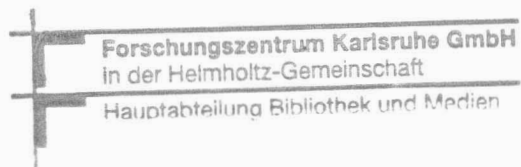


KFK-293

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

Dezember 1964

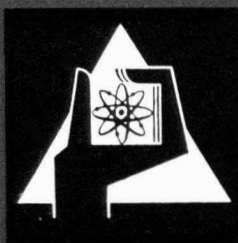


KFK 293

Laboratorium für Strahlenchemie

Solvatisierte Elektronen in γ -bestrahlten, eingefrorenen Lösungen

Klaus Eiben



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Dezember 1964

KFK 293

Laboratorium für Strahlenchemie

Solvatisierte Elektronen in γ -bestrahlten,
eingefrorenen Lösungen.

Von

Klaus Eiben

Gesellschaft für Kernforschung G.m.b.H., Karlsruhe

G L I E D E R U N G

	Seite
I. <u>Einleitung</u>	1
Mechanismen zur Radiolyse des Wassers	2
II. <u>Problemstellung</u>	7
III. <u>Bedingungen der Entstehung und des Nachweises</u> <u>hydratisierter Elektronen bei der Wasser-</u> <u>Radiolyse</u>	8
Stabilisierung von Radiolyseprodukten bei tiefen Temperaturen	10
IV. <u>Experimenteller Teil</u>	11
A. Reinheit der verwendeten Chemikalien	11
B. Präparation der Lösungen	11
C. Präparation der glasig erstarrten Lösungen	12
D. Bestrahlungsquelle	14
E. Dosisbestimmung und Energieabsorptionsfaktor	14
F. Optische Messungen	15
G. ESR-spektroskopische Messungen	16
a. Spektrometertyp	16
b. Temperiervorrichtung und Bau des Resonators	16
c. Eichung	17
d. Konzentrationsbestimmung	17
e. Magnetfeldmessung	18
f. Messung des g-Faktors	18
H. Kondensation von Alkalimetалldampf mit Wasser und Alkoholen	19
V. <u>Ergebnisse</u>	21
1. <u>Optische Spektren</u>	21
A. Verhalten der reinen Lösungsmittel bei der Bestrahlung mit Co-60-Gammastrahlen bei 77°K	21
B. Verhalten der alkalischen Lösungen bei der Bestrahlung mit Co-60-Gammastrahlen bei 77°K	22

	Seite
C. Zusatz von Alkalisalzen zu 6 n KOH/NaOH	26
D. Zusatz von Natriumchloracetat zu 6 n KOH/NaOH	26
E. Photochemisches und thermisches Verhalten der blauen Gläser	27
F. Photochemisches Verhalten γ -bestrahlter al- kalischer β -Naphthoesäure-Gläser	28
2. <u>ESR-Spektren</u>	30
A. Beschreibung der ESR-Spektren alkalischer Gläser	30
a. Konzentrationsbereich 0 - 0,01 n KOH/NaOH	30
b. Konzentrationsbereich 0,01-2 n KOH/NaOH	31
c. Konzentrationsbereich 2 - 4,5 n KOH/NaOH	32
d. Konzentrationsbereich 4,5-10 n KOH/NaOH	33
B. Bestimmung der Dosiseffektivität mit Tritium als interner Strahlenquelle	34
C. Quantitative Bestimmung der Spinkonzentration	35
D. Photochemisches und thermisches Verhalten der ESR-Signale A und B	37
3. <u>Kondensation von Alkalimetaldampf mit Wasser und Alkoholen</u>	39
A. Wasser	39
B. Methanol	40
C. Aethanol	41
D. Isopropanol	42
VI. <u>Diskussion</u>	44
1. <u>Elektronenfallen und Absorptionsspektren solvatisierter Elektronen</u>	45
A. Struktur der Elektronenfalle in Ionen- kristallen	45
B. Struktur der Elektronenfalle in polaren Lösungsmitteln	46
a. Im flüssigen Ammoniak	46
b. Im flüssigen Wasser	46
c. In glasig erstarrten wässrigen Lösungen	46

	Seite
C. Einfluß der Temperatur auf die Lage des Absorptionsmaximums hydratisierter Elektronen	49
D. Einfluß des Lösungsmittels und gelöster Stoffe auf die Lage des Absorptionsmaximums hydratisierter Elektronen	50
E. Einfluß der Hydroxylionen auf die Stabilisierung hydratisierter Elektronen in eingefrorenen Lösungen	50
F. Photochemisches und thermisches Verhalten hydratisierter Elektronen	52
G. β -Naphthoesäure als Elektronenacceptor	55
H. Chloressigsäure als Elektronenfänger	57
I. Bestimmung des Redoxpotentials hydratisierter Elektronen	58
2. <u>Deutung der ESR-Spektren</u>	59
A. Beweise für die Zuordnung des Resonanzsignals A	59
B. Deutung der ESR-Aufspaltung von Alkali-metall-Lösungsmittel-Kondensaten	60
a. ESR-Aufspaltung der Alkohol-Kondensate	61
b. ESR-Aufspaltung der Wasser-Kondensate	62
C. Sättigungsverhalten des ESR-Signals A	62
D. Zuordnung des ESR-Signals B	64
E. g-Faktoren der ESR-Signale A und B	65
F. Radikalausbeute	67
VII. <u>Zusammenfassung</u>	68
A. Ergebnisse	68
B. Schlußfolgerungen	69
VIII. <u>Literaturverzeichnis</u>	70

I. Einleitung

Der Einfluß von ionisierenden Strahlen auf Wasser ist seit der Entdeckung der Röntgenstrahlen 1895 und der Radioaktivität 1896 mit wachsendem Interesse untersucht worden. Dies ist im wesentlichen auf drei Ursachen zurückzuführen.

1. Viele biologische Vorgänge verlaufen in wässrigen Lösungen, und die Beeinflussung oder Inaktivierung lebenswichtiger Reaktionen durch ionisierende Strahlen, wie sie Strahlenbiologie und -medizin gleichermaßen interessieren, sind primär auf eine Zersetzung des Wassers zurückzuführen.
2. Die Anzahl, der bei der Radiolyse⁺) des Wassers auftretenden Radikale ist begrenzt, sodaß die Untersuchung des Radiolysemechanismus gegenüber anderen Lösungsmitteln - z.B. Methanol oder Cyclohexan - sehr erleichtert wird.
3. Wasser wird in der Atomtechnik zum Moderieren und Kühlen von Kernreaktoren verwendet. Die unter Bestrahlungsbedingungen auftretenden Zersetzungsprodukte des Wassers stellen u.a. ein zusätzliches Korrosionsproblem dar.

Die bei der Wasserradiolyse auftretenden Radikalreaktionen sind bereits weitgehend aufgeklärt. Dagegen ist der Mechanismus der primären Radikalbildung noch Gegenstand der Diskussion. Da diese Primärreaktionen sehr schnell verlaufen, ist ihre Untersuchung erst durch Anwendung von zwei neueren physiko-chemischen Meßmethoden möglich geworden.

1. Durch das Einfrieren von radikalischen Zwischenprodukten bei tiefen Temperaturen in einer inerten Matrix können Radikalreaktionen blockiert werden. Der Paramagnetismus von Radikalen kann dann mit Hilfe der ESR-Spektroskopie zur Identifizierung herangezogen werden.
2. Die Elektronen- und Photoblitz-Methoden ermöglichen nach einer Anregung von Lösungsmittelmolekülen, die im

⁺) durch Strahlenabsorption eingeleitete Zersetzung

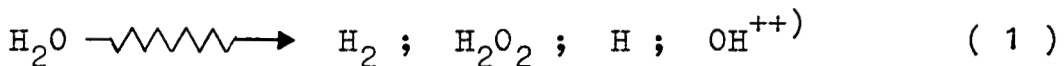
Vergleich zur Geschwindigkeit der zu untersuchenden Reaktionen schnell erfolgt, die direkte Identifizierung der Zwischenprodukte mit Hilfe optischer Messungen.

Mechanismen zur Radiolyse des Wassers

Fricke et al¹⁾ haben 1938 erstmals die Reaktivität des durch Strahlenabsorption "aktivierten Wassers" mit im Wasser gelösten Substanzen beschrieben.

J.J.Weiss²⁾ hat dann vor genau zwanzig Jahren in Anlehnung an photochemische Untersuchungen von wässrigen Wasserstoffperoxydlösungen einen ersten Mechanismus für die strahlenchemische Zersetzung des Wassers mit Röntgenstrahlen postuliert. Weiss konnte zeigen, daß das "aktivierte Wasser" mit den intermediär auftretenden Wasserstoff- und Hydroxylradikalen identisch ist, die als radikalische Zwischenprodukte bei der Radiolyse des Wassers und wässriger Lösungen gebildet werden. Diese beiden Radikale konnten auf Grund ihrer reduzierenden und oxydierenden Eigenschaften gegenüber Radikalfängern von den "molekularen Radiolyseprodukten"⁺ Wasserstoff und Wasserstoffperoxyd unterschieden werden³⁻⁵⁾.

Der Verlauf der Wasserradiolyse wurde durch Weiss in der folgenden Weise beschrieben:



Aus theoretischen Überlegungen von Platzman⁶⁾ über den Mechanismus der Energieabsorption ionisierender Strahlen in Wasser mußte jedoch 1953 der Schluß gezogen werden, daß zumindest ein Teil der absorbierten Energie zur Ionisation und damit zur Bildung freier Elektronen führt. Letztere sollten nach der Thermalisierung in dem polaren Medium des Wassers solva-

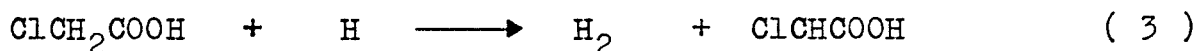
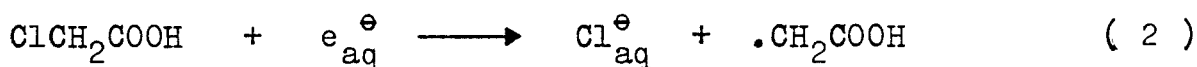
⁺) Radikalische und molekulare Radiolyseprodukte unterscheiden sich dadurch, daß erstere mit Radikalfängern in meistens diffusionskontrollierten Prozessen abreagieren können, während die Ausbeute letzterer durch Radikalfänger nicht beeinflußt werden kann.

⁺⁺⁾ Der Richtungspfeil $\sim\sim\sim\sim$ wird als Symbol für eine durch ionisierende Strahlung eingeleitete Reaktion angewendet, ohne daß damit über den Mechanismus im eigentlichen Sinne eine Aussage gemacht wird.

tisiert werden. Platzman beschrieb diese solvatisierten Elektronen - die ebenso wie Wasserstoffradikale reduzierende Eigenschaften haben sollten - in Anlehnung an das bekannte Alkalimetall-Ammoniak-System. In diesem Lösungsmittel sind solvatisierte Elektronen außerordentlich stabil und die Analogie zum Wasser erschien auf den ersten Blick plausibel, obwohl beim Auflösen von Alkalimetallen in Wasser und auch Alkoholen das intermediäre Auftreten solvatisierter Elektronen nicht gesichert war⁷⁾.

Zahlreiche Versuche, den Platzman'schen Mechanismus der Wasserradiolyse³⁾ experimentell durch Nachweis hydratisierter Elektronen zu fundieren, scheiterten jedoch. Erst 1957 gelang es Hayon und Weiss⁸⁾ einen Hinweis für das Auftreten hydratisierter Elektronen⁺) bei der Wasserradiolyse zu finden.

In einem berühmt gewordenen Versuch konnten sie zeigen, daß bei der Radiolyse von saurem Wasser in Abhängigkeit von der Konzentration zugesetzter Chloressigsäure eine Verschiebung der Produktausbeute stattfindet. Mit zunehmender Chloressigsäurekonzentration nimmt die Wasserstoffausbeute ab, während die Chloridausbeute ansteigt. Diese Beobachtung läßt sich erklären, wenn man das Auftreten von zwei in ihren reduzierenden Eigenschaften sich unterscheidenden Radikalen annimmt, die mit Chloressigsäure nach (2) und (3) reagieren.



+)⁹⁾ Weiss⁹⁾ nennt das hydratisierte Elektron in Anlehnung an das Auftreten freier Elektronen in F-Zentren¹⁰⁾ von γ -bestrahlten Ionenkristallen, negatives Polaron. Heute sind die Bezeichnung hydratisiertes Elektron und die Symbole e_{aq}^{\ominus} und $(\text{H}_2\text{O})_n^{\ominus}$ allgemein gebräuchlich. Der Index aq wird auch durch $^{\text{sol}}_n$ ersetzt, wenn es sich um andere Lösungsmittel als Wasser handelt. Der Index n soll ausdrücken, daß eine bestimmte ganze Anzahl von Lösungsmittelmolekülen so angeordnet ist, daß ein freies Elektron solvatisiert werden kann.

Die zwei reduzierenden Radikale stehen untereinander in einem pH-abhängigen Gleichgewicht (4).



Bei hohen Chloressigsäurekonzentrationen findet eine Konkurrenz zwischen den Reaktionen (3) und (4) statt.

Dieser ersten indirekten Beobachtung hydratisierter Elektronen folgte eine systematische Untersuchung der Primärprozesse bei der Wasserradiolyse, in der geklärt werden sollte, ob die strahlenchemische Zersetzung des Wassers und auch anderer polarer Lösungsmittel durch einen ionischen oder einen radikalischen Mechanismus¹¹⁾ beschrieben werden kann. Im Verlaufe dieser Untersuchungen gelang es im Jahre 1962 - fast hundert Jahre nach der ersten Beschreibung solvatisierter Elektronen im flüssigen Ammoniak^{11a)} - fast gleichzeitig verschiedenen Arbeitsgruppen in Deutschland¹²⁾, England¹³⁾ und Israel¹⁴⁾ hydratisierte Elektronen bei der Radiolyse des Wassers bzw. von Eis direkt nachzuweisen und zu stabilisieren. Die Tabelle I gibt einen chronologischen Überblick dieses "Wettrennens" wieder.

In den letzten beiden Jahren sind dann mit Hilfe der Elektronenblitz-Radiolyse¹⁹⁾²⁰⁾ und der Photoflash-Methode²¹⁾²²⁾ die Reaktionsgeschwindigkeiten hydratisierter Elektronen mit den verschiedensten Radikalfängern untersucht worden²³⁻³⁶⁾, so daß heute die Reaktivität dieses Prototyps eines reduzierenden Agens gegenüber der des Wasserstoffs weitgehend bekannt ist.

Tabelle I

Autor/Jahr	Reaktion der reduzierenden Radikale bei der Wasserradiolyse	Methodik-Untersuchungstemp.	Beobachtung, Ergebnis	Lit.
E. Hayon, J. J. Weiss (1958)	$e_{aq}^{\ominus} + ClCH_2COOH \longrightarrow \cdot Cl^{\ominus} + \cdot CH_2COOH$ $H + ClCH_2COOH \longrightarrow H_2 + \cdot CHClCOOH$ $e^{\ominus} + H^+ \rightleftharpoons H$	Stoffausbeute, indirekt 293°K	Verhältnis der Chlorid- und Wasserstoffausbeute in Abhängigkeit von der Chloressigsäurekonzentration und vom pH.	8
N. F. Barr, A. O. Allen (1959)	$e_{aq}^{\ominus} + H_2O_2 \longrightarrow OH^{\ominus} + OH^{\ominus} + H_2O \quad (1)$ $e_{aq}^{\ominus} + O_2 \longrightarrow HO_2 + OH^{\ominus} \quad (2)$ $e_{aq}^{\ominus} + H^+ \longrightarrow H \quad (3)$ $OH + H_2 \longrightarrow H + H_2O \quad (4)$ $H + H_2O_2 \longrightarrow OH + H_2O \quad (5)$ $H + O_2 \longrightarrow HO_2 \quad (6)$	kinetisch, indirekt 293°K	Strahlenchemisch erzeugte reduzierende Radikale reagieren vergleichbar schnell mit Sauerstoff und Wasserstoffperoxyd (1)-(2). Chemisch erzeugte H-Radikale (4) reagieren 10 ⁵ mal schneller mit O ₂ (6) als mit H ₂ O ₂ (5).	15
J. Jortner, J. Rabani (1961)	$H + OH^{\ominus} \longrightarrow e_{aq}^{\ominus} \quad pK \ 12 \quad (3a)$ $e_{aq}^{\ominus} + ClCH_2COOH \longrightarrow \cdot Cl^{\ominus} + \cdot CH_2COOH$ $H + ClCH_2COOH \longrightarrow H_2 + \cdot CHClCOOH$	Stoffausbeute, indirekt 293°K	Durch Glimmentladung erzeugte H-Atome werden in wässrige Chloressigsäure-Lösungen eingeleitet und die Chlorid- und Wasserstoffausbeute in Abhängigkeit vom pH gemessen.	16
G. Czapski, H. A. Schwarz (1962) E. Collinson, F. S. Dainton, D. R. Smith, S. Tazuké (1962)	$e_{aq}^{\ominus} + H_2O_2 \longrightarrow OH^{\ominus} + OH^{\ominus} + H_2O \quad (1)$ $e_{aq}^{\ominus} + O_2 \longrightarrow HO_2 + OH^{\ominus} \quad (2)$ $e_{aq}^{\ominus} + H^+ \longrightarrow H \quad (3)$ $e_{aq}^{\ominus} + NO_2^{\ominus} \longrightarrow NO_2^{\ominus} + H_2O \quad (7)$ $e_{aq}^{\ominus} + Ag^+ \longrightarrow Ag + H_2O \quad (8)$ $e_{aq}^{\ominus} + CH_2=CHCONH_2 \longrightarrow \cdot CH_3CHCONH_2 \quad (9)$	kinetischer Salzeffekt, indirekt 293°K	Nachweis einer negativ geladenen reduzierenden Spezies: Reaktion beeinflusst durch Salzzusatz. Mit zunehmender Ionenstärke nimmt: K ₇ /K ₁ zu, K ₃ /K ₁ ab, K ₈ /K ₉ zu, K ₂ /K ₁ ist unbeeinflusst.	17
				18

Fortsetzung Tabelle I

Autor/Jahr	Reaktion der reduzierenden Radikale bei der Wasserradiolyse	Methodik-Untersuchungstemp.	Beobachtung, Ergebnis	Lit.
D. Schulte-Frohlinde, K. Eiben (1962)	$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O} &\xrightarrow{\sim} \text{e}^\ominus + \text{H}_2\text{O}^+ \\ \text{e}^\ominus + n \text{H}_2\text{O} &\longrightarrow \text{e}_{\text{aq}}^\ominus \\ \text{H}_2\text{O}^+ &\longrightarrow \text{H}^+ + \text{OH} \\ \text{OH} + \text{OH}^\ominus &\longrightarrow \text{O}_{\text{aq}}^\ominus + \text{H}_2\text{O} \\ \text{H}_2\text{O} (\text{Phenol}) &\xrightarrow[\text{UV}]{\text{h}\nu} \text{e}_{\text{aq}}^\ominus + (\text{Phenol})^+ \end{aligned}$	Optisch und ESR-spektroskopisch, direkt 77°K	Strahlenchemisch: Stabilität ∞ < (100°K) Absorptionsspektrum des $\text{e}_{\text{aq}}^\ominus$ ($\lambda_{\text{max}} = 585 \text{ m}\mu$) ESR-Singlett $g = 2,0014 \pm 0,0002$,	12
J. Jortner, R. Sharf (63)	$\text{H}_2\text{O} (\text{Phenol}) \xrightarrow[\text{UV}]{\text{h}\nu} \text{e}_{\text{aq}}^\ominus + (\text{Phenol})^+$		Photochemisch: Stabilität ∞ < (100°K)	14
E. J. Hart, W. Boag (1962)	$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O} &\xrightarrow{\sim} \text{e}^\ominus + \text{H}_2\text{O}^+ \\ \text{e}^\ominus + \text{H}_2\text{O} &\longrightarrow \text{e}_{\text{aq}}^\ominus \\ \text{e}_{\text{aq}}^\ominus + \text{H}_3\text{O}^+ &\longrightarrow \text{H}^\cdot + \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$	Optisch, direkt 293°K	Puls-Radiolyse 1,8 MeV-Elektroden 2 μsec . Absorptionsspektrum $\lambda_{\text{max}} = 700 \text{ m}\mu$, pH 7 - 12: Lebensdauer des $\text{e}_{\text{aq}}^\ominus$ < 10^{-3} sec .	13 1 1
J. E. Bennett, B. Mile, A. Thomas (1964) K. Eiben	$\begin{aligned} \text{Na} + \text{H}_2\text{O} &\longrightarrow \text{Na}^+ + (\text{H}_2\text{O})_n^\ominus = \text{e}_{\text{aq}}^\ominus \\ \text{Na} + \text{D}_2\text{O} &\longrightarrow \text{Na}^+ + (\text{D}_2\text{O})_n^\ominus = \text{e}_{\text{aq}}^\ominus \\ \text{Na} + \text{CH}_3\text{OH} &\longrightarrow \text{Na}^+ + (\text{CH}_3\text{OH})_n^\ominus = \text{e}_{\text{solv}}^\ominus \end{aligned}$	ESR-spektroskopisch, direkt 77°K	Blaue Kondensate, die beim Erwärmen unter Wasserstoffentwicklung entfärbt werden. ESR-Singlett: $g = 2,0011 \pm 0,0002$.	57

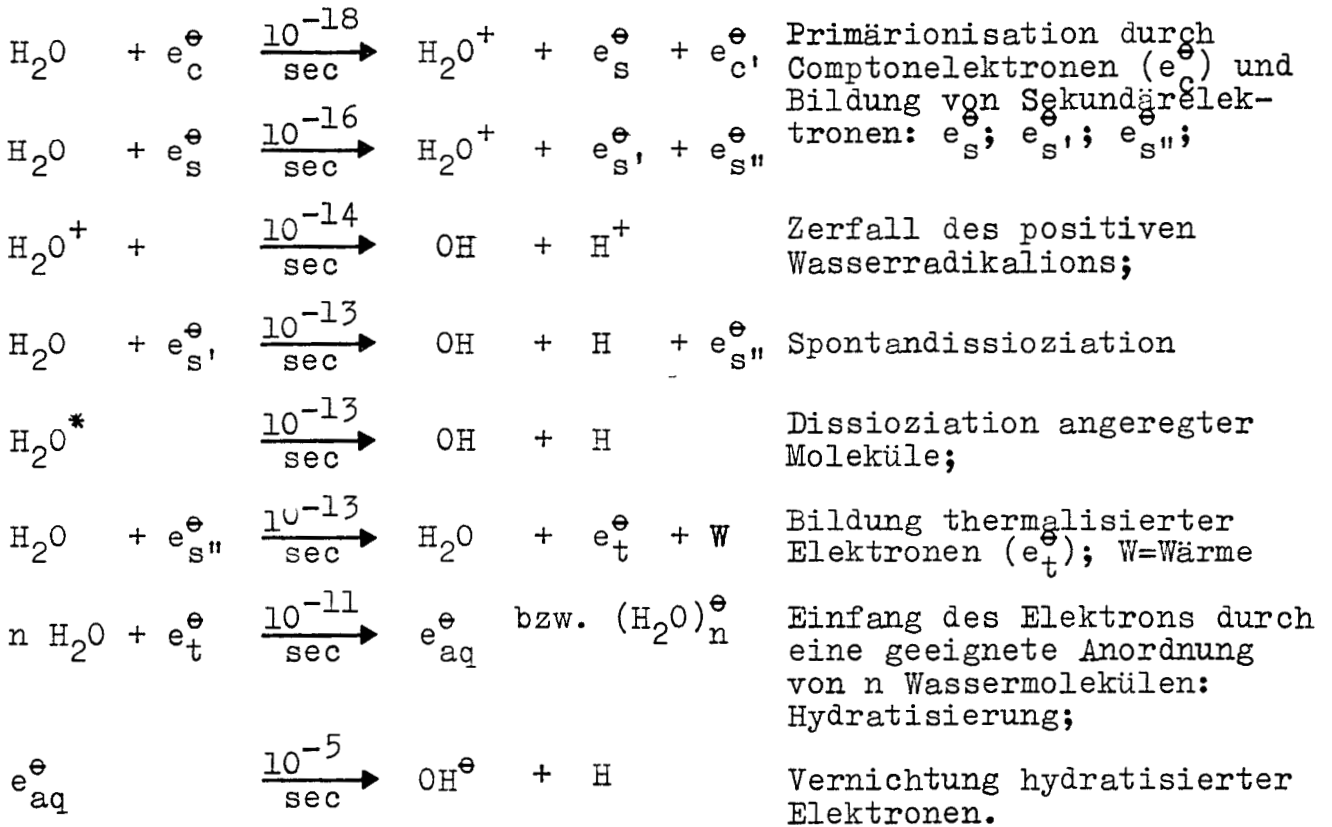
II. Problemstellung

Als Folge der Absorption ionisierender Strahlen in Wasser wird das Auftreten freier Elektronen gefordert. Hinweise, daß diese freien Elektronen hydratisiert und als reduzierende Radikale chemisch wirksam werden, haben verschiedene kinetische Untersuchungen ergeben.

