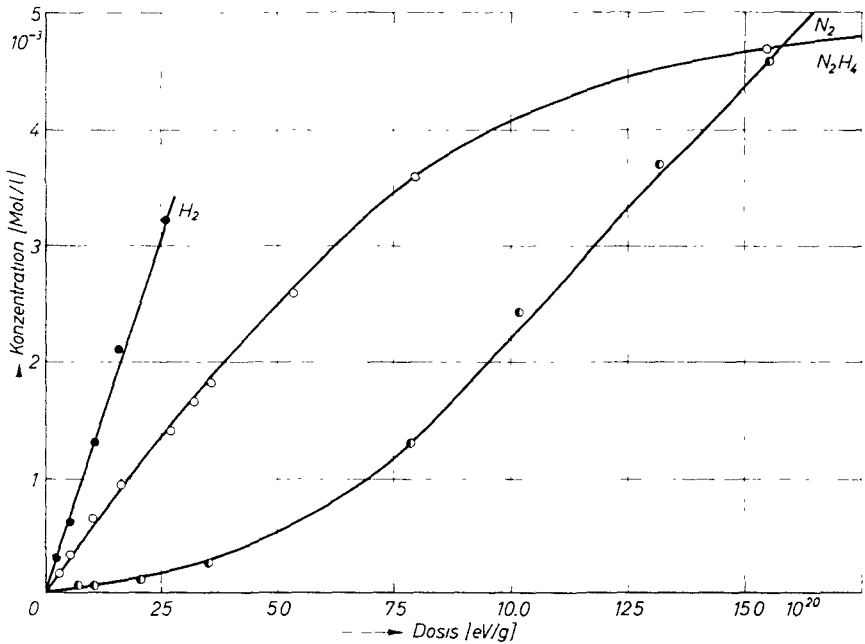


Abb. 3. ^{60}Co - γ -Radiolyse von flüssigem Ammoniak bei 25°C unter Zusatz von 5% Isopropanol. Ordinate: Konzentration der gebildeten Produkte. Abszisse: Dosis in eV/g

einstellende stationäre Hydrazinkonzentration von der Isopropanolkonzentration abhängig (Abb. 4).

c) *Flüssiges Ammoniak unter Zusatz von Ammonchlorid*

Die gemessenen G -Werte sind in Tab. 1 eingetragen. In Ammoniak, welchem 5% Isopropanol zugesetzt waren, hat die Zugabe von Ammonchlorid (0,1 Mol/l) keinen großen Einfluß auf die G -Werte der Produkte. Dagegen sind in saurem Ammoniak ohne Isopropanolzusatz alle G -Werte herabgesetzt und der G -Wert für Hydrazin beträgt Null.

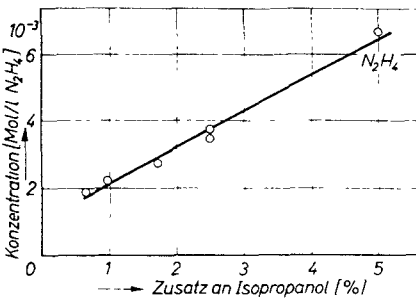
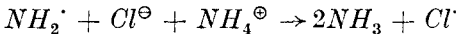


Abb. 4. Co -60- γ -Radiolyse von flüssigem Ammoniak bei 25°C unter Zusatz von Isopropanol. Ordinate: stationäre Hydrazinkonzentration bei hoher Dosis. Abszisse: Zusatz an Isopropanol in Prozenten

Ein Zusatz von Ammonfluorid anstelle von Ammonchlorid hat jedoch keinen Einfluß auf den $G(N_2H_4)$ -Wert. Das Ammonfluorid wurde in der Sättigungskonzentration eingesetzt, um das Eintreten der Reaktion



sicher auszuschließen. Jedoch ist wegen der geringen Löslichkeit von Ammonfluorid zweifelhaft, ob die untersuchten Lösungen genügend sauer waren, um alle etwa auftretenden solvatisierten Elektronen abfangen zu können. Die Rolle der solvatisierten Elektronen bei der Radiolyse des reinen Ammoniaks ist daher noch ungeklärt.

B. Festes Ammoniak bei $-196^{\circ}C$

Die Co -60- γ -Radiolyse von festem Ammoniak bei $-196^{\circ}C$ führt zu Wasserstoff, Stickstoff und Hydrazin (Abb. 5).