Aufgabe dieser Arbeit war es, einen direkten Nachweis für das Auftreten hydratisierter Elektronen bei der γ -Radiolyse von Wasser und wässrigen Lösungen zu erbringen und die optischen und paramagnetischen Eigenschaften dieser reduzierenden Radikalspezies zu untersuchen.

III. Bedingungen der Entstehung und des Nachweises hydratisierter Elektronen bei der Wasserradiolyse

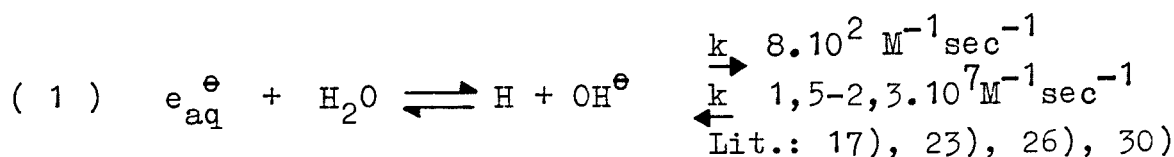
Thermalisierte Elektronen werden neben Hydroxyl- und Wasserstoffradikalen in einer Reihe von sehr schnellen physikalischen Prozessen gebildet, die sich an die Absorption ionisierender Strahlen anschließt³⁾. Die zeitliche Reihenfolge dieser Prozesse wird aus der folgenden Aufstellung ersichtlich:



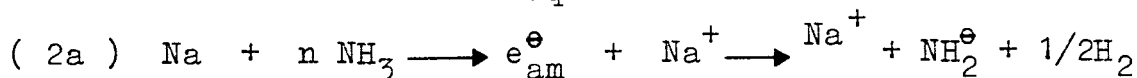
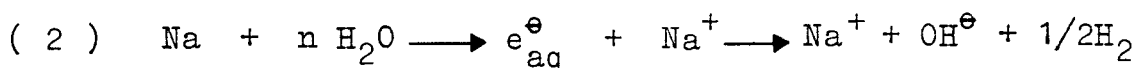
Aus der Übersicht geht hervor, daß die Primärradikale chemisch abreagieren in Zeiten, die im Vergleich zu ihrer Bildung lang sind.

Platzman postulierte 1953, daß für die Solvatisierung des thermalisierten Elektrons im Wasser die Polarität des Lösungsmittels von ausschlaggebender Bedeutung sei⁶⁾. Die sog. Lebensdauer des thermalisierten Elektrons im Wasser sollte länger sein, als die dielektrische Relaxationszeit des Lösungsmittels (10^{-11} sec). Es sollte seine Umgebung deshalb so polarisieren können, daß eine Stabilisierung durch Solvatisation in einer Hydratsphäre möglich wird. Diese Hydrathülle ist aus einer endlichen Anzahl von Wassermolekülen aufgebaut.

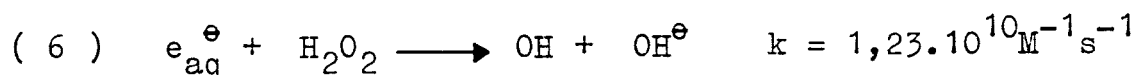
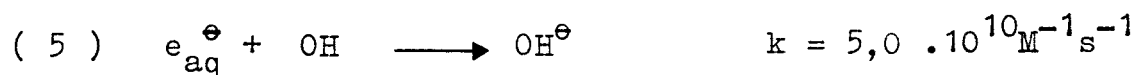
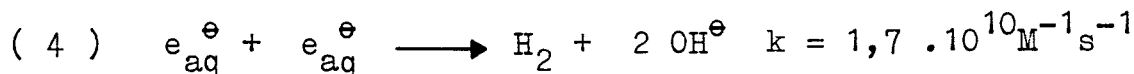
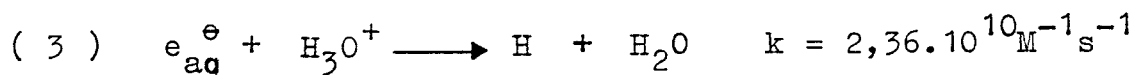
Durch experimentelle Ergebnisse ist heute gesichert, daß die "Lebensdauer" hydratisierter Elektronen von ihrer Reaktionsgeschwindigkeit mit den im Wasser gelösten Partnern abhängt²⁸⁾. Sind diese abwesend, so ist der obere Grenzwert durch die Reaktion mit dem Lösungsmittel gegeben (1).



Diese schnelle Vernichtungsreaktion der hydratisierten Elektronen steht im Gegensatz zu der Stabilität der solvatisierten Elektronen im flüssigen Ammoniak⁵⁸⁾ und ist dafür verantwortlich, daß bisher nach (2) im Wasser gebildete solvatisierte Elektronen nicht beobachtet wurden⁺).



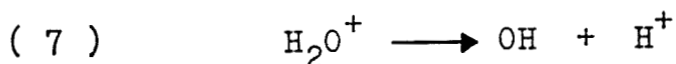
Für das Verschwinden strahlenchemisch erzeugter hydratisierter Elektronen kommen ferner die folgenden Reaktionen infrage²³⁻³²⁾



Um strahlenchemisch erzeugte, hydratisierte Elektronen in Wasser stabilisieren zu können, muß die als stärkste Konkurrenzreaktion in Erscheinung tretende Reaktion (3) ausgeschlossen werden. Dies müßte schon durch einen geringen Zusatz von Alkalihydroxyd gelingen; denn wie Jortner und Rabani¹⁶⁾ zeigen konnten ist die Reaktion (1) reversibel, und oberhalb vom pH = 12 liegt das

⁺) In einer groben Abschätzung nahm Platzman an⁹⁾, daß hydratisierte Elektronen mit Wasser nach (1) in 10^{-9} sec abreagieren⁶⁾.

Gleichgewicht (1) auf der linken Seite⁺). Außerdem müssen durch den Alkalihydroxyd-Zusatz die nach (7) gebildeten Protonen so schnell neutralisiert werden, daß die Reaktion (3) nicht konkurrieren kann⁺⁺).



Trotzdem gelingt es aber nicht, hydratisierte Elektronen in der flüssigen Phase länger als ca. 10^{-5} sec zu stabilisieren.¹³⁾ Aus diesem Grunde ist es notwendig die schnellen, diffusionskontrollierten Reaktionen (4)-(6) durch Abkühlen der alkalischen Lösung auf 77°K einzufrieren. Diese Bedingungen wurden gewählt, um strahlenchemisch gebildete hydratisierte Elektronen zu stabilisieren.

Stabilisierung von Radiolyseprodukten bei tiefen Temperaturen

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, hydratisierte Elektronen im neutralen Eis bei 77°K zu stabilisieren. Aber selbst im Eis läuft wegen der außerordentlichen Protonenbeweglichkeit⁺⁺⁺⁾ die Reaktion (3) ab, sodaß nach der γ -Bestrahlung von neutralem Eis bei 77°K nur Hydroxylradikale und bei 4°K zusätzlich nach (3) oder direkt gebildete Wasserstoffradikale stabilisiert und ESR-spektroskopisch nachgewiesen wurden³⁹⁻⁴²⁾. Im sauren Eis sind Wasserstoffradikale auch bei 77°K unbeweglich⁴³⁾⁴⁴⁾.

+) Durch Glimmentladung erzeugter atomarer Wasserstoff wurde in alkalische (pH > 12) Chloressigsäurelösungen eingeleitet.

++) Die Reaktionsgeschwindigkeit der Elektronen mit den Protonen ist in der flüssigen Phase nahezu um eine Größenordnung kleiner als die Neutralisation von Protonen mit Hydroxylionen³⁷⁾. Diese Neutralisationsreaktion ist wegen der Protonenbeweglichkeit, die über einen H-Brückenmechanismus erfolgt, schneller als diffusionskontrollierte Reaktionen.

+++) Die Protonenbeweglichkeit im Eis ist um den Faktor 60 größer als im flüssigen Zustand³⁸⁾.

IV. Experimenteller Teil

A. Reinheit der verwendeten Chemikalien

1. Lösungsmittel:

Zur Präparation der Lösungen wurde dreifach destilliertes Wasser verwendet. Das schwere Wasser hatte einen Anreicherungsgrad von 99,97 %. Die untersuchten Alkohole: Methanol, Äthanol, Propanole, Butanole und Amylalkohole waren wasserfrei und vom Reinheitsgrad pro Analyti (Fa. Merck, Darmstadt). Das Tritiumwasser T_2O/H_2O hatte eine spezifische Aktivität von 4,95 Ci/ml entsprechend einer Dosis von ca. $4,5 \cdot 10^{18}$ eV/ml h.

2. Substanzen:

Die Alkalihydroxyde: LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH und das Natriumperoxyd zur Präparation von Natriumdeuteroxyd waren vom Reinheitsgrad pro Analyti (Fa. Merck, Darmstadt). Die Alkalimetalle: Natrium und Kalium wurden in einer Hochvakuumapparatur geschmolzen und durch eine G 3-Fritte filtriert. Anschließend wurde im Vakuum destilliert und das flüssige Metall in Ampullen gesaugt und abgeschmolzen. Die Chloressigsäure wurde durch zweimalige Vakuumdestillation und die β -Naphthoesäure durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt.

B. Präparation der Lösungen

Die Lösungen wurden stets frisch und in kohlendioxidfreien Lösungsmitteln angesetzt. Die Entfernung störender gelöster Gase wurde durch Begasen der Lösungen oder Lösungsmittel mit nachgereinigtem Reinst-Stickstoff erreicht.

Die Lösungen des Natriumdeuterooxyds wurden durch Auflösen von äquimolaren Mengen Natriumperoxyd in schwerem Wasser hergestellt. Die Lösung wurde bis zur negativen Peroxydreaktion (Titanylsulfat) unter Stickstoff erhitzt.

Der Alkaligehalt aller Lösungen wurde durch Titration mit einer eingestellten Salzsäure überprüft.

Die Alkoholatlösungen wurden unter Ausschluß von Sauerstoff durch Auflösen der Alkalimetalle bereitet.

Die Herstellung der Tritium-Wasser-Probe erfolgte durch Auflösen von 27 mg KOH und 19,2 mg NaOH in 156,8 mg T_2O/H_2O (entspr. einer spezifischen Aktivität von 688 mCi) in einem Quarzrohr (4 mm \varnothing , 100 mm lang), das sofort unter Vakuum abgeschmolzen wurde. Die Tritiumprobe stellte eine geschlossene Strahlenquelle dar.

Alkalische Chloressigsäurelösungen hydrolysieren bei Zimmertemperatur. Deshalb wurde eine zur Neutralisation der Säure und zur Einstellung einer bestimmten Alkalikonzentration (6 normal) abgemessene Natron-Kalilauge 1:1 nach dem Entgasen mit einer wässrigen Chloressigsäurelösung vermischt und sofort eingefroren.

Eine wässrige Lösung von Naphthoesäure ($10^{-2}m$) wurde neutralisiert und auf eine Alkalihydroxydkonzentration von 6 n eingestellt.

C. Präparation von glasig erstarrten Lösungen

Alle Lösungen wurden vor dem Einfrieren nach dem "Pump-Frier-Verfahren" (abwechselndes Einfrieren und Evakuieren) entgast. Dazu befand sich die Lösung in einem Rundkolben, der an der Hochvakuumapparatur angeschlossen ist. In einem seitlichen Ansatzrohr befinden sich entweder ein zweiseitig kapillar ausgezogenes, an der einen Seite abgeschmolzenes Rohr oder ca. 10 einseitig abgeschmolzene Schmelzpunktsröhrchen, die nach dem Entgasen der Lösung durch Drehung des Schliffes mit der Öffnung nach unten in die Lösung eingetaucht werden können (Abb. 1). Die entgaste Lösung wird dann beim Belüften mit gereinigtem Stickstoff in die Röhren gedrückt. Die gefüllten Schmelzpunktsröhrchen werden in flüssigem Sauerstoff abgeschreckt, der zum Einfrieren wegen der größeren Wärmekapazität und Dichte besser geeignet ist, als flüssiger Stickstoff.

Zur Präparation der Gläser für die absorptionsspektroskopischen Messungen sind nur sehr gut entgaste Lösungen geeignet, bei denen Rißbildung durch Spannungen verhindert wird. Durch Öffnen des zweiten kapillar ausgezogenen Endes wird die entgaste Lösung aus dem Glasrohr rasch in die vorgekühlte Metallküvette transferiert. Die Metallküvette (Abb.2)

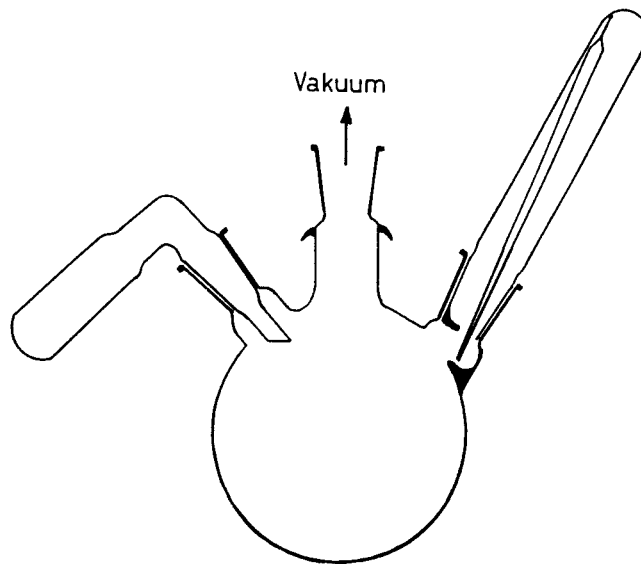


Abb. 1 Apparatur zum Entgasen von Flüssigkeiten nach der Pump-Frier-Methode.

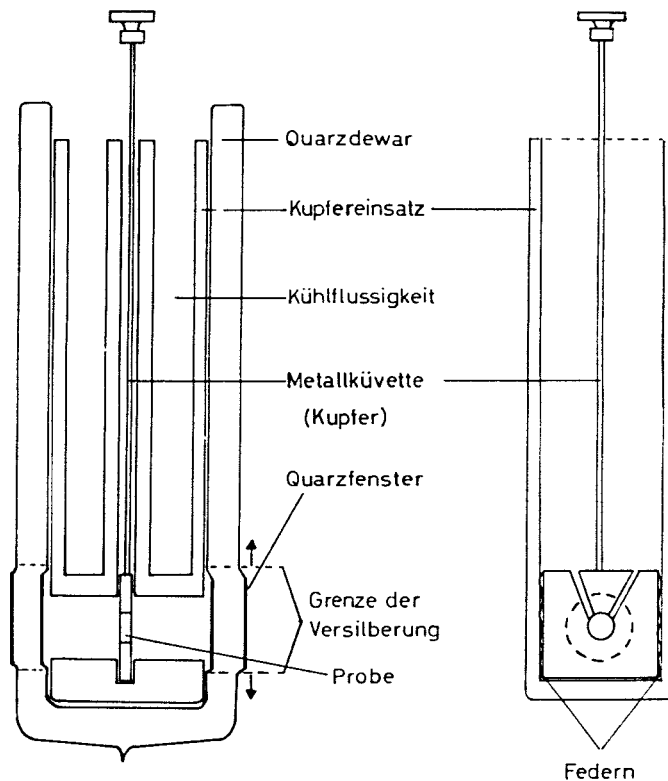


Abb. 2 Quarzdewargefäß mit Kupferküvette zur Messung von Absorptionsspektren bei tiefer Temperatur.

besteht aus einem variablen Abstandsring (0,3 - 3 mm), der gleichzeitig die Funktion des Rahmens übernimmt und zwei plan-geschliffenen Kupferplatten, zwischen denen die Lösung zum Glas erstarrt. Nach dem Abschrecken im flüssigen Sauerstoff wird die Küvette in flüssigen Stickstoff überführt, und die Deckplatten werden abgelöst. Es hat sich für die Messung der Absorptionsspektren als günstig erwiesen, die Lösungen nicht in Glas- oder Quarzküvetten einzufrieren, weil diese Materialien bei der γ -Bestrahlung ihre optische Transparenz verlieren.

Für die ESR-spektroskopischen Messungen wurden die entgasten Lösungen in flüssigen, eisfreien Stickstoff eingetropft. Die Lösungstropfen erstarren zu glasigen oder opaken Kugeln, die bei geeigneter Wahl der Tropfkapillare einen Durchmesser von 2,7 - 2,9 mm haben. 6 - 7 dieser Kugeln wurden in ein dünnwandiges Quarzrohr (3 mm \varnothing innen; 100 mm lang) eingefüllt und unter Hochvakuum abgeschmolzen. Die Kugeln sind in dem Röhrchen frei beweglich. Nach dem Bestrahlen mit Co-60-Gammastrahlen wird der obere Teil des Quarzröhrchens bei 400-600°C ausgeheizt, während die bestrahlten Kugeln im unteren Teil des Röhrchens unter flüssigem Stickstoff gehalten werden. Anschließend werden sie im untergetauchten Röhrchen in den quarzsignalfreien, ausgeheizten Teil überführt und im ESR-Spektrometer gemessen. Die Proben waren stets so dimensioniert, daß die Gesamtspinkonzentration gemessen wurde. Die Einwaage wurde nach Abschluß der Versuche bestimmt.

D. Bestrahlungsquelle

Als Bestrahlungsquelle dienten zwei Co-60-Gamma-Quellen vom Typ Gammacell 220 der Fa. Atomic Energy of Canada Ltd, die mit 6000 bzw. 10000 Ci Co-60 beladen waren.

E. Dosisbestimmung und Energieabsorptionsfaktor

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

Die Dosisleistung einer Strahlenquelle kann mit Hilfe eines standardisierten chemischen Dosimeters bestimmt werden, wie es im sog. Fricke-Dosimeter⁴⁾ zur Verfügung steht.

Dosisleistung: $D = \frac{1,036 \cdot 10^9 \cdot c}{G \cdot t} \quad \left[\text{R} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \right]$

G = G-Wert (z.B. $G_{\text{Fe}^{3+}} = 15,6$ für Co-60)

c = Konzentration (Mol/l)

t = Bestrahlungszeit (sec)

R = Röntgeneinheiten.

Die Umrechnung von Röntgeneinheiten in eV ist mit Hilfe der Beziehung (A) möglich:

$$D = \frac{R \cdot 97 \cdot 10^{12}}{1,6} \quad \left[\text{eV} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \right] \quad (A)$$

Da beim radioaktiven Zerfall von Co-60 abgestrahlte Photonen durch Comptoneffekt in der Lösung absorbiert werden, ist die absorbierte Energie eine Funktion der Elektronendichte des Mediums. Die Elektronendichte muß deshalb für jede Lösung berechnet werden.

Das Verhältnis der Elektronendichten von Wasser und Lösung stellt den Energieabsorptionsfaktor (f_{el}) dar, mit dem die Dosisleistung der Lösung (D_x) gegenüber dem Dosimeterwert des Wassers ($D_{\text{H}_2\text{O}}$) korrigiert werden muß:

$$D_x = f_{el} \cdot D_{\text{H}_2\text{O}}$$

D_x = Energieabsorption im Medium X
pro Volumen

$D_{\text{H}_2\text{O}}$ = Energieabsorption in Wasser

f_{el} = Energieabsorptionsfaktor.

Die Dosisleistung der zwei Co-60-Gamma-Quellen wurde für den 30.6.1963 zu:

$$3,84 \cdot 10^{17} \text{ eV ml}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \quad (\text{Co-60; } -6000\text{Ci})$$

$$9,07 \cdot 10^{17} \text{ eV ml}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \quad (\text{Co-60; } -10000\text{Ci})$$

bestimmt.

F. Optische Messungen

Die Absorptionsspektren im Bereich 230 - 700 m μ wurden in einem registrierenden Doppelstrahl-Spektralphotometer Modell CARY 14 gemessen. Das Spektrometer war ausgerüstet mit einem Quarz-Dewargefäß mit planparallelen Platten (Abb.2).

Die Absorptionsspektren im Bereich 350 - 2000 m μ wurden in einem Einstrahl-Spektralphotometer Modell Zeiss PMQ II gemessen. Zwischen Monochromator- und Empfängerteil war an der Stelle des Küvettenhalters das Quarz-Dewargefäß montiert. In ihm befand sich ein Kupferblock, der wahlweise mit flüssigem Stickstoff oder Sauerstoff eingekühlt werden konnte. Zur Erlangung höherer Temperaturen wurde der Kupferblock mit einem gekühlten Gas durchströmt. Die Küvette aus Kupfer ist in der vertikalen Richtung beweglich (Abb. 2).

Zum Ausbleichen der γ -bestrahlten Proben wurde das ungefilterte Licht einer 100 Watt Glühbirne oder gefiltertes Licht der Wellenlänge 593 m μ benutzt.

Die relative Farbintensität wurde aus dem Steigungsmaß der linearen Dosiseffekt-Kurve ermittelt. Diese wurde durch visuellen Vergleich einer Reihe γ -bestrahlter Lösungen mit einem geeichten Farbstoffstandard bestimmt. Die Colorimetrier-Lösungen enthielten Kalium-Indigo-tri- und -tetra-sulfonat, die mit Hilfe eines ELKO-III-Spektralphotometers der Firma Carl Zeiss (Oberkochen) standardisiert waren.

G. ESR-spektroskopische Messungen

a. Spektrometertyp

Zur Messung der paramagnetischen Resonanz freier Radikale und spinentkoppelter Elektronen standen ein Spektrometer V 4500 der Fa. Varian Associates (Palo Alto) mit einem 30 cm Magneten und ein ESR-Spektrometer Typ 20 X der Fa. AEG (Berlin) mit einem 20 cm Magneten zur Verfügung.

b. Temperiereinrichtung und Bau des Resonators

Beide Spektrometer waren mit einer Temperiereinrichtung ausgerüstet, die es erlaubt, die Probe im Meßresonator vom Typ H₁₀₅ und H₁₀₂ bis auf 80°K abzukühlen, oder im Bereich von 90°-600°K jede Temperatur auf $\pm 1^\circ$ genau zu wählen. Als Kühlmedium diente gasförmiger Stickstoff, der in einem Wärmeaustauscher mit flüssigem Stickstoff gekühlt und anschließend auf die gewünschte Temperatur erwärmt werden konnte.

Durch eine zentrale Öffnung an der Stirnseite des gewinkelten Resonators konnten die Proben mit Hilfe einer Lichtquelle direkt ausgebleicht werden.

Die Mikrowellenfrequenz betrug ca. 9300 MHz; die Klystronausgangsleistung 75 mW bzw. 35 mW. Es wurde im Bereich einer Magnetfeldstärke von 3-3,25 k-Gauss entspr. einem Magnetfeld-Frequenzbereich von 12,50-14,20 MHz gemessen. Beide Spektrometer arbeiteten nach der Doppelmodulationsmethode mit einer 100 bzw. 125 kHz-Modulation des Magnetfeldes über dem Probenbereich und mit einer schmalbandigen Verstärkung. Aus diesem Grund wurde nicht das Absorptionssignal $g(H)$ sondern die erste Ableitung $g'(H)$ registriert.

c. Eichung

Zur Bestimmung der Anzahl freier Spins mit der Methode der ESR-Spektroskopie ist die Geometrie der Probe für das Stehwellenverhältnis im Resonator von Bedeutung. Die dielektrischen Verluste der Proben müssen bei der vergleichenden Methode von gleicher Größenordnung sein. Um eine Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse zu erhalten, wurde das 20 Gauss breite Signal eines im Hohlraumresonator fixierten Rubineinkristalls⁴⁵⁾ stets mitregistriert.

Die Eichung dieses zeitlich konstanten sekundären Radikalstandards erfolgte durch Vergleich des ESR-Spektrums mit einer etwa gleich starken benzolischen Lösung vom Diphenylpicryl-hydrazylradikal (DPPH) (ca. $5 \cdot 10^{-4}$ molar). Die absolute Radikalkonzentration dieser Lösung wurde durch Extinktionsmessung -

$\epsilon_{\lambda \text{ max } 520 \text{ m}\mu} = 1,15 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ - bestimmt⁴⁶⁾.

Die Lage des Resonanzsignals vom Rubineinkristall im Magnetfeld ist von dem Winkel der Kristallachse zum Mikrowellenfeld abhängig. Eine Überlagerung der ESR-Signale von Rubin und DPPH kann man durch Verdrehen der Symmetrieachse des Rubineinkristalls verhindern. Es wurde eine solche Orientierung der Kristallachse gewählt, ($g = 2,1161$) daß die Zentren beider Signale ca. 240 Gauss voneinander entfernt sind.

d. Konzentrationsbestimmung

Die quantitative Auswertung der registrierten 1. Ableitung, $g'(H)$ erfordert eine doppelte Integration, da die Anzahl der freien Spins der Fläche unter dem Absorptionssignal proportional ist⁴⁷⁾.

$$N \sim F = \int_{-\infty}^{+\infty} g(H) \cdot dH = \left| g(H) \cdot H \right|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} g'(H) \cdot H dH \quad (1)$$

Diese zweimalige Integration läßt sich jedoch umgehen, wenn das erste Moment

$$M = \int_{-\infty}^{+\infty} g'(H) H dH \quad (2)$$

der registrierten Kurve bestimmt wird. Da es sich bei den ESR-Signalen normalerweise um Gauss- und Lorentzverteilungen handelt⁴⁸⁾, kann das erste Glied der Gleichung (1) vernachlässigt werden. Daß mit dieser Methode eine recht genaue (Fehler ca. 5%) Konzentrationsbestimmung möglich ist, zeigten Zimmer et al⁴⁸⁾.

Zur Bestimmung des ersten statischen Moments wurde ein Planimeter Typ 2003/604 der Firma Amsler Co. (Schaffhausen, Schweiz) verwendet.

e. Magnetfeldmessung

Zur Messung magnetischer Feldstärken eignet sich der Effekt der magnetischen Kernresonanz, d.h. die Messung eines unbekanntes Magnetfeldes wird auf eine Frequenzmessung zurückgeführt. Es stand ein Kernresonanzmagnetfeldmesser der AEG (Berlin) zur Verfügung. Das Meßprinzip ist von H. Winterhoff⁴⁹⁾ beschrieben. Die gemessene Kernresonanzfrequenz ν einer Protonensonde ist der Magnetfeldstärke H direkt proportional:

$$H = 2,34874 \cdot 10^{-4} \cdot \nu$$

Zur Frequenzmessung stand ein Frequenzmesser FD1 mit Überlagerungsteil FDM1 der Fa. Schomandl (München) zur Verfügung.

f. Messung des g-Faktors

In der Resonanzbedingung.

$$h \cdot \nu = g \cdot \mu_B \cdot H$$

h = Planck'sches Wirkungsquantum,

ν = Mikrowellenfrequenz,

μ_B = Bohr'sches Magneton,

H = Magnetfeldstärke,

tritt der Aufspaltungsfaktor g als spezifische Konstante auf. Der absolute Wert dieser Konstanten ist von der Wechselwirkung des spinentkoppelten Elektrons mit seiner Umgebung abhängig.

Spinenkoppelte Elektronen der äußersten Hülle haben einen g-Faktor, der nur wenig verschieden ist von dem g-Faktor des freien Elektrons, $g = 2,0023$. Für das Radikal DPPH in Benzol wurde verschiedentlich $g = 2,0036$ bestimmt, so daß dieser Wert als Standard benutzt werden kann. Um den apparativen Aufwand einer Mikrowellenfrequenzmessung zu umgehen, ist die Bestimmung eines unbekanntes g-Faktors mit Hilfe einer Relativmessung durchgeführt worden.

$$g_x = 2,0036 \frac{H_{\text{DPPH}}}{H_x}$$

Zur Bestimmung eines unbekanntes g-Faktors wurde jeweils die Magnetfeldstärke an der Resonanzstelle des Rubins und des untersuchten Signals gemessen;

$$g_x = g_{\text{Rubin}} \frac{H_{\text{Rubin}}}{H_x}$$

Der Aufspaltungsfaktor des Rubins seinerseits wurde mit einem DPPH-Einkristall geeicht ($g_R = 2,1161$).

H. Kondensation von Alkalimetalldampf mit Wasser und Alkoholen

Die Reaktion von kondensierten Lösungsmitteln mit Alkalimetalldämpfen wurde in der abgebildeten Apparatur durchgeführt (Abb. 3 - Seite 20). In A befindet sich das Lösungsmittel. Die Verdampfung wird durch Kühlung des Kolbens reguliert. In B verdampfendes Natrium oder Kalium wird mit dem Trägergasstrom (hochgereinigter Stickstoff) in den Reaktionsraum C transportiert. Der Kühlfinger D ist mit flüssigem Stickstoff gefüllt. Die gesamte Apparatur ist an eine Vakuumeleitung angeschlossen, die einen Unterdruck von 10^{-1} Torr aufrecht erhält. Die am Kühlfinger aufgewachsenen Kondensations-schichten werden nach dem Belüften der Apparatur unter flüssigem Stickstoff abgekratzt. Sie werden zur ESR-spektroskopischen Untersuchung in einem Quarzröhrchen (3 mm \varnothing innen) unter Vakuum eingeschmolzen.

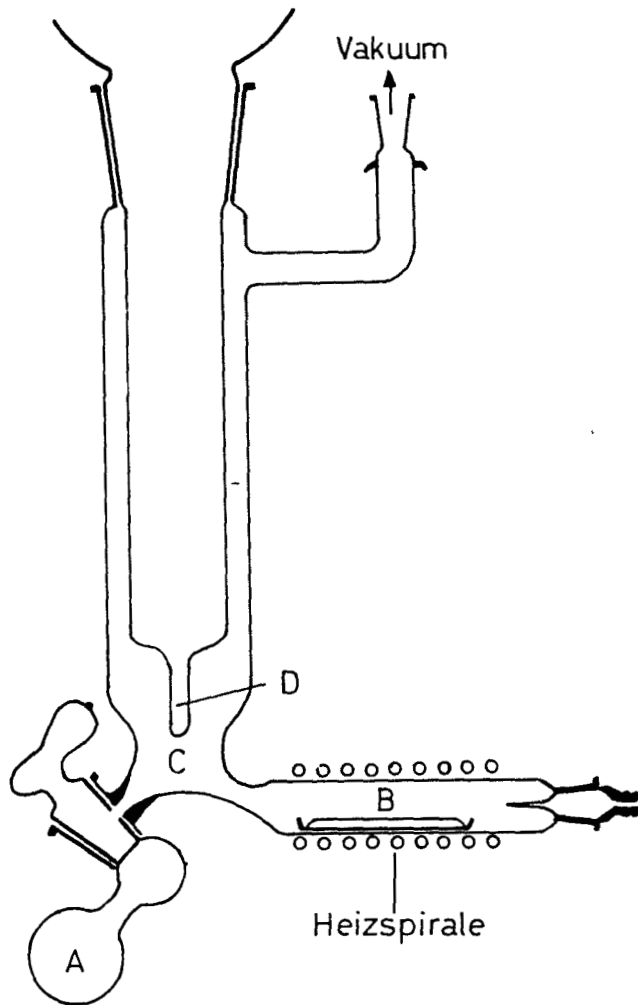


Abb. 3 Apparatur zur Präparation von Alkalimetall-
Lösungsmittel-Kondensaten bei 77°K.

V. Ergebnisse

1. Optische Messungen

A. Verhalten der reinen Lösungsmittel bei der Bestrahlung mit Co-60-Gammastrahlen bei 77°K.

Eingefrorenes Wasser und Deuteriumoxyd zeigen bis zu einer Dosis von $2 \cdot 10^{20}$ eV/ml keine Verfärbung im sichtbaren Spektralbereich.

Methanol, Aethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und s-Butanol werden durch Bestrahlung mit γ -Strahlen blau bis blauviolett verfärbt und zeigen Absorptionsmaxima zwischen $540 \text{ m}\mu$ und $590 \text{ m}\mu$ ⁵¹⁾. Die mit gleicher Dosisleistung erreichbare Farbintensität nimmt mit zunehmender Kettenlänge und Verzweigung der aliphatischen Alkohole ab. Mit einer Dosis von $2 \cdot 10^{19}$ eV/ml bestrahlte Amylalkohole und t-Butanol sind schwach grau bis graublau verfärbt (Abb. 4).

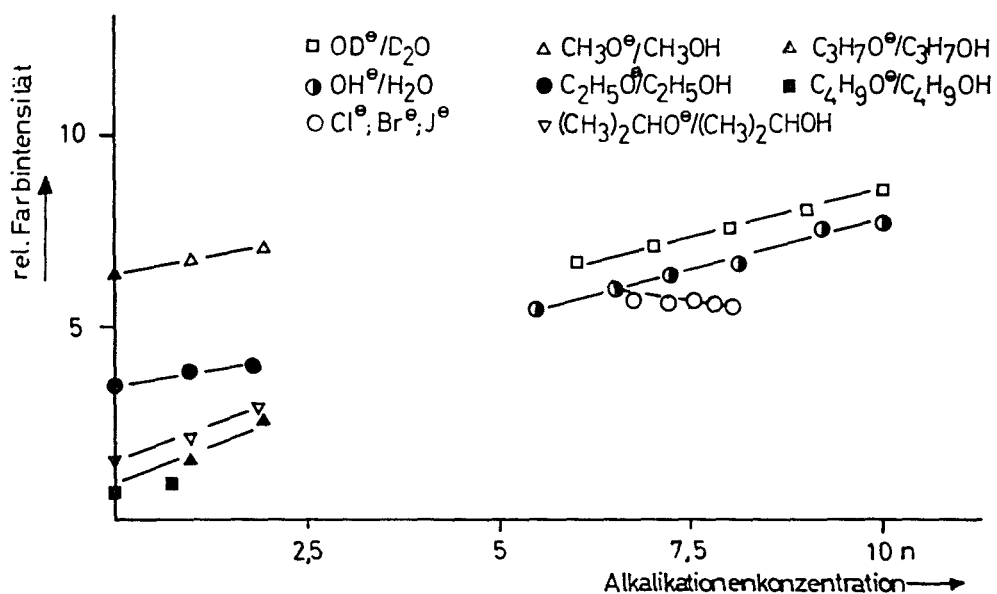


Abb. 4 Änderung der relativen Farbintensität bei 77°K γ -bestrahlter Gläser mit der Alkalikationenkonzentration. ooo Zusatz von NaCl; NaBr; NaJ zu 6 n NaOH/KOH, sodaß die angegebene Gesamtkonzentration an Alkalikationen resultiert. (Die Meßpunkte stellen das Steigungsmaß der linearen Dosiseffekturven dar. - Dosisbereich $5 \cdot 10^{17}$ - 10^{19} eV/ml).

B. Verhalten von alkalischen Lösungen bei der Bestrahlung mit Co-60-Gammastrahlen bei 77°K¹²⁾.

Glasig erstarrte wässrige 5-10 normale Lösungen der Alkalihydroxyde des Natriums, Kaliums, Rubidiums und Cäsiums sind nach der γ -Bestrahlung mit einer Dosis von $3,7 \cdot 10^{17}$ eV/ml blau verfärbt. Das Absorptionsspektrum in Abb.5 zeigt eine breite symmetrische Bande mit einem Maximum bei 585 m μ .

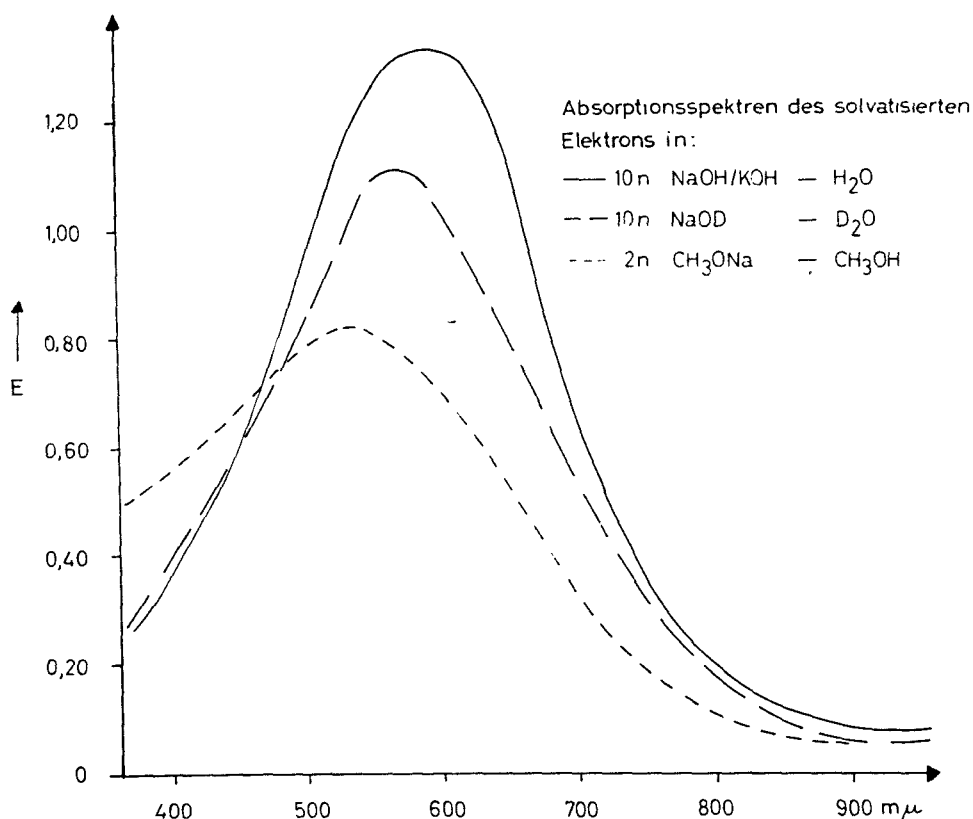


Abb. 5 Absorptionsspektrum des solvatisierten Elektrons in γ -bestrahlten, glasig erstarrten Lösungen bei 77°K. Dosis: $8 \cdot 10^{17}$ eV/ml in H₂O; $6 \cdot 10^{17}$ eV/ml in D₂O; $5 \cdot 10^{17}$ eV/ml in Methanol; (Schichtdicke 0,1 cm).

Die Lage dieses Maximums ist unabhängig vom verwendeten Alkalikation und verschiebt sich auch nicht bei der Konzentrationsänderung des Alkalihydroxyds. Lösungen niedrigerer (ab 0,01 n) und höherer (ab 10 n) Alkalihydroxydkonzentration und Lithiumhydroxydlösungen sind nach der γ -Bestrahlung ebenfalls blau verfärbt, jedoch sind diese Lösungen wegen partieller Rekrystallisation opak und zur optischen Untersuchung nicht geeignet.

Das Absorptionsmaximum von γ -bestrahlten Lösungen des Natriumdeuteroxyds in schwerem Wasser ist um 25 m μ kurzwelliger verschoben und liegt bei 560 m μ (Abb. 5).

Die γ -Bestrahlung von wasserfreien Alkalihydroxyden mit einer Dosis von $5 \cdot 10^{19}$ eV/ml zeigt außer einem schwachen Grauton keine deutliche Verfärbung, wie sie z.B. bei der Bestrahlung von Alkalihalogeniden auftritt⁵⁰⁾.

Der Zusatz von Natriumalkoholaten zu den Alkoholen: Methanol, Äthanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und s-Butanol bewirkt gegenüber den reinen Alkoholen keine nennenswerte Verschiebung der Absorptionsmaxima nach der Bestrahlung mit Co-60-Gammastrahlen bei 77°K. In Tabelle II sind die Absorptionsmaxima der untersuchten Lösungen aufgestellt.

Tabelle II

Absorptionsmaxima solvatisierter Elektronen in Wasser u. Alkoholen

Lösungsmittel	gelöster Stoff	Konzentration mol/l	λ_{\max} m μ
Wasser	LiOH	0,1 - 4	blau
Wasser	NaOH	0,1 - 10	585
Wasser	KOH	0,1 - 10	585
Wasser	RbOH	1,0 - 7	585
Wasser	CsOH	1,0 - 7	585
D ₂ O	NaOD	5,0 - 10	560
Methanol	-	-	540
Methanol	CH ₃ ONa	0,5 - 3	540
Methanol	CH ₃ OK	0,5 - 3	540
Äthanol	-	-	590
Äthanol	C ₂ H ₅ ONa	0,5 - 2	580
n-Propanol	C ₃ H ₇ ONa	1 - 2	560
Isopropanol	-	-	550
Isopropanol	(CH ₃) ₂ CH ₂ ONa	0,5 - 2	545
n-Butanol	-	-	570
n-Butanol	C ₄ H ₉ ONa	0,5 - 2	565
s-Butanol	-	-	550-560
s-Butanol	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ ONa	0,5 - 2	565
t-Butanol	-	-	keine
t-Butanol	(CH ₃) ₃ CONa	0,4 - 2	Färbung

Abb. 4 zeigt, daß mit zunehmender Alkalihydroxyd- und Natriumdeuterooxydkonzentration im leichten und schweren Eis die Farbintensität bei gleicher Bestrahlungsdosis zunimmt (die Dosiswerte sind mit dem Elektronendichtefaktor korrigiert). In Tabelle III ist das Produkt des molaren Extinktionskoeffizienten und der Radikalausbeute pro 100 eV absorbiertes Dosis für 5-10 n Alkalihydroxydgläser wiedergegeben.

Tabelle III

Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten (pro 100 eV absorbiertes Dosis) von der Alkalikonzentration bei 77°K γ -bestrahlter wässriger Lösungen.

Alkalikonzentration	5 n	6 n	7 n	8 n	9 n	10 n
$G_{e_{aq}} \cdot \epsilon_{\lambda_{max}} \cdot 10^4 M^{-1} cm^{-1}$	3,9±0,1	4,0±0,09	4,2±0,1	4,3±0,12	4,3±0,09	3,1±0,13

Die relative Farbintensität nimmt mit steigender Alkoholkonzentration auch bei den Alkoholen zu. Dieser Effekt ist umso größer, je langkettiger oder verzweigter der aliphatische Alkohol ist. Die Intensität der Verfärbung bei gleicher absorbiertes Dosis nimmt bei den Alkoholen mit zunehmender Kettenlänge ab.

Die relative Farbintensität der reinen Alkohole und der alkalischen wässrigen und alkoholischen Lösungen nimmt bei der γ -Bestrahlung im eingefrorenen Zustand linear mit der Dosis zu. Diese Linearität wurde bis zu einer Dosis von $8 \cdot 10^{18}$ eV/ml untersucht. Die optische Transparenz von 1mm starken Gläsern ist bei dieser Dosis kleiner als 0,05 %.

In Abb. 6 (Seite 25) sind die Dosiseffektcurven von 8 n Alkalihydroxydlösung, Methanol und 1 n Natriummethylat bis zu einer Dosis von $5 \cdot 10^{18}$ eV/ml dargestellt.

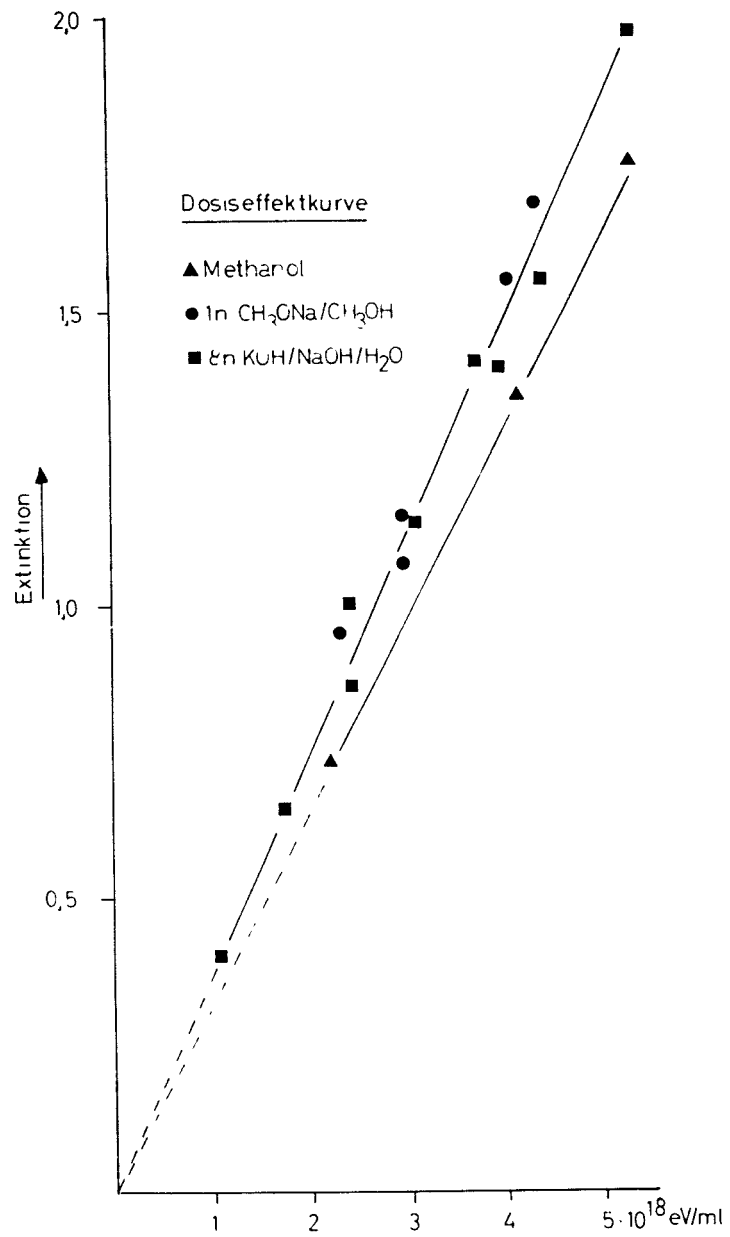


Abb. 6 Dosis-effekt-kurve für Methanol, 1 n Methylat und 8 nKOH/NaOH bei 77°K (Schichtdicke 0,1 cm).

C. Zusatz von Alkalisalzen zu 6 n KOH/NaOH-Gläsern

Der Zusatz von Natriumfluorid, -chlorid, -bromid und -iodid erhöht die effektive Alkalkationenkonzentration und sollte die relative Farbintensität bei gleicher Bestrahlungsdosis in dem gleichen Maße erhöhen, wie Alkalihydroxyde, wenn die Verfärbung als eine Funktion der Kationenkonzentration anzusehen ist. Abb. 4, Seite 21 zeigt jedoch, daß der Zusatz dieser Alkalihalogenide eine geringe Depression der Farbintensität zur Folge hat. Eine Erhöhung der Hydroxylionenkonzentration durch den Zusatz mehrsauriger Basen zu 6 n Alkalihydroxyd konnte wegen der geringen Löslichkeit zwei- und dreisauriger Basen wie $\text{Ca}(\text{OH})_2$; $\text{Ba}(\text{OH})_2$; $\text{La}(\text{OH})_3$ nicht untersucht werden.