Im Gegensatz zur flüssigen Phase sind die Ausbeuten im festen Zustand im gesamten untersuchten Dosisbereich der Dosis proportional und damit die G -Werte konstant. Ein Verbrauch von bereits gebildetem Hydrazin tritt nicht ein. Jedoch sind alle G -Werte kleiner als bei 25°C

(Tab. 1). Der G -Wert für Stickstoff ist auf 0,04 abgesunken. Dieser Wert ist ebenso groß wie der in flüssiger Phase unter Zusatz von Isopropanol erhaltene. Offenbar entspricht diesem G -Wert eine Reaktion, die sich weder durch einen Radikalfänger, noch durch eine

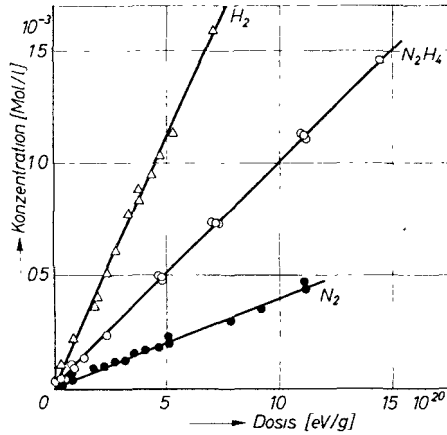


Abb. 5. Co -60- γ -Radiolyse von festem Ammoniak bei $-196^\circ C$. Ordinate: Konzentration an gebildeten Produkten. Abszisse: Dosis in eV/g

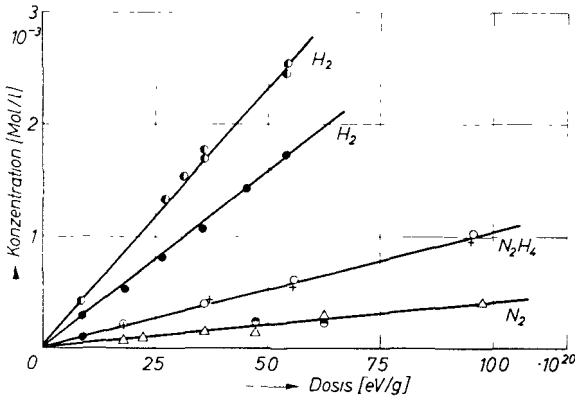


Abb. 6. Co -60- γ -Radiolyse von festem Ammoniak bei $-196^\circ C$ unter Zusatz 1% und 5% Isopropanol. Ordinate: Konzentration an gebildeten Produkten. Abszisse: Dosis in eV/g. bei 1% Zusatz H_2 ●●●●, N_2H_4 + + + +, N_2 △△△△ bei 5% Zusatz H_2 ○●○●, N_2H_4 ○○○○, N_2 ●●●●

Phasenänderung beeinflussen läßt. Ein Zusatz von 1% oder 5% Isopropanol erhöht etwas die Wasserstoffausbeute, verändert aber die Hydrazin- und Stickstoffausbeute praktisch nicht (Abb. 6).

Auch ein Zusatz von α -Naphthol hat keinen Einfluß auf die Hydrazinausbeute.

Diskussion

Die vorliegende Diskussion beschränkt sich auf eine Besprechung der Bildung und des Abbaus von Hydrazin. Eine ausführliche Diskussion der bei der γ -Radiolyse des flüssigen Ammoniaks zu erwartenden Reaktionen gibt DAINTON et al.⁵

a) Bildung des Hydrazins

Hydrazin entsteht in flüssigem Ammoniak bei kleiner Dosis ($< 0,2 \cdot 10^{20}$ eV/g) mit einem G -Wert von 0,2 (Tab. 1). Dieser Wert steigt auf 0,59, wenn dem Ammoniak Isopropanol zugegeben wird. Da Isopropanol H - und NH_2 -Radikale abfängt, stellt dieser $G(N_2H_4)$ -Wert eine „molekulare“* Ausbeute dar. Gestützt wird diese Auffassung durch den Befund, daß die $G(N_2H_4)$ -Werte unabhängig davon sind, ob dem Ammoniak 1% oder 5% Isopropanol zugesetzt worden sind. Solvatisierte Elektronen beeinflussen den $G(N_2H_4)$ -Wert wahrscheinlich nur gering, weil sich durch Zugabe von 0,1 Mol/l NH_4Cl zu einer Lösung von 5% Isopropanol in Ammoniak der $G(N_2H_4)$ -Wert nur wenig ändert.

Im Wasser wird für das dem Hydrazin entsprechende Produkt Wasserstoffperoxid ein molekularer $G(H_2O_2)$ -Wert von 0,90 gefunden⁶. Da im Wasser auch die G -Werte für alle übrigen Produkte höher sind als im Ammoniak, erscheint die Größe des „molekularen“ $G(N_2H_4)$ -Wertes im flüssigen Ammoniak vernünftig. Der gefundene Wert liegt außerdem in den Grenzen der von DAINTON et al.⁵ aus anderen Messungen geforderten Größe des „molekularen“ $G(N_2H_4)$ -Wertes zwischen 0,5 und 1.