D. Zusatz von Natrium-Chloracetat zu 6 n KOH/NaOH-Gläsern

Über einen Konzentrationsbereich von 10^{-5} - 2 molar wurde durch visuellen Vergleich mit Farbstofflösungen standardisierter Farbintensität der Zusatz von Natriumchloracetat zu 6 n KOH/NaOH-Gläsern untersucht. Die Abb. 7 zeigt die Abnahme der

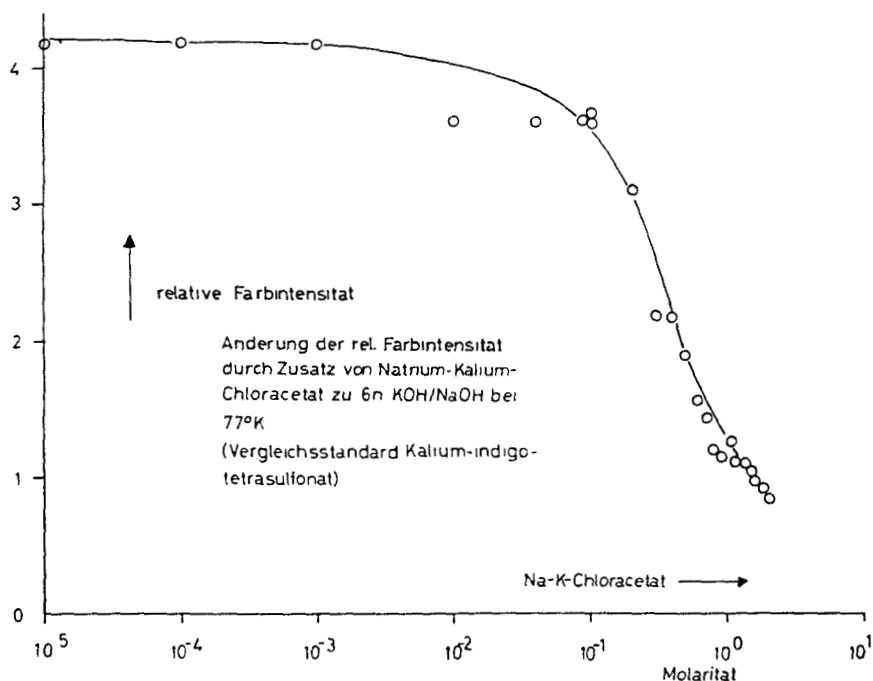


Abb. 7 (Die Meßpunkte wurden der Steigung von linearen Dosiseffekturven entnommen.)

relativen Farbintensität mit zunehmender Chloroessigsäure-Konzentration. Die Bestimmung der relativen Farbintensität bei sehr hohen Chloracetatkonzentrationen ist mit einem zu-

nehmenden Fehler behaftet, weil sich die Farbe in einem Grauton verliert, und die relativ hohen Bestrahlungsdosen eine Bräunung der Schmelzpunktsröhrchen hervorrufen, die als Gefäßmaterial benutzt wurden.

E. Photochemisches und thermisches Verhalten der blauen Gläser

Die glasig erstarrten, durch γ -Bestrahlung blau verfärbten wässrigen Lösungen der Alkalihydroxyde und des Natriumdeuteriooxyds in schwerem Wasser, sowie der reinen und alkalischen Alkohole bleichen am Licht aus. Das grüne Licht der Wellenlänge $595 \text{ m}\mu$ ist nach Jortner und Sharf¹⁴⁾ am wirksamsten. In Abb. 8 ist die Abnahme der Extinktion als Funktion der Belichtungszeit aufgetragen.

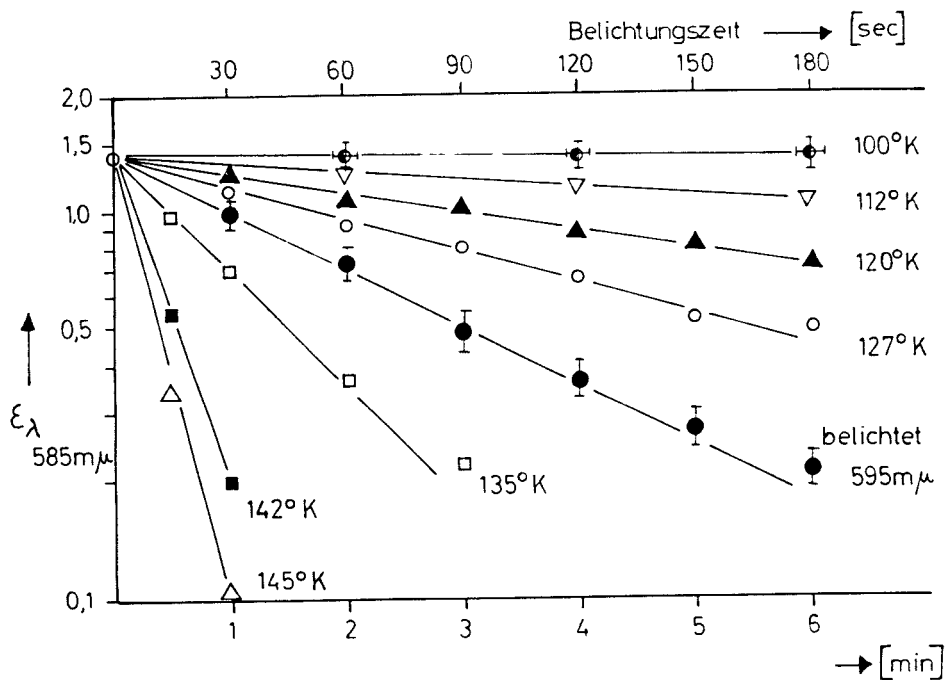


Abb. 8 Photochemisches und thermisches Verhalten der Absorptionsbande ($\lambda_{\text{max}} = 585 \text{ m}\mu$).
 Untere Zeitskala Temperaturversuche,
 obere Zeitskala Belichtungsversuche, bei 77°K .

Bei Erhöhung der Temperatur über 100°K nimmt die Extinktion ebenfalls ab. Unterhalb dieser Temperatur konnte eine Veränderung der Proben nach wochenlanger Lagerung in flüssigem Stickstoff und flüssiger Luft nicht beobachtet werden.

In Abb. 8 ist der zeitliche Verlauf des Ausbleichens der blauen Farbe bei den Temperaturen 112° ; 120° ; 127° ; 135° ; 142° und 145°K dargestellt. Die Kurven zeigen, daß das thermische und photochemische Ausbleichen der blauen Farbe einem Gesetz I. Ordnung folgt. Die Aktivierungsenergie, berechnet aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit, beträgt für das thermische Ausbleichen $3,2 \pm 0,4 \text{ Kcal}$.

In Abb. 9 ist die zeitliche Änderung der Extinktion als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Werte der Kurve I sind von Alger et al.⁵¹⁾ übernommen und zeigen das thermische Verhalten der sog. Farbzentren in bestrahlten Methanol- und Äthanolgläsern. Es wird deutlich, daß die thermische Stabilität der absorbierenden Spezies in wässrigen Alkaligläsern größer ist, als in alkoholischen Gläsern.

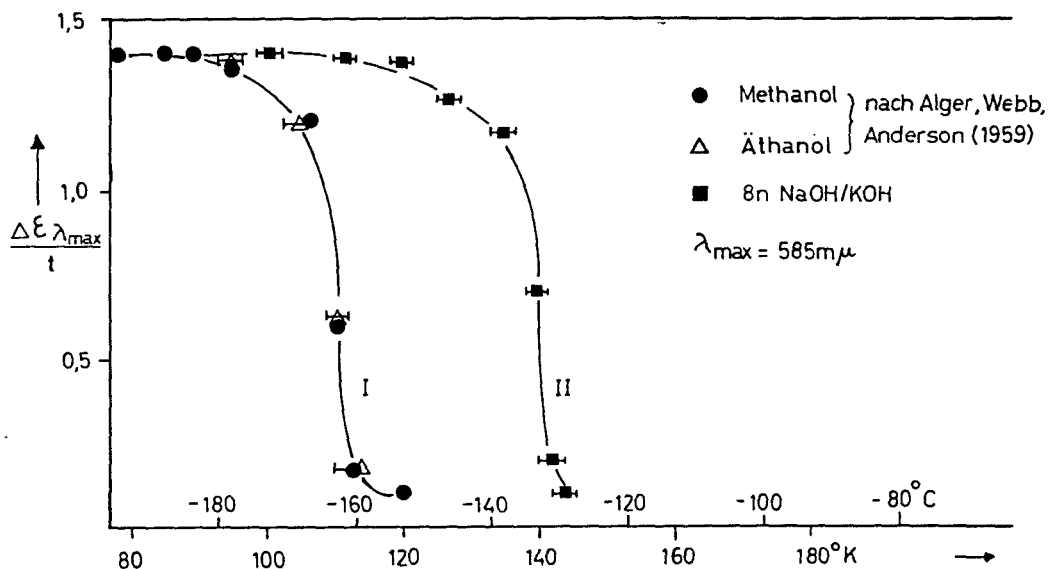


Abb. 9 Zeitliche Änderung der Extinktion (pro Minute) in Abhängigkeit von der Temperatur von bei 77°K γ -bestrahlten, glasig erstarrten Lösungen. Dosis II = $1 \cdot 10^{18} \text{ eV/ml}$.

F. Photochemisches Verhalten alkalischer Naphthoesäure-Gläser

Eine Lösung von naphthoesaurem Natrium in 8 n KOH/NaOH-Lösung wurde nach der Bestrahlung mit Co-60-Gammastrahlen auf ihr photochemisches Verhalten untersucht. Das γ -bestrahlte Glas ist blau und zeigt drei Absorptionsmaxima bei 585 $\text{m}\mu$,

463 m μ und 385 m μ . Durch Belichtung dieses Glases mit gefiltertem Licht einer 100 Watt-Glühbirne (593 m μ) wird das Absorptionsmaximum bei 585 m μ ausgebleicht, während das Absorptionsmaximum bei 385 m μ relativ an Intensität zunimmt. Abb.10 zeigt die Veränderung des Absorptionsspektrums. Lösungen höherer Naphthoesäurekonzentration (10^{-1} m) sind nach der Bestrahlung grün gefärbt. Das Absorptionsspektrum dieser Gläser entspricht dem Spektrum b in Abb. 10.

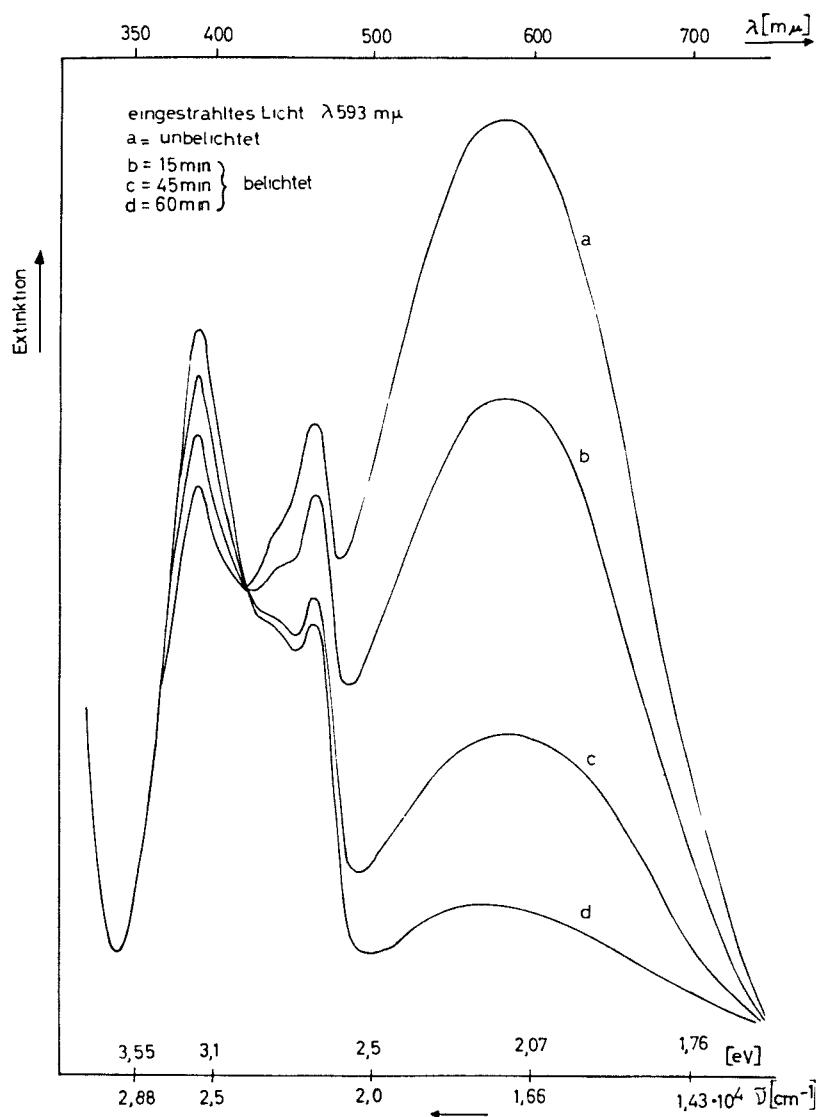


Abb. 10 Belichtung von bei 77 $^{\circ}$ K γ -bestrahlter 8 n Alkalilauge unter Zusatz von 10^{-2} m β -Naphthoesäure mit gefiltertem Licht einer 100 Watt-Glühbirne. (Filter: JL 593) Bestrahlungsdosis: $2,5 \cdot 10^{18}$ eV/ml.

2. ESR-Spektren

A. Beschreibung der ESR-Spektren alkalischer Gläser

a. Konzentrationsbereich 0 - 0,01 n KOH/NaOH

In γ -bestrahltem neutralem bis schwach alkalischem Eis bei 77°K beobachtet man ein asymmetrisches Dublettsignal mit einer Aufspaltung von 40 Gauss und einem Aufspaltungsfaktor $g = 2,001$. Außerdem treten noch einige schwache unaufgelöste breite Resonanzsignale bei niedrigerer Magnetfeldstärke auf.

Eingefrorenes schweres Wasser zeigt nach der γ -Bestrahlung an der Resonanzstelle des Dubletts ein asymmetrisches Triplett mit einer Aufspaltung von 6 Gauss und $g = 2,001$. Diese Signale sind den im neutralen Wasser und Deuteriumoxyd bei 77°K stabilisierten OH- bzw. OD-Radikalen zugeordnet worden (Abb. 11³⁹⁻⁴²).

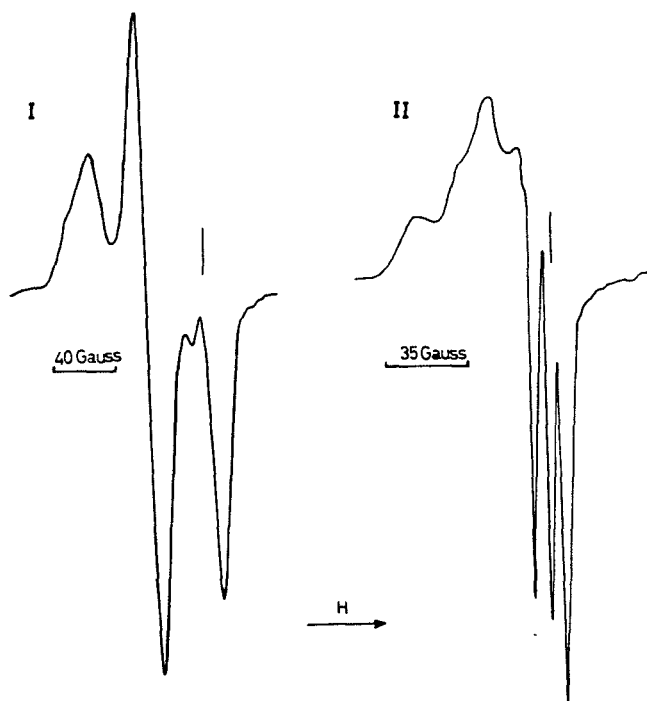


Abb. 11 ESR-Spektren von γ -bestrahltem Eis bei 77°K .
I = H_2O - II = D_2O (Dosis: $2 \cdot 10^{18}$ eV/ml)

b. Konzentrationsbereich 0,01 - 2 n KOH/NaOH¹²⁾⁵²⁾⁵³⁾

Die ESR-Spektren γ -bestrahlter, blau verfärbter alkalischer Lösungen in dem Konzentrationsbereich 0,01 - 2 n sind Überlagerungen von mehreren Radikalsignalen. Die Spektren ändern sich sowohl mit der Alkalihydroxydkonzentration als auch durch kurzzeitiges Erwärmen der Proben auf 100-110^oK. Im wesentlichen scheinen die Spektren jedoch durch Überlagerung von drei paramagnetisch aktiven Radikalspezies entstanden zu sein.

Bei niedriger Magnetfeldstärke bildet sich mit zunehmender Alkalihydroxydkonzentration und auch beeinflusst durch das kurzzeitige Tempern der Proben auf 100-110^oK ein neues ca. 40 Gauss breites Singlett B aus, mit einem Aufspaltungsfaktor $g = 2,02 \pm 0,015$, während gleichzeitig die asymmetrische Dublettstruktur des OH-Radikals verschwindet. An die Resonanzstelle dieses Signals tritt mit zunehmender Alkalihydroxydkonzentration ein zuerst durch Überlagerung noch unsymmetrisches neues schmales Singlett A mit einer Linienbreite von 14 ± 2 Gauss und $g = 2,0014 \pm 0,0003$ (Abb. 12 I und II).

Die Änderung der ESR-Signale beim Übergang vom neutralen zum alkalischen Eis wird am untersuchten Beispiel des Natriumdeuteriooxyds in schwerem Wasser besonders augenfällig. Neben dem ESR-Triplett des OD-Radikals entsteht an der gleichen Resonanzstelle des Magnetfeldes wie beim alkalischen Eis ein schmales Singlett A (Linienbreite 11 ± 1 Gauss) mit zunehmender Natriumdeuteriooxydkonzentration. Gleichzeitig bildet sich das breite Singlett B bei niedriger Magnetfeldstärke aus. Die ESR-Spektren von γ -bestrahlter 2 n Alkalilauge in Wasser und von 2 n Natriumdeuteriooxyd in schwerem Wasser bei 77^oK unterscheiden sich nur in der Linienbreite von einander und sind charakterisiert durch die zwei Singlettsignale A und B (Abb. 12 III und IV).

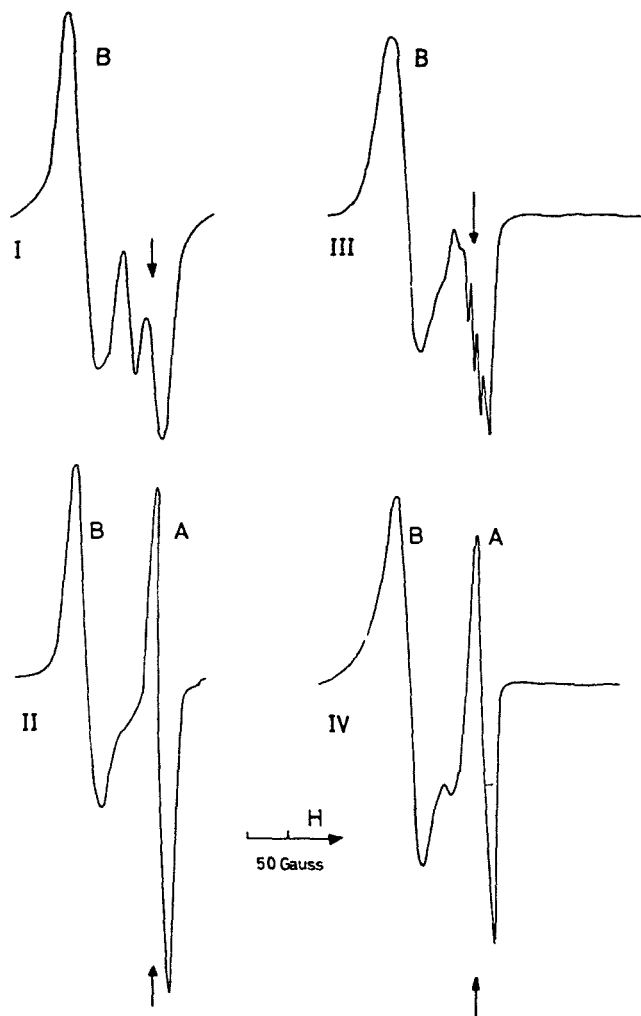


Abb. 12 ESR-Spektren von bei 77°K γ -bestrahltem Eis.

I = 0,1 n NaOH/KOH - H_2O

II = 1,0 n NaOH/KOH - H_2O

III = 0,1 n NaOD - D_2O

IV = 1,0 n NaOD - D_2O (Dosis: $1,5 \cdot 10^{18}$ eV/ml)

c. Konzentrationsbereich 2 - 4,5 n KOH/NaOH¹²⁾⁵²⁾⁵³⁾⁵⁴⁾

In diesem Konzentrationsbereich gelingt es nur selten, Proben glasiger Struktur herzustellen. Die Amplitudenhöhen der Signale A und B sind bei diesen polykristallin erstarrten und γ -bestrahlten Lösungen von gleicher Größenordnung. Die quantitativen Messungen haben gezeigt, daß sich das Gesamtmoment der Spinkonzentration etwa zu gleichen Teilen aus den statischen Momenten der Resonanzsignale A und B zusammensetzt (Abb. 12 II und IV).

d. Konzentrationsbereich 4,5 - 10 n KOH/NaOH⁵²⁾⁵⁵⁾⁵⁶⁾

Glasig erstarrte, entgaste Lösungen von 4,5 - 10 n Alkalihydroxyd in Wasser und Natriumdeuterooxyd in schwerem Wasser zeigen nur die beiden Resonanzsignale A und B (Abb. 13).

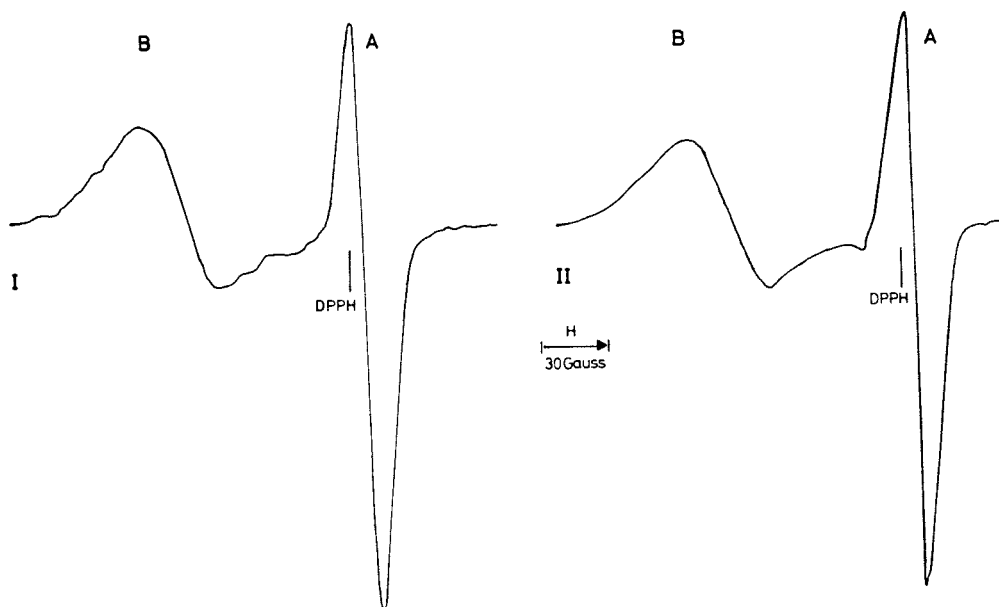


Abb. 13 ESR-Spektren von bei 77°K γ -bestrahltem Eis.

I = 8 n KOH/NaOH - II = 8 n NaOD / D₂O
(Dosis: $2 \cdot 10^{18}$ eV/ml)

Im Gegensatz zum Signal B neigt das Singlett A sehr stark zur Übersättigung, d.h. die lineare Proportionalität von Spinkonzentration und Mikrowellenenergie ist bei hoher Mikrowellenenergie wegen der Übersättigung des angeregten Zeeman-Niveaus nicht erfüllt und führt zu einer Verzerrung und Linienverbreiterung des ESR-Signals. Abb. 14 (Seite 34) gibt das Sättigungsverhalten des Singletts A in γ -bestrahlten 6 und 8 n KOH/NaOH-Gläsern wieder und zeigt, daß erst unterhalb einer Mikrowellenenergie von 0,35 mW, entsprechend einer Dämpfung auf 20 dB, Sättigung des Signals A ausgeschlossen werden kann. Die Prüfung des Sättigungsverhaltens von DPPH-Lösungen in Benzol und von Rubin, dem sekundären Eichstandard, sowie die Untersuchung des Singletts B haben gezeigt, daß bei ihnen Mikrowellensättigung nicht vorliegt. Bei Alkalihydroxydkonzentrationen > 10 n tritt teilweise Rekrystallisation und eine Abnahme der Signalintensität des Singletts A auf.

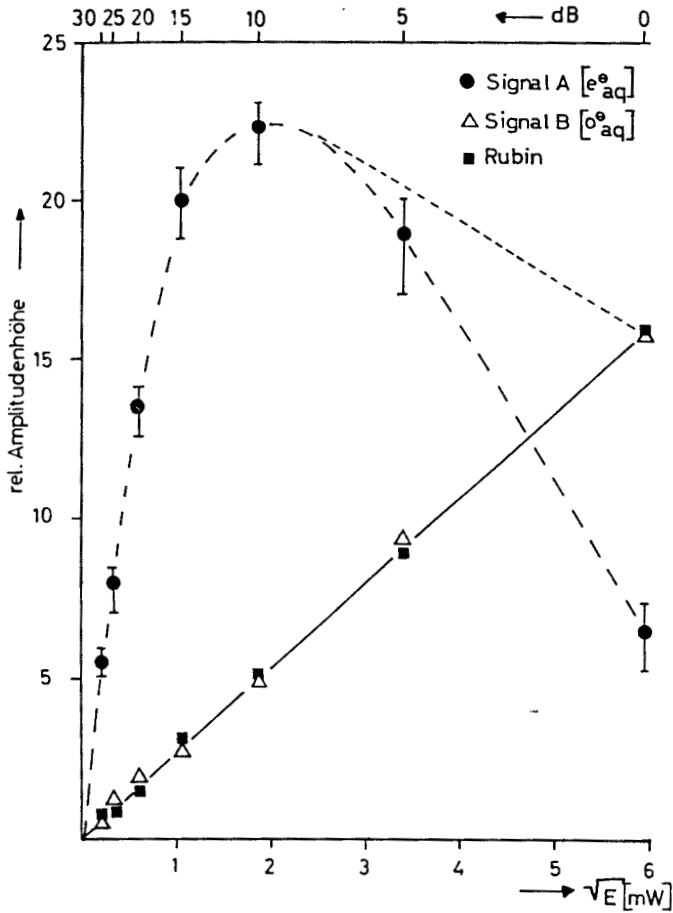


Abb. 14 Mikrowellensättigung.

Eine Veränderung der Linienbreite und eine signifikante Verschiebung des Aufspaltungsfaktors der Signale A und B konnte in Abhängigkeit von den verwendeten Alkalikationen nicht festgestellt werden.

Wasserfreie, reine Alkalihydroxyde zeigen erst nach der γ -Bestrahlung mit einer zehnfach höheren Dosis ($5 \cdot 10^{19}$ eV/ml) als wässrige Alkaligläser ein breites unsymmetrisches Resonanzsignal mit $g = 2,01$.

B. Bestimmung der Dosiseffektivität mit Tritium-Wasser als interner Strahlenquelle.

Eingefrorene alkalische (7,5 n) Lösungen von Tritiumwasser verfärben sich durch die beim Zerfall des Tritiums auftretende weiche β -Strahlung (18 keV) langsam blau. Das ESR-Spektrum unterscheidet sich nicht von den durch γ -Bestrahlung verfärb-

ten alkalischen Lösungen des leichten und schweren Wassers (Abb. 13). Da die Strahlenquelle über den Zeitraum der Untersuchung als konstant angesehen werden kann, wurde die abgeschmolzene Probe zur Bestimmung der relativen Dosiseffektivität der Spinkonzentration benutzt. In Abständen von jeweils einer Stunde wurde das ESR-Spektrum unter den gleichen äußeren Bedingungen (konstanter Temperatur, Abstimmung des ESR-Spektrometers und Fixierung der Probe im Hohlraumresonator) registriert und die Spinkonzentration mit der des Rubinkristalls verglichen.

Es zeigt sich, daß in dem untersuchten Dosisbereich von $4,5 \cdot 10^{18}$ - $2 \cdot 10^{19}$ eV/ml eine lineare Beziehung zwischen Spinkonzentration und absorbiertener Energie besteht. Da die genaue Dosis und LET-Beziehung zwischen Co-60-Gamma- und T- β -Strahlung nicht bekannt waren (ca. $4,5 \cdot 10^{18}$ eV/ml.h), gibt Abb. 15 nur das relative Verhältnis der Gesamtspinausbeute sowie die Ausbeuten der Resonanzsignale A und B als Funktion der Bestrahlungszeit wieder.

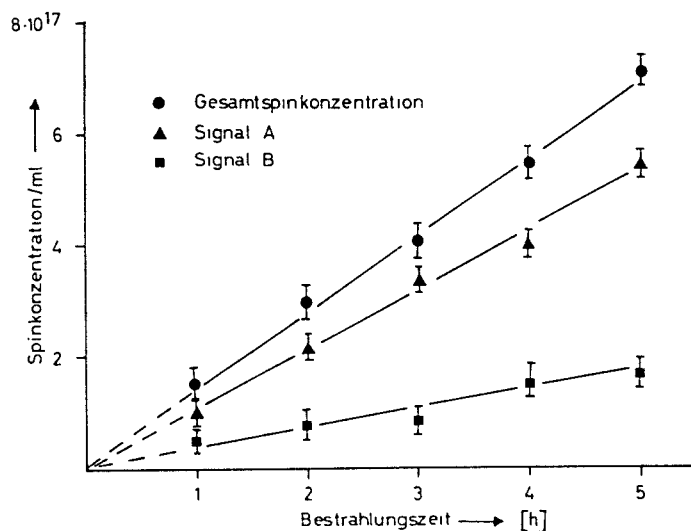


Abb. 15 Dosiseffektkurve von 7 n KOH/NaOH in Tritium-Wasser (4,95 Ci/ml) bei 77°K.

C. Quantitative Bestimmung der Spinkonzentration.

Zur quantitativen Bestimmung der Radikalkonzentration wurden Proben gleicher Alkalikonzentrationen mit verschiedenen Dosen bestrahlt. Die bei einer Abschwächung von 20 dB registrierten

ESR-Spektren wurden mit dem Resonanzsignal des Rubins verglichen. Der Anteil der Resonanzsignale A und B an der Gesamtspinkonzentration wurde durch Vergleich der unabhängigen Einzelmomente mit dem Moment des Rubinsignals ermittelt.

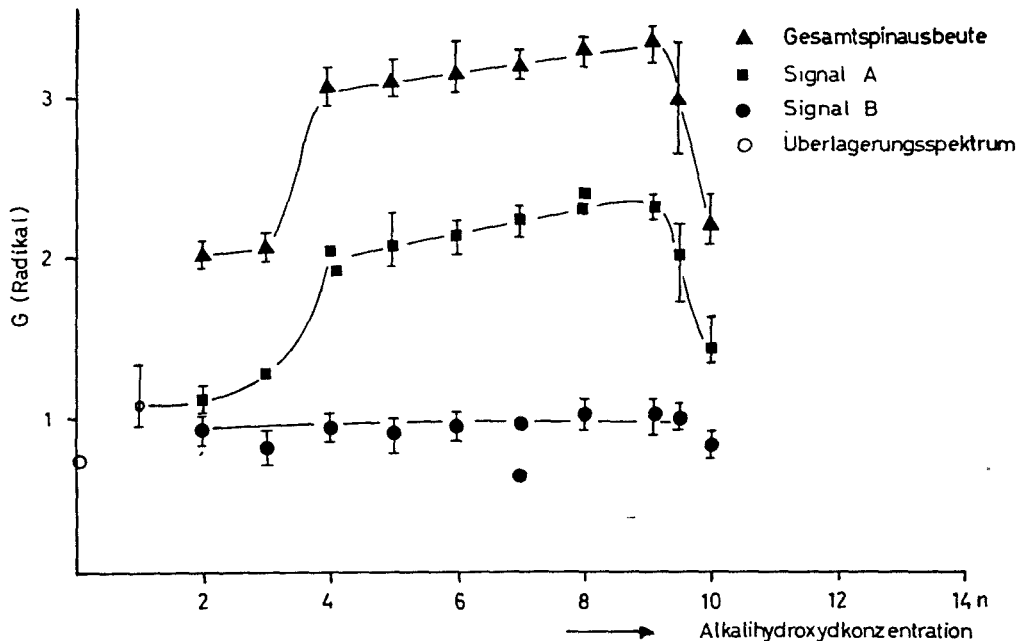


Abb. 16 Radikalausbeute in Abhängigkeit von der Alkalihydroxydkonzentration.

Die Meßpunkte stellen Mittelwerte im linearen Dosis-effektbereich dar ($5 \cdot 10^{17}$ - $5 \cdot 10^{18}$ eV/ml).

In Abb. 16 ist in Abhängigkeit von der Alkalihydroxydkonzentration die Radikalausbeute bei 77°K γ -bestrahlter alkalischer Lösungen aufgetragen. Der Kurvenverlauf ergibt für die Gesamtausbeute der in der Matrix des Wassers und der wässrigen Lösungen stabilisierten Radikale (G_R) einen über zwei Stufen ansteigende G-Werte, die oberhalb einer Hydroxydkonzentration von 9 - 9,5 n wieder absinken.

Ausgehend von $G_R = 0,7 \pm 0,04$ im neutralen Eis, steigt der G-Wert zunächst auf $G_R = 2,05 \pm 0,1$ in 2 - 3 n Alkalihydroxydlösungen. Im Konzentrationsbereich 4 - 9 normaler Lösungen beobachtet man nach einem sprunghaften Anstieg des G-Wertes um 50 - 55 % eine lineare Zunahme der Gesamtspinausbeute von $G_R = 3,0 - 3,35$. Dieser sprunghafte Anstieg resultiert aus dem Anwachsen des Resonanzsignals A um 90 - 100 % von $G_A = 1,05$ auf

$G_A = 2,0$ und fällt in den Konzentrationsbereich, in der alkalische Lösungen leicht glasig erstarren. Oberhalb einer Hydroxydkonzentration von ca. 10 n sinkt die Radikalausbeute auf $G_R = 2,0 \pm 0,15$.

Es ist bemerkenswert, daß lediglich das Resonanzsignal A einen konzentrationsabhängigen Verlauf der Radikalausbeute zeigt, während das Singlett B in dem untersuchten Bereich ein unabhängiges $G_B = 0,95 \pm 0,1$ aufweist.

D. Photochemisches und thermisches Verhalten der ESR-Signale A und B⁵⁶⁾.

Es wurde beobachtet, daß beim Belichten der γ -bestrahlten alkalischen Gläser in dem Maße, in dem die blaue Farbe abnimmt, auch die Amplitudenhöhe des Singletts A reduziert wird (Abb.17).

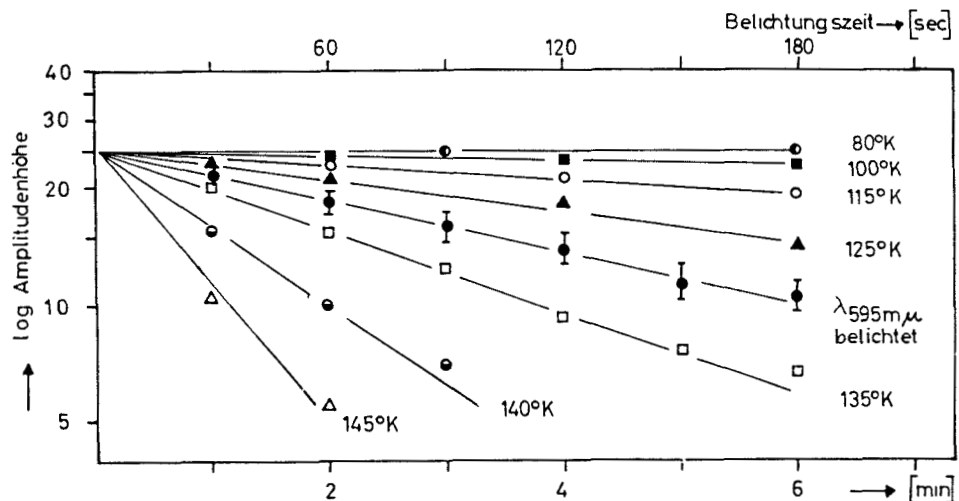


Abb. 17 Photochemisches und thermisches Verhalten des ESR-Signals A. - Untere Zeitskala Temperaturversuche, obere Zeitskala Belichtungsversuche, bei 77°K .

Das Singlett B wird nur unwesentlich kleiner. Eine ausbelichtete Probe zeigt in dem Resonanzbereich des Singletts A ein schwaches asymmetrisches Signal, das nicht näher untersucht wurde.

Das thermische Verhalten ist dadurch charakterisiert, daß das Singlett A bei $120 - 130^\circ\text{K}$ rasch verschwindet, während das Singlett B erst bei 150°K merklich reduziert wird (Abb. 18).

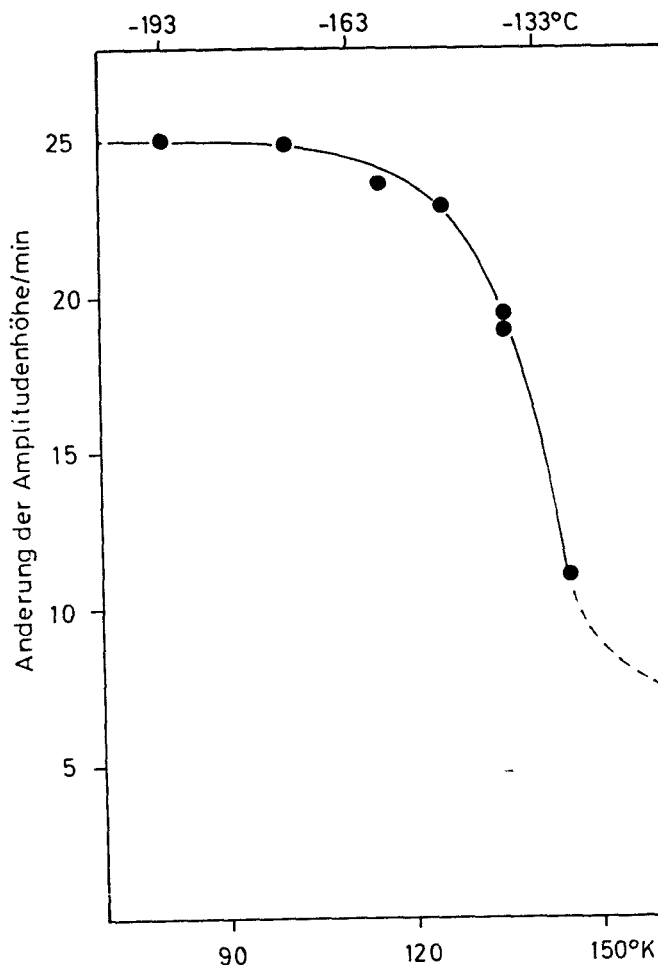


Abb. 18 Zeitliche Änderung des ESR-Signals A (pro min) in Abhängigkeit von der Temperatur.

Aus den optischen Untersuchungen war bekannt, daß Chloracetat als "Schutzstoff" gegen die Blauverfärbung von alkalischen Gläsern anzusehen ist. Deshalb wurde das photochemische Verhalten von γ -bestrahlten, alkalischen, 10^{-2} molaren Chloracetatlösungen bei 77°K untersucht. Das ESR-Spektrum der γ -bestrahlten 6 n Alkaligläser unterscheidet sich vor dem Ausbleichen der blauen Farbe nicht von der bekannten doppelten Singlettstruktur⁵⁶⁾. Durch Belichtung mit dem Licht einer 100 Watt-Glühbirne und auch mit gefiltertem Licht der Wellenlänge $593 \text{ m}\mu$ wird das Resonanzsignal A in ein linienreiches Spektrum umgewandelt, das im wesentlichen aus einem asymmetrischen Triplett mit einer Aufspaltung von 14 Gauss besteht. Das Singlett B bleibt bei dieser photochemischen Umwandlung unbeeinflusst (Abb. 19).

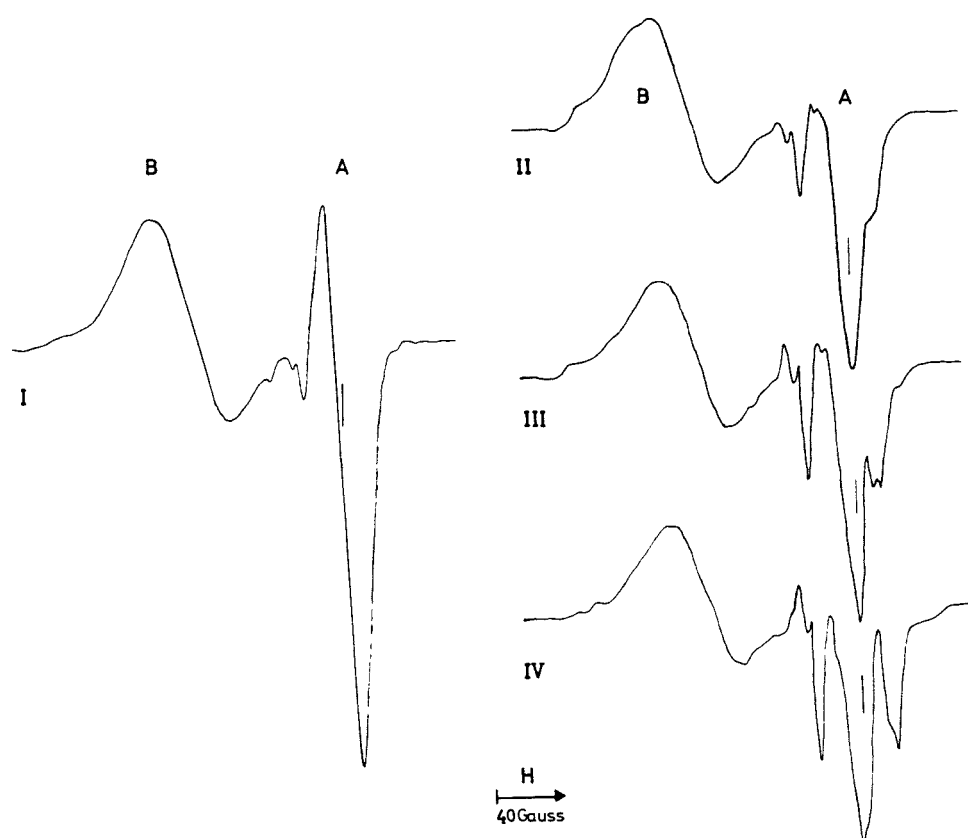


Abb. 19 Belichtung von γ -bestrahltem Eis bei 77°K 6 n KOH/NaOH + 10^{-2} m Chloressigsäure. I vor, II und III während, IV nach dem Belichten mit einer 100 Watt-Glühbirne. (Dosis: $1,3 \cdot 10^{18}$ eV/ml)

3. Kondensation von Alkalimetалldampf mit Wasser und Alkoholen

Die Reaktion von Natriumdampf mit Wasser, Methanol, Aethanol und Isopropanol bei 77°K führt zu tiefblauen bis blauvioletten, teilweise glasigen Kondensaten, die sich beim Erwärmen oder Belichten entfärben. Beim Auftauen der Kondensate entstehen unter Wasserstoffentwicklung alkalische Lösungen. Der Paramagnetismus der Metall-Lösungsmittel-Kondensate wurde mit Hilfe der ESR-Spektroskopie untersucht.

A. Wasser

Das blaue opake Kondensat aus Natrium und Wasser zeigt bei 77°K ein ESR-Spektrum, das im wesentlichen aus einem Singlett mit einer Linienbreite von 10 Gauss besteht, dem

eine schwache Hyperfeinstruktur eines Triplets (Aufspaltung 6 Gauss) überlagert ist. Abgesehen von dieser Hyperfeinstruktur unterscheidet sich das ESR-Spektrum von dem γ -bestrahlter Alkalihydroxydgläser nur durch das Fehlen des Singletts B. Der Aufspaltungsfaktor $g = 2,0012$ des neuen Singletts ist gegenüber dem Signal A von γ -bestrahlter Alkalilauge gering verschoben (Abb. 20). Bennett et al.⁵⁷⁾ haben diese Versuche bereits beschrieben.

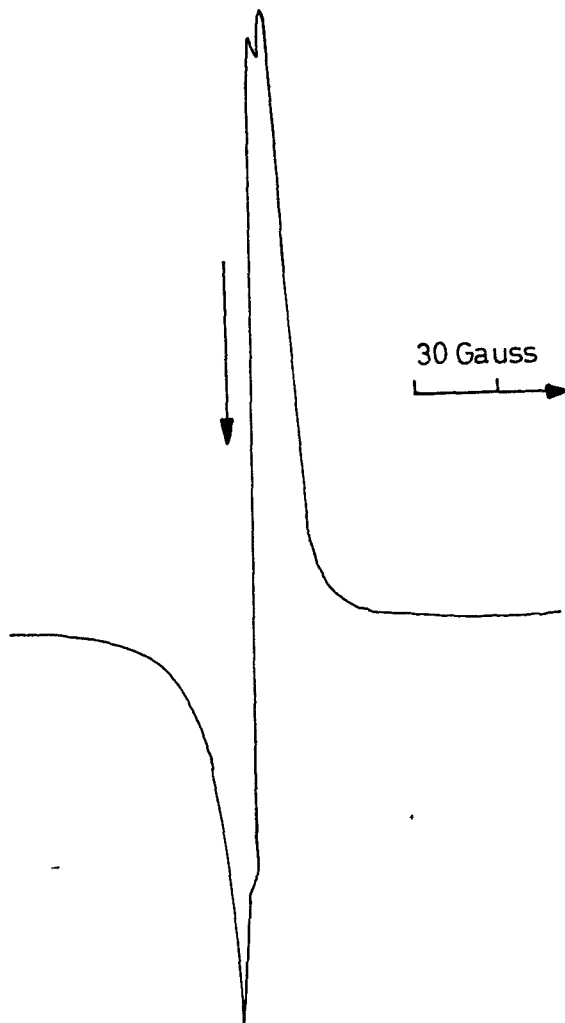


Abb. 20 Natrium-Wasserkondensat bei 77°K.

B. Methanol

Das blauviolette, glasige Kondensat aus Natrium und Methanol zeigt bei 77°K im ESR-Spektrum ein Triplett, das ähnlich dem γ -bestrahlten Methanols⁵¹⁾ von einem weiteren Signal überlagert ist (Abb. 21 A, Seite 41). Eines dieser beiden Radikalspezies steht im Zusammenhang mit der blauen Farbe. Die Abb. 21 B zeigt das ESR-Spektrum des mit weißem Licht ausgebleichten Kondensats. Folgende Unterschiede sind signifikant:

Das Intensitätsverhältnis des Triplettsignals ist von 1:3:1 vor dem Belichten auf 1:2:1 gesunken. Der Aufspaltungsfaktor erhöht sich von $g = 2,0011$ auf $g = 2,0019$. Außerdem wurde beobachtet, daß die zentrale Linie des Triplets vor dem Belichten um ca. 1,2 Gauss aus dem Zentrum des Spektrums verschoben ist, und daß die Linienbreite (Spitze-Spitze) von 7 auf 4,75 Gauss abnimmt.