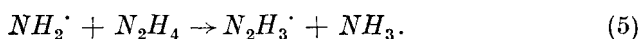
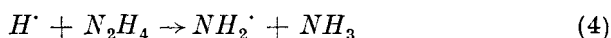
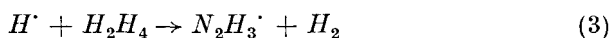
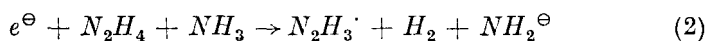
b) Abbau des Hydrazins

Der in reinem Ammoniak bei geringen Dosen ($< 0,2 \cdot 10^{20}$ eV/g) gefundene $G(N_2H_4)$ -Wert ist kleiner als es dem „molekularen“ G -Wert entspricht. Er ist infolgedessen das Resultat einer Abbaureaktion durch freie Radikale. Bei Dosen oberhalb $0,8 \cdot 10^{20}$ eV/g wird schließlich alles sich bildende Hydrazin wieder verbraucht. Der $G(N_2H_4)$ -Wert ist Null. In Isopropanol-Ammoniak-Mischungen wird ein analoges Ergebnis erhalten. Im Bereich geringer Dosen (bis etwa $6 \cdot 10^{19}$ eV/g) ist der $G(N_2H_4)$ -Wert von der Dosis unabhängig (Tab. 1). Ein Abbau

* Unter „molekularer“ Ausbeute wird im folgenden diejenige Ausbeute verstanden, die durch Zugabe von Radikalfängern nicht beeinflusst wird.

⁶ A. O. ALLEN, The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solution. D. van Nostrand Comp., INC, London. S. 43 (1931).

des Hydrazins und die Einstellung einer stationären Hydrazinkonzentration tritt erst bei höheren Dosen ein, wenn das Hydrazin eine bestimmte Konzentration erreicht hat (Abb. 2 und 3). Das Hydrazin wirkt dann in Konkurrenz zum Isopropanol als Fänger auf die während der Bestrahlung entstehenden aus der Spur herausdiffundierenden Radikale. Die bei dem Angriff der primären Radikale auf das Isopropanol entstehenden Radikale wirken jedoch nicht zerstörend auf Hydrazin ein, weil die stationäre Hydrazinkonzentration von der Isopropanolkonzentration abhängt. Der Abbau des Hydrazins muß deshalb auch in Gegenwart von Isopropanol durch primär aus dem Ammoniak gebildete Radikale erfolgen. Unter den von DAINTON et al.⁵ aufgeführten Radikalreaktionen im flüssigen Ammoniak gibt es fünf, die zu einem Abbau des Hydrazins führen:



Zwischen den Reaktionen des H -Radikals und des Elektrons kann aufgrund unserer Ergebnisse nicht eindeutig unterschieden werden. Dagegen ist ein Abbau des Hydrazins durch NH_2 -Radikale in Gegenwart von Isopropanol unter der Voraussetzung ausgeschlossen, daß OH -Radikale gegenüber Alkoholen etwa die gleiche Reaktivität besitzen wie NH_2 -Radikale.

OH -Radikale reagieren mit Alkoholen mit Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von etwas über $10^9 \text{ l Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ⁷, d. h. diese Reaktionen sind praktisch diffusionsbestimmt. Dagegen reagieren H -Radikale und Elektronen mit Alkoholen wesentlich langsamer ($\sim 10^6$ bzw. $< 10^5 \text{ l Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$)⁷. Unter der gemachten Voraussetzung werden daher in Gegenwart eines 10²fachen Überschusses an Alkohol alle NH_2 -Radikale abgefangen, bevor sie mit Hydrazin reagieren können (Abb. 4).

Damit sollte die Einstellung einer von der Isopropanolkonzentration abhängigen stationären Hydrazinkonzentration nicht auf einem Abbau durch NH_2 -Radikale, sondern auf einem Abbau durch H -Radikale oder Elektronen beruhen.

⁷ E. J. HART, J. K. THOMAS und S. GORDON, Radiat. Res., Suppl. 4 (1963) 74.

c) Radiolyse von festem Ammoniak bei -196°C

Nach TUPIKOV et al.⁸ entstehen bei der γ -Radiolyse von festem Ammoniak freie NH_2 -Radikale, deren Anwesenheit durch ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden kann. Der ESR-spektroskopisch bestimmte G -Wert der NH_2 -Radikale beträgt fast das Doppelte des G -Wertes der Hydrazinausbeute. Deswegen nehmen die Autoren an, daß sich die überwiegende Menge des Hydrazins erst beim Auftauen durch Dimerisierung der NH_2 -Radikale bildet. Mit dieser Auffassung stehen unsere Befunde nicht im Widerspruch. In der eingefrorenen Lösung reagieren Elektronen und H -Radikale vor dem Auftauen ab, da sie auch bei 77°K im festen Ammoniak diffundieren können. Das Hydrazin entsteht jedoch erst beim Auftauen, so daß Elektronen und H -Radikale das gebildete Hydrazin nicht mehr angreifen können. Offenbar ist hierauf die Unabhängigkeit der $G(N_2H_4)$ -Werte von der Dosis in eingefrorenen Lösungen zurückzuführen, die im Gegensatz zu den Befunden in der flüssigen Phase stehen.

⁸ V. I. TUPIKOV, V. I. TSIVENKO, S. YA. PSHEZHETSKII, A. G. KOTOV und V. K. MILINCHUK, Zh. Fiz. Khim. **37** (1963) 138, C.A. **58** (1963) 8545a.