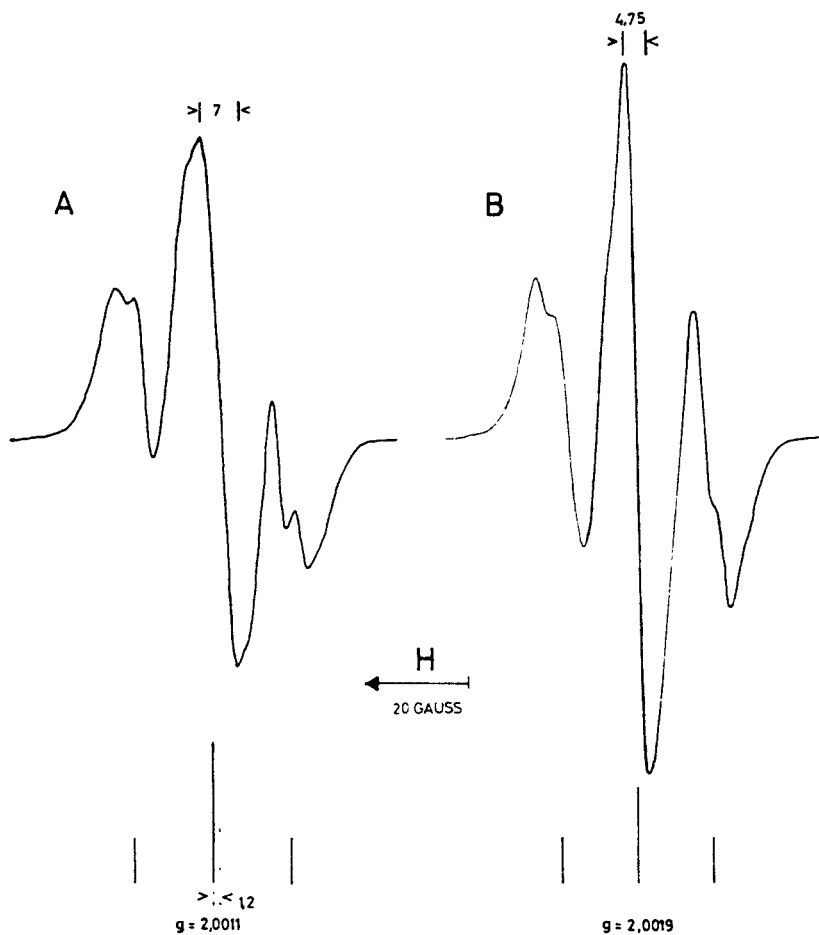


Abb. 21 Natrium-Methanol-Kondensat bei 77°K.
A vor, B nach dem Belichten mit weißem Licht.

Da die Signalstruktur sich nicht verändert hat, kann der Schluß gezogen werden, daß ein dem Triplet zentral überlagertes Resonanzsignal im Zusammenhang mit dem Auftreten der blauen Farbe von Natrium-Methanol-Kondensaten gesehen werden muß.

C. Aethanol

Glasige Kondensate von Natrium und Aethanol sind bei 77°K rotviolett gefärbt. Das ESR-Spektrum ist durch ein Quintett⁵¹⁾ (Aufspaltung 18 Gauss) charakterisiert, dem teilweise Hyperfeinstruktur überlagert ist. Auch hier ist der mittlere Teil des Resonanzsignals von Interesse. Die Linienbreite (Spitze-Spitze) beträgt 10 Gauss und eine Verschiebung der zentralen

Linie um ca. 1,2 Gauss aus dem Zentrum des Signals deutet auf eine Überlagerung hin (Abb. 22 A). Durch das Ausbleichen der Farbe mit weißem Licht verändert sich der Aufspaltungsfaktor von $g = 2,0010$ auf $g = 2,0018$, die Linienbreite sinkt auf 7 Gauss und das Intensitätsverhältnis des Resonanzsignals verändert sich von 1:4:8:4:1 nach 1:4:6:4:1 (Abb. 22 B).

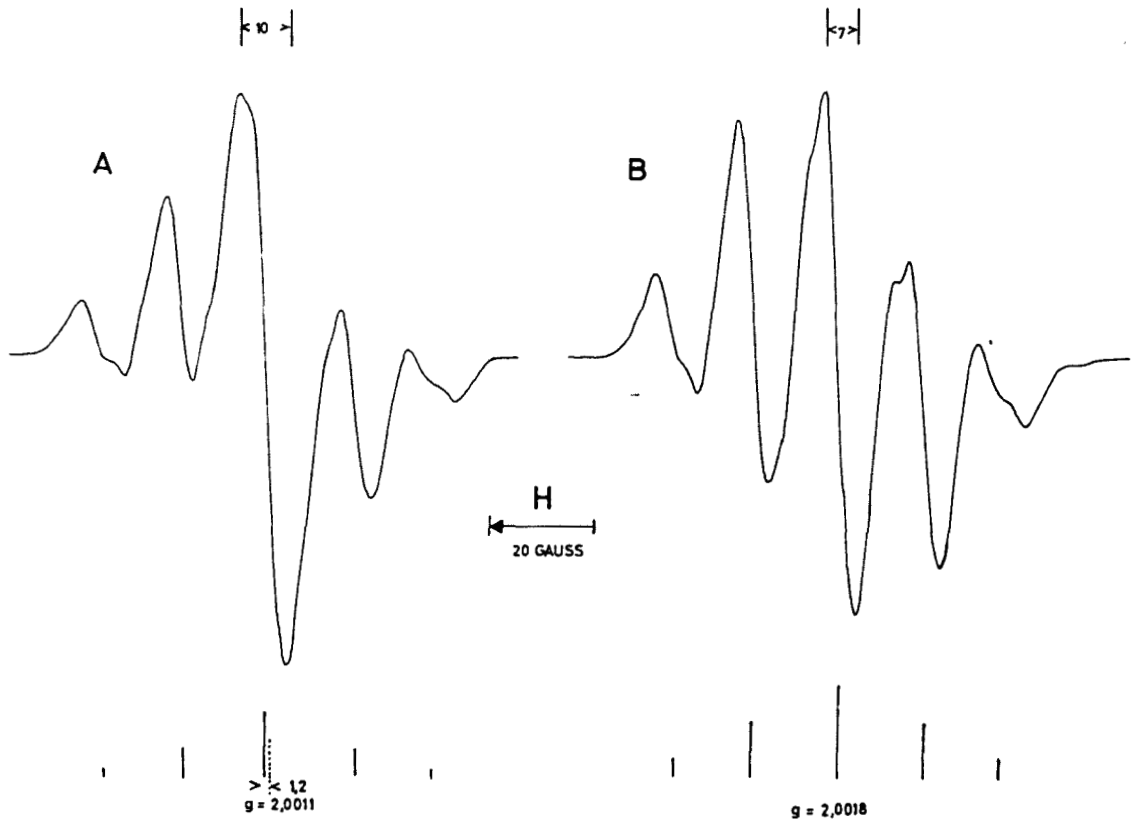


Abb. 22 Natrium-Aethanol-Kondensat bei 77°K .

A vor, B nach dem Belichten mit weißem Licht.

Aus den vorliegenden Beobachtungen ist der Schluß gerechtfertigt, daß die rotviolette Farbe von Natrium-Aethanol-Kondensaten mit dem Auftreten eines ESR-Signals verknüpft ist, das dem nicht näher untersuchten Quintettsignal⁵¹⁾ zentral überlagert ist.

D. Isopropanol

Violette, glasige Kondensate von Natrium und Isopropanol sind, wie γ -bestrahltes Isopropanol⁵¹⁾ bei 77°K , durch ein Septett (Aufspaltung 15 Gauss) im ESR-Spektrum charakterisiert. Beim

Belichten mit weißem Licht verändert sich die zentrale Linie:

Die Linienbreite (Spitze-Spitze) nimmt von 8 auf 6,4 Gauss ab. Der g-Faktor ändert sich wie bei den anderen Alkali-metall-Kondensaten: $g = 2,0011$ vorher, $g = 2,0019$ nach dem Belichten. Die Lage des Zentrums ist ebenfalls um ca. 1,2 Gauss verschoben und das Intensitätsverhältnis geht von 1:3:5:27:5:3:1 in 1:3:5:7:5:3:1 über.

Die Überlagerung des Septett-Signals mit einem ESR-Signal, das gleichzeitig mit dem Ausbleichen der violetten Farbe verschwindet, zeigen die Abb. 23 A und 23 B.

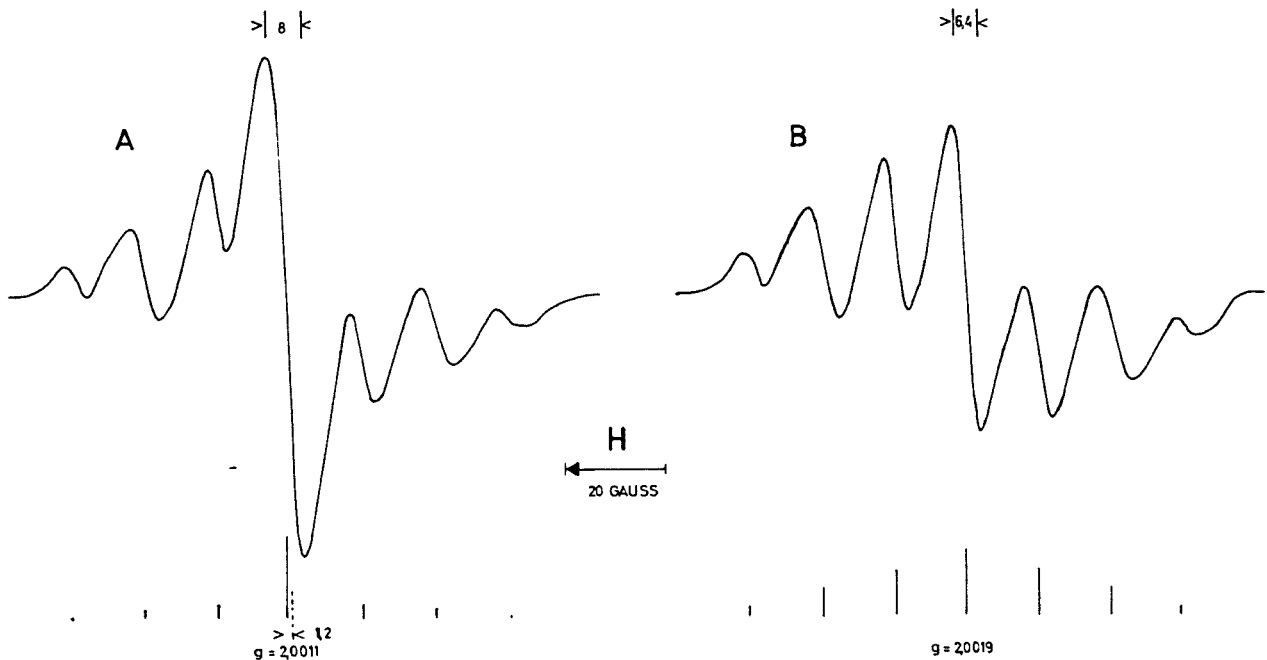


Abb. 23 Natrium-Isopropanol-Kondensat bei 77°K.
A vor, B nach dem Belichten mit weißem Licht.

VI. Diskussion

Das Auftreten der breiten Absorptionsbande im sichtbaren Spektralbereich ($\lambda_{\max} = 585 \text{ m}\mu$ - Abb. 5, Seite 22)¹²⁾¹⁴⁾ und das im Zusammenhang mit der blauen Farbe beobachtete Singlettsignal im ESR-Spektrum (Abb. 14, Seite 34) wird von uns als Beweis für das Vorliegen von im alkalischen Eis stabilisierten hydratisierten Elektronen angesehen.

Eine Absorptionsbande im IR-Bereich⁵⁵⁾, wie sie für solvatisierte Elektronen in Alkalimetall-Ammoniak- und teilweise auch -Amin-Lösungen charakteristisch ist⁵⁸⁾⁵⁹⁾, wurde nicht beobachtet.

Hart und Boag¹³⁾ ordneten unabhängig von dieser Beobachtung die durch Pulsradiolyse bei Zimmertemperatur kurzzeitig auftretende Blauverfärbung wässriger Lösungen mit einem Maximum bei $720 \text{ m}\mu$ ebenfalls dem hydratisierten Elektron zu.

Für die Stabilisierung hydratisierter Elektronen im alkalischen Eis ist die Struktur der Elektronenfalle verantwortlich. In welcher Beziehung sie einerseits zum F-Zentrum in Ionenkristallen und andererseits zur Solvathülle gelöster Elektronen in polaren Lösungsmitteln steht, soll diskutiert werden.

1. Elektronenfallen und Absorptionsspektren solvatisierter Elektronen

A. Struktur der Elektronenfalle in Ionenkristallen

Röntgen- und γ -bestrahlte Ionenkristalle der Alkalihalogenide sind durch F-Zentren verfärbt⁵⁰⁾. Die Absorptionsfrequenz (ν_{\max}) dieser F-Zentren ist nach dem Gesetz von Mollwo⁵⁰⁾ eine Funktion des Quadrates der Gitterkonstanten (d).

$$\text{IV} \quad \nu_{\max} d^2 = \text{const} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right]$$

Die im Kristallgitter vorhandenen Anionenfehlstellen stellen Elektronenfallen dar. Die Wellenfunktion eines in einer solchen Anionenfehlstelle eingefangenen Elektrons (F-Zentrum) stellt eine Linearkombination von s-Funktionen der Metallatome dar, die um die Anionenleerstelle im Ionengitter angeordnet sind. Nach dem Bahn-Modell stellt das F-Zentrum ein Valenzelektron dar, das an alle sechs benachbarten Gitteratome gebunden ist⁵⁰⁾.

Die von uns gemachte Beobachtung, daß die in γ -bestrahltem alkalischem Eis stabilisierten Elektronen ein von der Art des Alkalikations unabhängiges Absorptionsmaximum zeigen (Tab. II, Seite 23), steht im Gegensatz zu dem Gesetz von Mollwo⁺). Sie zeigt, daß die hydratisierten Elektronen sich nicht in einer Elektronenfalle aufhalten, die durch Alkalikationen gebildet wird. In reinen, wasserfreien Alkalihydroxyden fehlt andererseits die Möglichkeit Hydrathüllen zu bilden, dementsprechend beobachtet man auch keine Blauverfärbung durch γ -Bestrahlung.

⁺) Damit ist die Polaronenähnlichkeit hydratisierter Elektronen nicht widerlegt; denn es kann eine Anordnung des Wassers diskutiert werden, in der die Lösungsmittelmoleküle in einer Käfiganordnung Elektronen einfangen können. Da für die Stabilisierung dieser Struktur ein die negative Ladung kompensierender positiver Ladungsträger benachbart sein muß, orientieren sich die Wasserdipole in Richtung auf das Elektron hinaus. Eine Begünstigung dieser polaren Ausrichtung ist durch die Anwesenheit hydratisierter Alkalikationen und auch Hydroxylanionen denkbar. Unverständlich bleibt aber, weshalb so unterschiedliche molekulare Strukturen, wie die des Wassers und der Alkohole Elektronenfallen mit praktisch gleichgroßen "Gitterkonstanten" bilden und im Falle der Alkohole der Zusatz von Alkalialkoholaten überhaupt nicht erforderlich ist.

B. Struktur der Elektronenfallen in polaren Lösungsmitteln

a. Im flüssigen Ammoniak

Es ist bekannt, daß beim Auflösen von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak unter Verdrängung von drei Molekülen NH_3 pro Metallatom eine beachtliche Aufweitung des Lösungsmittelgefüges stattfindet⁵⁸⁾⁶⁰⁾. Diese Aufweitung wird zum größten Teil dem Raumbedarf solvatisierter Elektronen zugeschrieben (Radius 3,3Å). Die Solvathüllen entstehen durch die polare Ausrichtung der Lösungsmittelmoleküle im Potentialfeld des sich vom Alkalimetall ablösenden Elektrons.

Die Wellenfunktion des in dem Lösungsmittelkäfig eingefangenen Elektrons stellt eine Linearkombination von Wasserstofffunktionen dar, die den Protonen der den Hohlraum umgebenden NH_3 -Molekülen zuzuordnen sind⁶¹⁾. Die Bindungsenthalpie des solvatisierten Elektrons - bestimmt aus der Lösungswärme der Alkalimetalle - wurde von Jortner⁶¹⁾ mit $H = 1,5 \text{ eV}$ berechnet und ist unabhängig vom Alkalimetall.

Durch Lichtabsorption findet ein Übergang in den bindenden, nicht photoleitenden, angeregten Zustand statt ($0,8 \text{ eV}$)⁶¹⁾. Die außerordentlich intensive Absorptionsbande bei $1530 \text{ m}\mu$ hat einen molaren Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{\text{max}} = 4 - 4,5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ⁵⁹⁾ und eine Oszillatorstärke $f = 0,7$ ⁶²⁾.

b. Im flüssigen Wasser

Die Ausrichtung der dipolaren Wassermoleküle durch die thermalisierten Elektronen ist nach Platzman⁶⁾ ein ähnlicher Vorgang wie im Ammoniak. Die negative Ladung des im Käfig eingefangenen Elektrons wird durch die dielektrischen Eigenschaften der Wassermoleküle kompensiert. Die Lichtabsorption des hydratisierten Elektrons stellt nach Jortner⁶³⁾ einen $1s \rightarrow 2p$ -Übergang dar (ca. $1,8 \text{ eV}$). Die molare Extinktion ($\lambda_{\text{max}} 720 \text{ m}\mu$) $\epsilon_{\text{max}} = 1,62 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ²⁸⁾ ist um den Faktor 2 - 2,5 kleiner, als im flüssigen Ammoniak. Die Oszillatorstärke beträgt $1,1$ ¹³⁾.

c. In glasig erstarrten wässrigen Lösungen.

Boag und Hart¹³⁾ nehmen an, daß die im alkalischen Eis durch γ -Bestrahlung gebildeten und stabilisierten Elektronen mit

einem Absorptionsmaximum bei 585 m μ in einem grundsätzlich andersartigen, vom Alkalihydroxyd gebildeten Potentialtopf eingefangen sind, weil in eingefrorenen Lösungen eine Orientierung des dipolaren Wassers nicht stattfinden kann. Dieser Annahme widerspricht das Verhalten der Absorptionsbanden bestrahlter flüssiger und glasig erstarrter Alkohole in Abwesenheit von Alkalialkoholaten.

Die Absorptionsmaxima solvatisierter Elektronen in flüssigem Methanol und Aethanol wurden mit Hilfe der Pulsradiolyse bestimmt. Sie liegen bei $\lambda_{\max} = 700 \text{ m}\mu$ ⁶⁴⁾, während sie in γ -bestrahlten, glasig erstarrten Lösungen bei 77°K um ca. 160 m μ kurzwellig verschoben sind⁵¹⁾.

Demnach bilden nicht die Ionen des Alkalihydroxyds die Elektronenfallen sondern das Lösungsmittel, das durch die Hydratisierung der gelösten Ionen eine derartige Veränderung erfährt, daß die kristalline Struktur vollständig gestört ist. Leach et al⁶⁵⁾ konnten zeigen, daß bei Abwesenheit von Alkalihydroxyd in amorphem Eis⁺) hydratisierte Elektronen stabilisiert werden können.

Die Struktur der Elektronenfallen in eingefrorenen Lösungen ist also grundsätzlich denen von polaren Flüssigkeiten analog, mit dem einen Unterschied, daß im amorphen, glasigen Eis eine Struktur vorliegt, in der mehr Elektronen stabilisiert werden können als im kristallinen.

Die molaren Extinktionskoeffizienten in:

flüssigem Wasser (293°K) $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 1,62 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei $\lambda_{\max} 720 \text{ m}\mu$ und
alkalischem Eis (77°K) $\epsilon_{\text{Eis}} = 1,87 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei $\lambda_{\max} 585 \text{ m}\mu$

unterscheiden sich nur wenig. Die Oszillatorstärke des hydratisierten Elektrons im alkalischen Eis $f = 0,8$ ⁺⁺⁾ ist mit der des solvatisierten Elektrons im flüssigen Ammoniak vergleichbar. In Tabelle IV (Seite 48) sind die molaren Extinktionskoeffizienten und ihr Produkt mit der pro 100 eV absorbierten Energie

+) Amorphes Eis entsteht wenn Wasserdampf unterhalb von 130°K kondensiert wird.

++) berechnet nach:
$$f = 4,32 \cdot 10^{-9} \cdot \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon_{\nu} d\nu \approx 4,32 \cdot 10^{-9} \cdot \epsilon_{\nu_{\max}} \cdot \Delta\nu'_{1/2} \approx 0,8$$

Tabelle IV

System	Konzentration bzw. pH	Temp. (°K)	Wellenlänge (mμ)		$\epsilon \lambda_{\text{mes}}$ [M ⁻¹ · cm ⁻¹]	Ausbeute Ge _{aq} ^e [mol/100 eV]	$\epsilon \lambda_{\text{mes}} \cdot \text{Ge}_{\text{aq}}^e$ [M ⁻¹ cm ⁻¹ mol/100 eV]	Lit.
			λ_{max}	λ_{mes}				
LiF	-	295	254	254	2,6 · 10 ⁴	-	-	48/66
Na/NH ₃	10 ⁻⁴ molar Na	208	1530	1530	4,0 - 4,5 · 10 ⁴	-	-	58/59
H ₂ O	8 n NaOH/KOH	77	585	585	1,87 ± 0,05 · 10 ⁴	2,3	4,3 ± 0,09 · 10 ⁴	-
H ₂ O	pH 7	295	700	578	9,7 ± 1,5 · 10 ³	2,7	2,62 ± 0,4 · 10 ⁴	29
H ₂ O	pH = 10	294	700	578	1,14 · 10 ⁴	2,5	2,85 · 10 ⁴	30
H ₂ O	pH = 10	294	700	578	1,04 · 10 ⁴	2,7	2,85 · 10 ⁴	30
H ₂ O	-	294	720	720	1,62 · 10 ⁴	2,5	4,05 · 10 ⁴	28
CH ₃ OH	-	294	696	564	-	-	0,8 - 1,5 · 10 ⁴	64
C ₂ H ₅ OH	-	294	696	564	-	-	1,0 - 1,5 · 10 ⁴	64

von den in Wasser, Ammoniak, Alkoholen und alkalischem Eis solvatisierten Elektronen zusammengestellt. Der Vergleich mit der molaren Extinktion von F-Zentren im γ -bestrahlten Lithiumfluorid⁴⁸⁾⁶⁶⁾ zeigt keinen signifikanten Unterschied.

C. Einfluß der Temperatur auf die Lage des Absorptionsmaximums hydratisierter Elektronen

Die Differenz der Lage der Absorptionsmaxima in reinem Wasser bei Zimmertemperatur und in alkalischen Gläsern bei 77°K beträgt 135 m μ . Bei Annahme einer linearen Verschiebung des Absorptionsmaximums mit steigender Temperatur zu längeren Wellenlängen entspräche dies einer Änderung von:

$$I \quad \frac{d[h\nu]}{dT} = -1,8 \cdot 10^{-3} \text{ eV/Grad} \quad (e_{aq}^{\ominus} \text{ in Wasser})$$

Diese Verschiebung ist um den Faktor 3 - 4 größer, als die von Jortner⁶³⁾ kalkulierte Temperaturabhängigkeit und auch etwas größer als die in Metall-Ammoniak-Lösungen beobachtete Temperaturabhängigkeit⁴⁾ des Absorptionsmaximums bei 1500 m μ .

$$II \quad \frac{d[h\nu]}{dT} = -1,1 \cdot 10^{-3} \text{ eV/Grad} \quad (\text{Na/NH}_3\text{-System})$$

In diesem Zusammenhang ist die Temperaturabhängigkeit der Absorptionsbande solvatisierter Elektronen in γ -bestrahlten, flüssigen und festen Alkoholen von Interesse, die im Falle von Aethanol und Methanol bei einem linearen Verlauf der kurzwelligen Verschiebung um 160 m μ zwischen 293°⁶⁴⁾ und 77°K¹²⁾¹⁴⁾

$$III \quad \frac{d[h\nu]}{dT} = -2,3 \cdot 10^{-3} \text{ eV/Grad} \quad (e_{aq}^{\ominus} \text{ in Alkohol})$$

beträgt und sich damit nicht wesentlich vom Temperaturgradienten in Wasser unterscheidet.

Aus diesen Ergebnissen wird deutlich, daß entweder eine lineare Temperaturabhängigkeit angenommen werden muß, oder eine beim Übergang von einem zum anderen Aggregatzustand auftretende, sehr viel wahrscheinlichere, sprunghafte Verschiebung diskutiert werden kann, daß jedoch nicht der Zusatz von Alkalihydroxyd

⁴⁾ Die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Absorptionsbande wird mit der Änderung des Radius der Solvathülle gedeutet⁵⁸⁾.

zum Wasser für diese starke Verschiebung der Absorptionsbande verantwortlich ist.

D. Einfluß des Lösungsmittels und gelöster Substanzen auf die Lage des Absorptionsmaximums solvatisierter Elektronen

Boag und Hart¹³⁾ konnten zeigen, daß für die Hydratisierung strahlenchemisch erzeugter Elektronen kein Alkalihydroxyd notwendig ist. Andererseits beobachteten sie, daß beim Zusatz von Ammoniak oder Methylamin zu Wasser eine langwellige Verschiebung des Absorptionsmaximums erfolgt, die auf eine bevorzugte Beteiligung dieser Amine an der Bildung der Solvathüllen für Elektronen schließen läßt. Bei Konzentrationen $> 50\%$ Amin beobachteten sie kein dem hydratisierten Elektron zuzuschreibendes Absorptionsmaximum mehr.

Daß die Absorptionsbande hydratisierter Elektronen im reinen Wasser gegenüber der solvatisierter Elektronen im flüssigen Ammoniak so stark kurzwellig verschoben ist, führt Onsager⁶⁷⁾ auf die Unterschiede im dielektrischen Verhalten beider Lösungsmittel und auf einen andere räumliche Anordnung der "Elektronenfalle" im Wasser zurück.

E. Einfluß der Hydroxylionen auf die Stabilisierung hydratisierter Elektronen in eingefrorenen Lösungen

Es wurde gezeigt, daß die Lage und die Intensität des Absorptionsmaximums in eingefrorenen Lösungen unabhängig ist von der Art des Alkalihydroxyds¹²⁾ (Tabelle II, Seite 23). Dagegen stellten wir eine Abhängigkeit der Intensität von der Alkalihydroxydkonzentration (Abb. 4, Seite 21) fest. Demnach ist für die Stabilisierung hydratisierter Elektronen die Anwesenheit und Konzentration von Hydroxylanionen von Bedeutung; denn es konnte gezeigt werden, daß eine Erhöhung der Kationenkonzentration oder auch der Zusatz anderer Anionen keinen Einfluß haben.

Hydroxylionen sind in Wasser ebenso wie Protonen hydratisiert und liegen als sog. Defekt-Protonen vor ($\text{H}_7\text{O}_4^\ominus$), die eine Umorientierung des Wassers bewirken⁶⁸⁾. Daß sich ein Elektron nicht in der Nähe des Defekt-Protons stabilisiert, verbietet die Abstoßung durch die negativen Ladungen. Es ist jedoch denk-

bar, daß Defekt-Protonen-Fehlstellen⁵⁷⁾ als Elektronenfallen dienen können. Mit zunehmender Hydroxylionenkonzentration wird das Lösungsgefüge so stark verändert, daß die Wahrscheinlichkeit der Bildung solcher Fehlstellen größer wird. Ein Maximum wird im Konzentrationsbereich 9 - 10 n Hydroxyd erreicht. Bei niedrigen Alkalihydroxydkonzentrationen (0 - 5 n) liegen polykristalline Mischungen von Alkalihydroxyd-Hydraten vor, die in Eiskristalle eingebettet sind. Beim Übergang zur vorwiegend glasigen Struktur der Lösungen (5 - 10 n) stehen pro Alkalihydroxyd Abb. 24 nur noch 5 - 10 Wassermoleküle zur Hydratisierung zur Verfügung⁺). Die Zahl der anwesenden Wassermoleküle reicht zur vollständigen Hydratisierung nicht aus.

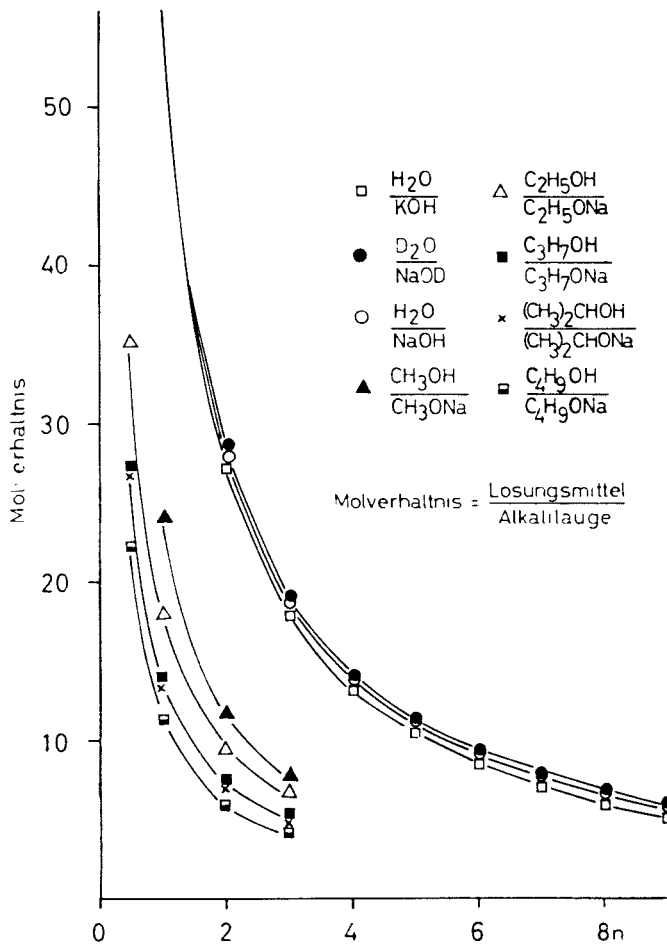


Abb. 24 Änderung des Molverhältnisses von Alkalikationen zum Lösungsmittel mit der Alkalikonzentration.

⁺) Nach Remy⁶⁹⁾ sind zur Hydratisierung von Natrium- acht und von Kaliumkationen vier Wassermoleküle notwendig.

Trotzdem ist der glasige Zustand der alkalischen Lösungen zur Stabilisierung hydratisierter Elektronen besonders geeignet, und die Konzentration an Elektronenfallen nimmt linear um ca. 15 % im Bereich 5 - 10 normal zu. Oberhalb dieser Konzentration bricht das Strukturgefüge der Lösung⁺) wieder zusammen, wie aus der Abnahme der Radikalausbeute ersichtlich wird (Abb. 16, Seite 36). Zusammenfassend läßt sich aus den vorliegenden Ergebnissen über die Stabilisierungsfaktoren für hydratisierte Elektronen in Eis beim Zusatz von Alkalihydroxyden folgendes sagen:

1. Alkalihydroxyd bewirkt schon in kleinen Konzentrationen (0,01 n) die Neutralisation aller strahlenchemisch gebildeten Protonen (Zersetzung des positiven Wasserradikals, H_2O^+) in einer Reaktion, die um den Faktor 10 schneller abläuft, als die hydratisierte Elektronen in Wasserstoffradikale konvertierende Reaktion mit den Protonen (siehe Seite 9 und 10).
2. Alkalihydroxyd bewirkt außerdem eine Veränderung des Lösungsmittelgefüges, das besonders im glasig erstarrten Zustand die Hydratisierung von Elektronen begünstigt.

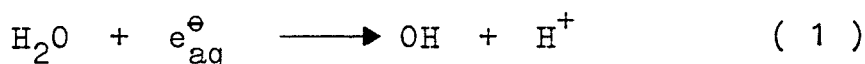
F. Photochemisches und thermisches Verhalten hydratisierter Elektronen.

Die photochemisch angeregte Beweglichkeit hydratisierter Elektronen ist eine der auffälligsten Eigenschaften der γ -bestrahlten, blau verfärbten, alkalischen, wässrigen¹⁴⁾ und alkoholischen⁵¹⁾ Gläser. Auf welche Weise hydratisierte Elektronen jedoch im eingefrorenen Lösungsmittel wandern können, ist bis jetzt nicht bekannt. Beim Erwärmen der stabilisierenden Matrix werden die hydratisierten Elektronen ebenfalls beweglich (Abb. 8, Seite 27) und die blaue Farbe verschwindet schon weit unterhalb des Schmelz- und Rekristallisationspunktes (bei Alkoholen im Temperaturbereich um 100 - 110^oK⁵⁰⁾, im alkalischen Eis um 120 - 140^oK - Abb. 9, Seite 28).

⁺) Die röntgenographische Untersuchung des glasigen Zustandes ist geplant und soll Aufklärung über die Struktur der Lösungen geben.

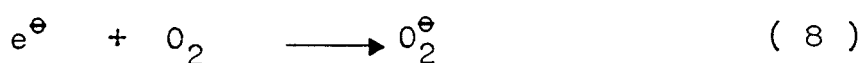
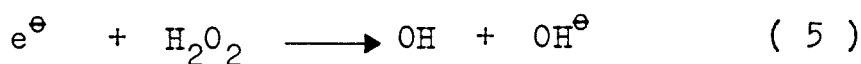
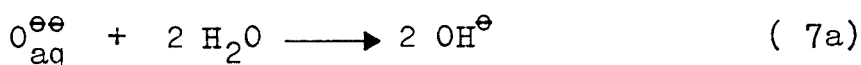
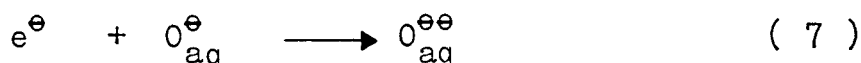
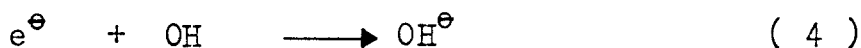
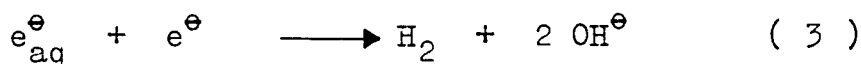
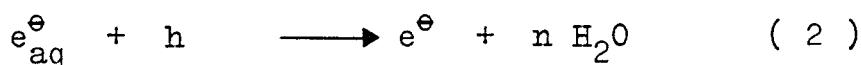
Die Bestimmung der Aktivierungsenergie von $E = 3,2 \pm 0,4$ Kcal/Mol⁺) aus der Temperaturabhängigkeit der pseudomonomolekularen Reaktion hydratisierter Elektronen mit dem Lösungsmittel oder anderen in der Matrix eingebetteten Radikalfängern, stützt die Annahme, daß dehydratisierte Elektronen in der Matrix des Eises diffundieren können. Es kann entweder eine direkte Ladungsübertragung⁺⁺⁾ diskutiert werden oder eine echte photochemische Dehydratisierung des Elektrons. Nach Baxendale⁷²⁾ beträgt die Solvatisierungsenergie des Elektrons im Wasser $G_{e_{aq}^\ominus} = -40$ Kcal/Mol. Die Anregungsenergie von 1,73 eV im Absorptionsmaximum reicht also zur Dehydratisierung aus. Untersuchungen über die Photoleitfähigkeit des angeregten Zustands sind von Boag⁷³⁾ geplant und sollen zeigen, ob im Gegensatz zum Metall-Ammoniakssystem im Wasser Photoelektronen gebildet werden.

Thomas et al³⁶⁾ haben für die Reaktion hydratisierter Elektronen mit Wasser nach



eine Aktivierungsenergie von 4,6 Kcal/Mol gefunden.

Andere für das photochemische und thermische Verschwinden hydratisierter Elektronen im Wasser in Frage kommende Reaktionen sind:



+) Aktivierungsenergien von dieser Größenordnung treten in Flüssigkeiten bei Reaktionen auf (z.B. $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^\ominus \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$), die nicht nur durch einen diffusionskontrollierten Mechanismus bestimmt werden, sondern wo auch direkte Ladungsübertragungen z.B. Protonenübertragung diskutiert werden müssen⁷⁰⁾.

++) A. Maximadshy und F. Dörr⁷¹⁾ konnten zeigen, daß auch im Metall-Ammoniak-System solvatisierte Elektronen direkt auf aromatische Acceptor-moleküle übertragen werden können.

Die Reaktionen (3), (4), (5) und (8) haben, wie aus Radioflash-untersuchungen³¹⁾ bekannt ist, Reaktionsgeschwindigkeiten, die diffusionskontrolliert sind. Trotzdem scheint die Reaktion (3) für das Verschwinden von hydratisierten Elektronen nicht wesentlich zu sein, wie die Bestimmung der Wasserstoffausbeute der aufgetauten Lösung zeigt. $G_{H_2} = 0,15$. Der G-Wert der Wasserstoffausbeute stellt die Summe aus molekularen und radikalischen Prozessen dar. Er ist gegenüber saurem Eis erheblich, gegenüber neutralem Eis unwesentlich niedriger.

In Tabelle V und Tabelle VI (Seite 55) sind die einzelnen Wasserstoffausbeuten in Abhängigkeit von der Bestrahlungstemperatur einerseits und in Abhängigkeit von der Acidität oder Basizität der Lösungen andererseits zusammengestellt.

Es zeigt sich, daß die Radikalausbeuten von bestrahltem Wasser bei tiefer Temperatur wesentlich kleiner sind als bei Zimmertemperatur, daß jedoch der Zusatz von Säuren die feste Matrix so verändert, daß die Wasserstoffausbeute bei tiefer Temperatur größer ist als bei Zimmertemperatur⁷⁶⁾.

Im ganzen ist jedoch die Rekombinationswahrscheinlichkeit der in der Matrix stabilisierten Radikale beim Auftauen so groß, daß die kleinen Radikalausbeuten damit erklärt werden können⁵⁾. Einen Beweis für die Reaktionen (7) und (7a) sehen wir in der geringen Intensitätsabnahme des Singletts B im ESR-Spektrum, die mit dem photochemischen Ausbleichen einhergeht (siehe Seite 64).

Tabelle V

Änderung der Radikalausbeuten mit der Bestrahlungstemperatur bei der Radiolyse des Wassers

G-Wert	293°K	263°K	190°K	77°K	Literatur
$G_{H_2} = G_{H_2} + G_H$	4,05	3,1	0,88	0,40	74
G_{H_2}	0,45	0,25	0,1	0,1	75
$G_{(-H_2O)net}$	4,5	3,4	1,0	0,5	5

Tabelle VI

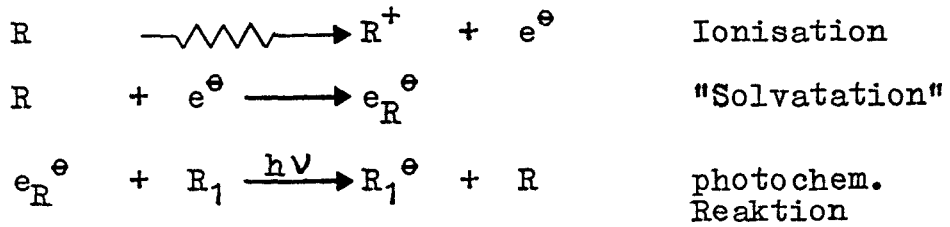
Wasserstoffausbeute von sauren, neutralen und alkalischen wässrigen Lösungen bei 293^oK und im festen Zustand bei 77^oK

	S A U E R		N E U T R A L		A L K A L I S C H
Bestrahlung	Tritium	Co-60	Tritium	Co-60	Co-60
	35% HClO ₄	5n H ₂ SO ₄	--	--	8 n NaOH/KOH
293 ^o K	0,3	0,45	0,59	0,45	0,17
77 ^o K	0,31	0,65	0,12	0,1	0,15
Literatur	42	76	42	5	+))

G. β-Naphthoesäure als Elektronenacceptor

Untersuchungen von Hamill et al⁷⁷⁾ haben gezeigt, daß bei der γ-Radiolyse glasig erstarrter organischer Lösungen von Aromaten in 3-Methylpentan und Methyltetrahydrofuran die Anionenradikale des Naphthalins, Anthracens, Biphenyls⁷⁸⁾ usw. gebildet werden. Wenn die Konzentration zugesetzter Aromaten 10⁻³ m nicht übersteigt, werden durch γ-Bestrahlung aus dem Lösungsmittel herausgeschlagene und thermalisierte Elektronen im Lösungsgefüge solvatisiert bzw. stabilisiert. Es gelingt, diese Elektronen photochemisch zu delokalisieren, so daß sie in der Matrix beweglich werden und von einem Elektronenacceptor (z.B. Naphthalin) eingefangen werden können. Das Elektron wird in die unterste freie π-Elektronenbahn des aromatischen Kohlenwasserstoffs aufgenommen. Die Elektronenaffinität eines Aromaten ist dabei umso größer, je ausgedehnter sein π-Elektronensystem ist⁷⁹⁾.

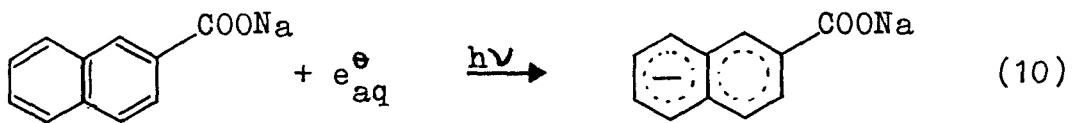
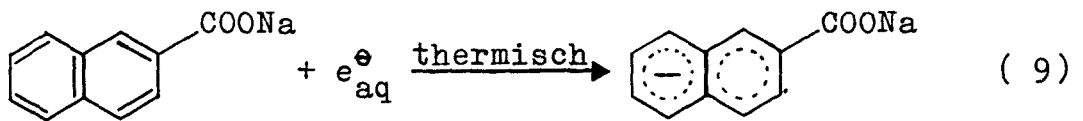
+) Die gaschromatographische Bestimmungsmethode von Wasserstoff ist in: A.Bergdolt, Diplomarbeit, Karlsruhe (1963) beschrieben. Die Messung wurde mit freundlicher Hilfe von Herrn Dipl.Chem. A.Bergdolt durchgeführt.



R = Lösungsmittel R₁ = Radikalfänger (10⁻³ molar).

Hamill⁷⁷⁾ konnte zeigen, daß beim Vorliegen mehrerer Elektronenacceptoren das Radikalanion des stärksten Acceptors gebildet wird.

Um das photochemische Verhalten der blauen Absorptionsbande hydratisierter Elektronen zu untersuchen, wurde die in Alkalilauge lösliche β-Naphthoesäure als Elektronenacceptor eingesetzt. Bei Konzentrationen 10⁻¹ molar β-Naphthoesäure in eingefrorener 6 n Alkalilauge beobachtet man nach der γ-Bestrahlung eine grüne Verfärbung des Glases und ein gegenüber unbestrahlter β-Naphthoesäure charakteristisches Bandenspektrum (Abb. 10, Seite 29). Die grüne Farbe der Gläser verschwindet beim Erwärmen oder Belichten mit weißem Licht, so daß die Bildung des Anionenradikals der β-Naphthoesäure nach (9) oder (10) gerechtfertigt erscheint.

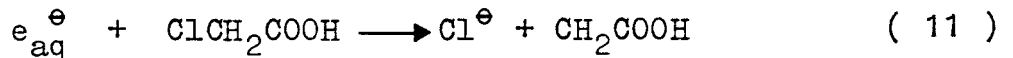


Die charakteristischen Absorptionsbanden bei 385 mμ und 465 mμ entstehen auch bei der photochemischen Mobilisierung der hydratisierten Elektronen mit gefiltertem Licht (595 mμ) wenn die Konzentration der β-Naphthoesäure < 10⁻² molar ist und die strahlenchemisch erzeugten Elektronen zuerst vorwiegend in der Matrix des alkalischen Eises solvatisiert werden. Beim Erwärmen der alkalischen Gläser auf 190°K verschwindet die grüne Farbe, noch bevor das Eis rekristallisiert und im ESR-Spektrum das Singlett in ein für das Naphthoesäure-Anionenradikal charakteristisches linienreiches Spektrum aufgelöst werden kann.

Die gelöste Naphthoesäure liegt in diesen Lösungen als negatives Säureanion vor, und die Elektronenacceptoreigenschaften sind deshalb kleiner als die des Naphthalins⁷⁹⁾. Dies ist auch der Grund, weshalb es bisher nicht gelungen ist, das Radikal-anion der Naphthoesäuren auf chemischem Wege herzustellen, und einen unabhängigen Beweis für das Absorptionsspektrum zu erbringen.

H. Chloressigsäure als Elektronenfänger

Eine Abschätzung der Zahl der im alkalischen Eis vorliegenden Elektronenfallen wurde durch den Zusatz steigender Mengen Chloressigsäure zu 6 n Natron-Kali-Lauge möglich. Chloressigsäure wirkt als Elektronenacceptor unter Abspaltung von Chloridionen⁸⁾ und Bildung des Carboxy-Methylradikals nach (11).

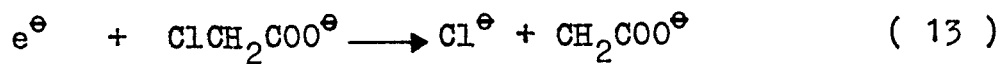


Dieses Radikal zeigt im sichtbaren Spektralbereich kein Absorptionsspektrum. Bei der Annahme, daß auch thermalisierte Elektronen mit Chloressigsäure einerseits und Elektronenfallen andererseits vergleichbar schnell reagieren, sollte aus der Halbwerts-konzentration der Chloressigsäure ein Maß für die Konzentration der Elektronenfallen gewonnen werden können.

Aus der Änderung der relativen Farbintensität γ -bestrahlter 6 n Alkaligläser in Abhängigkeit von der Konzentration zugesetzten Natriumchloracetats geht hervor, daß die Halbwerts-konzentration ca. $2 \cdot 10^{-1}$ beträgt (Abb. 7, Seite 26). Daraus läßt sich der Abstand der Elektronenfallen zu ca. 25 Å abschätzen. Die Reichweite der Elektronen kann aus diesem Ergebnis nicht abgeleitet werden, weil nicht bekannt ist, mit welcher Energie sich Elektronen fortbewegen. Dainton und Jones⁷⁶⁾ haben die Reichweite von primär gebildeten Elektronen aus kinetischen Untersuchungen an in sauren Gläsern gelöstem N_2O und Fe^{++} mit 50 Å abgeschätzt.

Die ESR-spektroskopischen Untersuchungen an durch γ -Bestrahlung blau verfärbten alkalischen Chloracetatgläsern⁵⁶⁾ (Abb. 19, Seite 39) haben andererseits gezeigt, daß die photochemische Anregung und Delokalisierung des hydratisierten Elektrons zu einer Reaktion der Elektronen mit der Chloressigsäure führen kann. Den

Reaktionsverlauf muß man sich auch hier so vorstellen, daß das Elektron im alkalischen Eis beweglich ist und mit der Chlor-essigsäure nach (12) und (13) abreagiert.

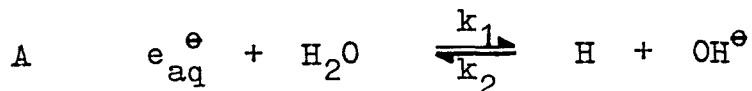


Das ESR-Singlettsignal des hydratisierten Elektrons verschwindet durch Belichten der blauen Gläser und an seine Stelle tritt ein Tripletttsignal, das dem Carboxymethylradikal zugeordnet werden muß.

Die Triplettstruktur des ESR-Signals deutet an, daß sich das spinentkoppelte Elektron am α -C-Atom des Carboxymethylradikals befindet und mit den Kernspins der beiden benachbarten Protonen gekoppelt ist.

I. Bestimmung des Red-Ox-Potentials

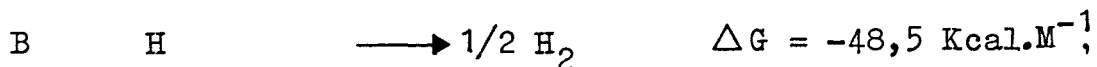
Die Bestimmung des Redoxpotentials für die Reaktion



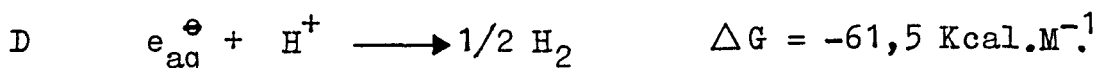
ist von Baxendale⁷²⁾ aus den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion berechnet worden ($k_1 = 5 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$; $k_2 = 2 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$). Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion beträgt: $K = 2,5 \cdot 10^{-5}$

$$-\Delta G^{\circ} = RT \ln K = 1,986 \cdot 293 \cdot 2,306 \cdot \log 2,5 - 5 = \underline{+ 6,3 \text{ Kcal.M}^{-1}}$$

Die Änderung der freien Enthalpie für die Reaktionen A, B und C



werden miteinander kombiniert und ergeben die freie Enthalpie für:



Das Redoxpotential ist durch die EMK einer galvanischen Kette definiert.

$$-\Delta G = \frac{n RT}{F} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

Hieraus berechnet sich das Redoxpotential für das hydratisierte Elektron zu:

$$\underline{\underline{E^0 = 2,7 \text{ [V]}}}$$

Das Ergebnis zeigt, daß hydratisierte Elektronen in der Reihe der Standardpotentiale ein sehr starkes Reduktionsmittel darstellen. Eine Umstellung der heute gebräuchlichen Anordnung der Standardpotentiale, die auf das Normal-Wasserstoffpotential bezogen sind, auf das Oxydationspotential des hydratisierten Elektrons, ist von Baxendale⁷²⁾ angeregt worden. Dies würde bedeuten, daß alle Standardpotentiale um 2,7 Volt negativer werden. Damit würde die in Bezug auf die Wasserstoffnormalkette auftretende Positiv-Negativ-Ordnung so verschoben, daß nur noch die Alkali- und Erdalkalimetalle durch positive Redoxpotentiale charakterisiert sind.

2. Deutung der ESR-Spektren

A. Beweise für die Zuordnung des Resonanzsignals A

Das Singlett A im ESR-Spektrum (Abb. 12, Seite 32 und Abb. 13, Seite 33) von γ -bestrahlten eingefrorenen Alkalihydroxydlösungen ordnen wir zusammen mit der blauen Farbe dem hydratisierten Elektron zu. Als Beweis für diese Zuordnung des ESR-Singlettsignals können gelten:

1. das photochemische Verhalten hydratisierter Elektronen in γ -bestrahlten alkalischen Chloracetylösungen⁵⁶⁾ (Abb. 19, Seite 39 und Seite 57)
2. und die ESR-Spektren der blau gefärbten Kondensate der Alkalimetalldämpfe mit Wasser und Alkoholen (Abb. 20-23, Seite 40-43).

In diesen Kondensaten sollte wie im flüssigen Ammoniak die Stabilisierung von solvatisierten Elektronen möglich sein, denn beim Auftreffen der Alkalimetallatome auf das bei 77°K amorph kondensierende Lösungsmittel⁶⁵⁾ findet die Abdissoziation eines Hüllenelektrons statt. Dieses Elektron kann, evtl. begünstigt durch die Solvatisierungswärme des Kations, in die gegenüber den kristallinen Lösungsmitteln stark unge-

ordnete und "durchlöcherte" Matrix eindringen und solvatisiert werden^{+) .}

Die ersten Ergebnisse der von Bennett et al⁵⁷⁾ beschriebenen, von uns verifizierten Methode zeigen jedoch, daß eine Reihe von Prozessen nebeneinander abläuft und die Reaktion von Alkalidämpfen mit kondensierten Lösungsmitteln zu mindestens zwei paramagnetischen Produkten führt. Eines von diesen ist mit dem Auftreten der blauen Farbe verknüpft und ist im ESR-Spektrum durch ein Singlett charakterisiert. Dies ordnen wir dem stabilisierten solvatisierten Elektron zu.

Wenn das solvatisierte Elektron in Ammoniak einerseits und das Elektron in F-Zentren γ -bestrahlter Ionenkristalle andererseits durch schwache Wechselwirkung mit den umgebenden Lösungsmittelprotonen bzw. Gitterkationen charakterisiert ist, und das strahlenchemisch erzeugte hydratisierte Elektron sich in das beschriebene Modell mit graduelltem Unterschied einfügt, so ist das Auftreten eines Singlettsignals im ESR-Spektrum im Einklang mit diesem Modell⁺⁺⁾. Eine schwache Wechselwirkung bedeutet nicht, daß Hyperfeinstruktur fehlt.- Eine schwache Kopplung der F-Zentren mit den Kationen des Gitters wurde von Kip et al⁸¹⁾ und Lord⁸²⁾ als Erklärung für die starke Linienverbreiterung angenommen und konnte von Portis et al⁸³⁾ aus dem Sättigungsverhalten nachgewiesen werden.

B. Deutung der ESR-Aufspaltung von Alkalimetall-Lösungsmittel-Kondensaten.

Bennett et al⁵⁷⁾ erklären das Auftreten einer Hyperfeinstruktur in Alkalimetall-Wasser-Kondensaten bei 140°K mit der Wechselwirkung von hydratisierten Elektronen und Protonen des Lösungsmittels. Eine solche Hyperfeinstruktur konnte bei γ -bestrahlten

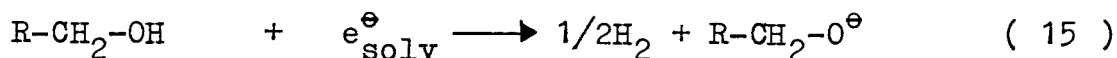
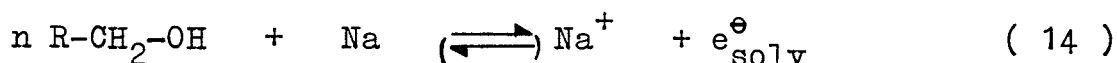
⁺⁾ Man kann außerdem annehmen, daß in der Oberfläche gebildete Hydroxyl- und Hydroxyalkylionen eine zusätzliche Polarisierung der Matrix auf Grund ihrer großen Beweglichkeit, bewirken⁷⁰⁾.

⁺⁺⁾ Die Überlagerung zweier Resonanz-Signale im ESR-Spektrum γ -bestrahlter Äthanolgläser konnte kürzlich von Chachaty und Hayon beobachtet werden. Ein zentral überlagertes Singlett, das beim Ausbleichen der blauen Gläser verschwindet, ordneten die Autoren dem im Alkohol solvatisierten Elektron zu⁹⁰⁾.

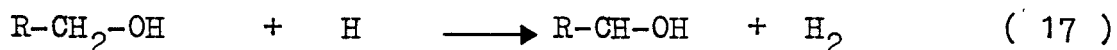
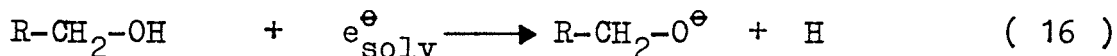
wässrigen Alkalilaugen bei 77 - 120°K nicht beobachtet werden. Es ist daher anzunehmen, daß die bei den Wasserkondensaten auftretende Feinstruktur, ähnlich wie die starke Aufspaltung der Alkoholkondensate, mit einer zweiten Radikalspezies im Zusammenhang steht, oder daß die Elektronenfallen in Alkalimetall-Wasserkondensaten nach einem etwas anderen Prinzip aufgebaut sind als in flüssigen und festen polaren Lösungsmitteln.

a. ESR-Aufspaltung der Alkoholkondensate

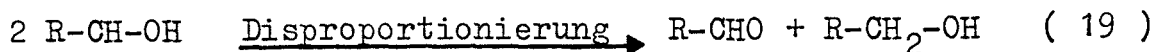
Die ESR-Spektren der Alkalimetall-Kondensate des Methanols (Abb. 21, Seite 41), Aethanols (Abb. 22, Seite 42) und Isopropanols (Abb. 23, Seite 43) zeigen eine charakteristische, von der Kettenlänge oder Verzweigung abhängige Anzahl, Resonanzlinien. Sie unterscheiden sich nicht in der Anzahl jedoch in der Linienbreite von den ESR-Signalen bei 77°K γ -bestrahlter reiner Alkohole⁵¹⁾. Diese werden nach Alger et al⁵¹⁾ dem Hydroxymethyl-, Hydroxyäthyl- und Hydroxyisopropylradikal zugeschrieben, die in eingefrorenen Alkoholen stabilisiert sind. Das intermediäre Auftreten dieser Radikale beim Lösen von Alkalimetallen in flüssigen Alkoholen wurde jedoch bisher nicht beobachtet, weil die Bildung von Wasserstoffmolekülen nach (15)



offenbar schneller verläuft, als die Reaktion von atomarem Wasserstoff mit dem Lösungsmittel nach (16) und (17):



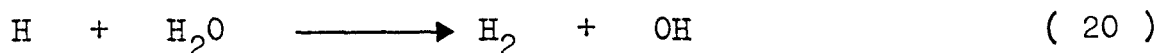
unter Bildung des Hydroxyalkylradikals. Sollten diese Hydroxyalkylradikale bei der Kondensation von Alkalimetallen und Alkoholen in Konkurrenz zur Reaktion (15) gebildet werden, so müßten die Dimerisationsprodukte nach (18) bzw. die Disproportionierungsprodukte nach (19) beim Auftauen gebildet werden und nachgewiesen werden können.



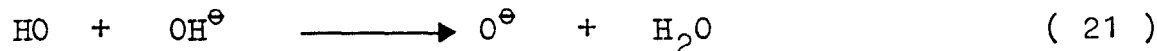
Der Nachweis der vermuteten Alkylglykole und der Aldehyde ist jedoch bis jetzt noch nicht gelungen.

b. ESR-Aufspaltung der Wasserkondensate

Die Hyperfeinstrukturaufspaltung der ESR-Spektren kondensierter Alkalimetall-Alkohole könnte im Zusammenhang mit der Bildung von Hydroxyalkylradikalen erklärt werden. Dies ist jedoch im Falle der Wasser-Alkalimetall-Kondensate nicht möglich, da das entsprechende Hydroxylradikal nach (20)



im Eis nicht gebildet wird. Seine Dublett-Aufspaltung von 40 Gauss³⁹⁻⁴²⁾ wäre dem ESR-Singlett des hydratisierten Elektrons überlagert und sollte bei 140°K wegen der Gleichgewichtsreaktion (21) im alkalischen Kondensat nicht stabil sein⁵⁴⁾⁵⁶⁾.



Eine Deutung der Aufspaltung ist auf Grund der bisherigen Ergebnisse nicht möglich. Mit Hilfe von Röntgenstrukturuntersuchungen soll geklärt werden, ob die ESR-Aufspaltung als eine Wechselwirkung hydratisierter Elektronen mit den Protonen des Lösungsmittels gedeutet werden darf⁵⁷⁾.

c. Sättigungsverhalten des ESR-Signals A

Die Kurvenform des Resonanzsignals stellt eine Gaussverteilung dar und zeigt an den Stellen maximaler Steigung eine Linienbreite von 14 ± 2 Gauss, wenn Wasser als Lösungsmittel dient. (In schwerem Wasser ist die Linienbreite auf 11 ± 1 Gauss reduziert.) Dies deutet nach Ingram⁴⁷⁾ darauf hin, daß die paramagnetische Resonanz nicht nur durch einen Relaxationsmechanismus bestimmt wird, sondern daß statistisch verteilte innere Zusatzfelder, wie z.B. eine schwache, nicht aufgelöste Hyperfeinstruktur, die Signalform mitbestimmen.

Die starke Mikrowellensättigung des ESR-Singletts A (Abb. 14, Seite 34) ist charakteristisch für alle glasig erstarrten γ -bestrahlten Alkalilösungen von leichtem und schwerem Wasser. Sie äußert sich in einer Abweichung der Proportionalität von Signalamplitude und Mikrowellenenergie und dementsprechend in einer Verbreiterung des Resonanzsignals. Diese Sättigung kann mehrere Ursachen haben, die im folgenden in zwei Gruppen zusammengefaßt werden⁸⁴⁾.

Homogene Linienverbreiterung:

1. Eine zu geringe Spin-Gitter-Wechselwirkung. Die für die Mikrowellenfrequenz (ΔE) und Temperatur (T) konstante Verteilung der Spins zwischen dem angeregten Niveau (n_1) und dem Grundzustand (n_2) ist durch die Verzögerung des Desaktivierungsmechanismus gestört.

$$c = \frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{\Delta E}{k T}} ; k = \text{Boltzmannkonstante}$$

Eine schwache die Relaxationszeit verlängernde Spin-Gitter-Wechselwirkung tritt häufig bei freien Radikalen und F-Zentren im Bereich tiefer Temperaturen auf, wenn die Gitterschwingungen weitgehend eingefroren sind.

2. Dipol-Dipolwechselwirkungen zwischen gleichen magnetischen Teilchen. Sie kann durch Verdünnen der Proben eliminiert werden.
3. Austauschwechselwirkung. Sie tritt häufig bei Radikaleinkristallen auf.

Inhomogene Linienverbreiterung:

1. Hyperfeinstrukturkopplung der Spins von paramagnetischen Zentren mit den Kernmomenten der in der Umgebung befindlichen diamagnetischen Teilchen. Diese Linienverbreiterung beobachtete^{nKip et al⁸¹⁾} an F-Zentren von $K^{39}Cl$ (54 Gauss) und $K^{41}Cl$ (36 Gauss).

Daß bei solvatisierten Elektronen in fl. Ammoniak keine Linienverbreiterung, sondern -verschmälerung beobachtet wurde, ist auf die große Beweglichkeit der Elektronen zurückzuführen⁸⁵⁾. Die Dipol-Rotations-Relaxation ist in Ammoniak mit $\tau_c = 10^{-11}$ sec abgeschätzt worden und damit um drei Zehnerpotenzen kleiner als

die Relaxationszeit $T_1 = 10^{-8}$ sec⁸⁴⁾. Im eingefrorenen Zustand ist die Linienbreite von Metallammoniaklösungen von 0,02⁸⁵⁾ auf 11 Gauss¹²⁾ verbreitert.

2. Inhomogenität des Magnetfeldes.

Die mathematische Behandlung dieser zwei Sättigungstypen ist von Simmons⁸⁶⁾ beschrieben worden. Danach kann aus dem Verlauf der Sättigungskurve (Signalamplitude als Funktion der Wurzel der Mikrowellenenergie) Abb. 14, Seite 34 abgelesen werden, daß es sich bei der Sättigung des ESR-Signals A um eine Erscheinungsform homogener Linienverbreiterung handelt; denn die Sättigungskurve durchläuft ein Maximum und erreicht erst bei sehr niedrigen Mikrowellenenergien die für quantitative Messungen der Spinkonzentration geforderte Proportionalität. Das Vorliegen homogener Linienverbreiterung⁸⁶⁾ ist in unserem Fall, bei Ausschluß von Dipol-Dipol- und Austauschwechselwirkung, einer starken Störung der Spingitterwechselwirkung zuzuschreiben.

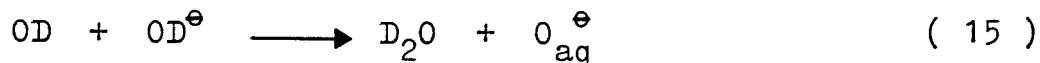
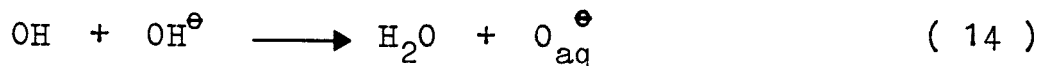
Ob zusätzlich eine schwache inhomogene Verbreiterung vorliegt - sie ist durch einen Anstieg der Sättigungskurve bis zum Maximum charakterisiert - kann aus dieser Kurve nicht ersehen werden, weil sie von dem stärkeren Spin-Gitter-Störungseffekt überlagert ist.

D. Zuordnung des ESR-Signals B

Die Zuordnung des Signals B (Abb. 12, Seite 32 und Abb. 13, Seite 33) zum O_{aq}^{\ominus} -Radikalion ist im Zusammenhang mit dem Säure-Base-Gleichgewicht des OH-Radikals von uns beschrieben worden⁵³⁾⁵²⁾⁵⁵⁾. Danach stellt das O_{aq}^{\ominus} -Radikalion die basische Form, das H_2O^+ -Radikal die sehr instabile saure Form des OH-Radikals dar. In alkalischen Lösungen ($pH > 11$) liegt das OH-Radikal in seiner basischen Form⁸⁷⁾⁸⁸⁾ vor und sollte, wenn es im γ -bestrahlten Eis eingebettet vorliegt, im Gegensatz zum OH-Radikal ein Singlett-Signal im ESR-Spektrum zeigen⁸⁹⁾.

Die Abnahme des OH-Radikal-Dubletts und des OD-Radikal-Tripletts und die Zunahme des Singletts B ($g = 2,02 \pm 0,015$, Linienbreite 40 Gauss) im ESR-Spektrum mit zunehmender Alkalilaugenkonzentration im γ -bestrahlten, leichten und schweren Eis deutet auf die Reaktion der Hydroxyl- und Deuterooxydanionen mit den strahlen-

chemisch gebildeten Hydroxyl- und Deuteroxyl-Radikalen hin (14) und (15).



Diese Radikalspezies ist durch keine Absorptionsbande genügender Intensität im sichtbaren und UV-Spektralbereich gekennzeichnet. Die gegenüber dem hydratisierten Elektron breitere Linie im ESR-Spektrum und ihre Unabhängigkeit vom Lösungsmittel sind besonders hervorzuheben.

E. g-Faktoren der ESR-Signale A und B

Der g-Faktor oder Landé-Faktor hat für das Spinmoment des freien Elektrons den Wert $g = 2,0023$. Bei Spin-Bahnkopplung erniedrigt sich der Wert auf $g = 1,00^{47)84)}$.

Bei geringen Abweichungen $\Delta g = \pm 0,002$ vom g-Faktor des freien Elektrons ist eine Spin-Bahn-Kopplung zu vernachlässigen. Eine Zusammenstellung der veröffentlichten g-Faktoren für solvatisierte Elektronen in den untersuchten Lösungsmitteln ist in Tabelle VII (Seite 66) wiedergegeben. Aus dem g-Faktor für das solvatisierte Elektron in Wasser und Alkoholen kann abgelesen werden, daß eine Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigbar klein ist. Im Gegensatz dazu ist die Abweichung des g-Faktors des $\text{O}_{\text{aq}}^\ominus$ -Radikalions $g = 2,02 \pm 0,015$ auf einen restlichen Bahnmomentanteil zurückzuführen, der durch die polare Ausrichtung des Radikals im dipolaren Medium verstärkt wird.

Tabelle VII

g-Faktor des ESR-Signals A bei 77°K

Lösungs- mittel	Alkali- hydroxyd	Konz. (mol/l)	g-Faktor	Linienbreite (Gauss)	Lit.
H ₂ O	KOH/NaOH	5 - 10	2,0014 ± 0,0002	14,0 ± 2	12)56)
H ₂ O	KOH	5 - 10	2,002	13,0	52
H ₂ O	NaOH	10	2,0006 ± 0,0005	16,1 ± 1	55
H ₂ O	NaOH	20	1,9995 ± 0,0005	18,5 ± 1	55
H ₂ O	KOH	10	2,0005 ± 0,0005	11,8 ± 1	55
H ₂ O	NaOH	20	1,9997 ± 0,0005	11,6 ± 1	55
H ₂ O	Na	-	2,0008 ± 0,0005	9,2 ± 0,5	57
H ₂ O	K	-	2,0008 ± 0,0005	9,1 ± 0,5	57
H ₂ O	Na	-	2,0012 ± 0,0002	10,0 ± 0,2	
D ₂ O	Na	-	2,0008 ± 0,0005	3,2 ± 0,3	57
D ₂ O/H ₂ O	NaOH	10	2,0009 ± 0,0005	11,8 ± 1	55
D ₂ O	NaOD	5 - 10	2,0014 ± 0,0002	11,0 ± 1	
D ₂ O	NaOH	10	2,0007 ± 0,0005	6,1 ± 1	55
CH ₃ OH	Na	-	2,0011 ± 0,0002	7,0 ± 1 ⁺⁾	
C ₂ H ₅ OH	Na	-	2,0010 ± 0,0002	10,0 ± 1 ⁺⁾	
(CH ₃) ₂ CHOH	Na	-	2,0011 ± 0,0002	8,0 ± 1 ⁺⁾	

⁺⁾ Linienbreite der unbelichteten Probe

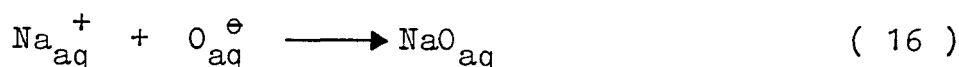
F. Radikalausbeute

Die Radikalausbeute γ -bestrahlter, alkalischer Lösungen wurde durch die quantitative Auswertung der ESR-Spektren bestimmt. Es wurde hierbei von der Annahme ausgegangen, daß die gebildeten Radikale (pro Volumen) der Spinkonzentration proportional sind, und daß die Überlagerung von Radikalsignalen durch Bestimmung der Momente vor

und nach dem Ausbelichten der Proben eliminiert werden können. Diese Annahme ist jedoch mit zwei Fehlern behaftet:

1. Durch das photochemische Ausbleichen der blauen Farbe werden teilweise auch andere Radikale, die mit hydratisierten Elektronen reagieren, der paramagnetischen Messung entzogen.
2. Die Überlagerung der verschiedenen Radikalspezies kann nur in solchen Fällen aufgelöst werden, in denen nur eines der Radikale photochemische Reaktivität zeigt und auf diese Weise ein Differenzspektrum konstruiert werden kann.

Die gemessenen Radikalausbeuten zeigen für das hydratisierte Elektron eine Abhängigkeit von der Struktur der Matrix des alkalischen Eises, während die Radikalausbeute des O_{aq}^{\ominus} -Radikalions in dem betrachteten Bereich praktisch konstant bleibt. Dieser signifikante Unterschied legt die Vermutung nahe, daß O_{aq}^{\ominus} -Radikationen im alkalischen Eis - zumindest teilweise - mit steigender Alkalkationenkonzentration und abnehmender Wasserkonzentration nach (16) zu Alkali-Oxyden assoziieren können.



Die paramagnetische Resonanzabsorption dieser Radikale ist von Ingram et al.⁹¹⁾ an Alkaliozonaten untersucht worden. Die starke Anisotropieaufspaltung dieser Alkalioxyde würde einerseits die Streuung des g-Faktors für das dem O_{aq}^{\ominus} -Radikal zugeordnete Resonanzsignal $g = 2,02 \pm 0,015$ erklären, andererseits Beweis für die Überlagerung zweier Radikale sein, die eine quantitative Bestimmung unmöglich machen.

Eine Untersuchung dieses Effektes ist geplant. Die Ausbeute an hydratisierten Elektronen in eingefrorener 8 n-Alkalilauge ($G_{aq}^{\ominus} = 2,3$) ist von der gleichen Größenordnung wie in der flüssigen Phase⁹²⁾⁹³⁾⁹⁴⁾ ($G_{aq}^{\ominus} = 2,5 - 2,7$).

VII. Zusammenfassung

A. Ergebnisse

1. Alkalisches auf 77⁰K eingefrorenes Wasser wird durch γ -Bestrahlung blau verfärbt. Die blaue Farbe ist charakterisiert durch ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max} = 585 \text{ m}\mu$ und einen molaren Extinktionskoeffizienten = $1,87 \pm 0,05 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Gleichzeitig mit der blauen Farbe beobachtet man ein ESR-Singlettsignal mit $g = 2,0014 \pm 0,0005$.
2. Die Lage des Absorptionsmaximums und die Form des ESR-Signals sind unabhängig vom verwendeten Alkalihydroxyd. Die Konzentration an paramagnetischen Zentren und die Farbintensität pro absorbiertes Dosis sind bis zu $8 \cdot 10^{18} \text{ eV/ml}$ der Bestrahlungsdosis direkt proportional. Beide sind jedoch abhängig von der Hydroxydkonzentration. In glasig erstarrten Lösungen (5 - 10 n Alkalihydroxyd) sind die Konzentrationen pro Dosis doppelt so groß ($G_{\text{eq}}^{\ominus} = 2,3$) wie in den an diesen Bereich angrenzenden polykristallinen Phasen ($G_{\text{eq}}^{\ominus} = 1,1$).
3. Die Lage des Absorptionsmaximums ist abhängig vom Lösungsmittel. In alkalischen Lösungen von schwerem Wasser und von Alkoholen ist sie gegenüber leichtem Wasser verschoben.
4. Bei erhöhter Temperatur nehmen sowohl die Lichtabsorption als auch das ESR-Singlett schon weit unterhalb des Schmelzpunktes der stabilisierenden Matrix ab. Der zeitliche Verlauf dieses Vorganges entspricht einer pseudomonomolekularen Reaktion. Bei photochemischer Anregung mit Licht der Wellenlänge 593 m μ zeigt die absorbierende Spezies ein ähnliches Verhalten.
5. Der Zusatz von Elektronenacceptoren in hohen Konzentrationen ($>10^{-2} \text{ m/l}$) verhindert das Auftreten der blauen Farbe im alkalischen Eis. Bei Zusatz von Chloressigsäure wird das Carboxymethyl-Radikal und beim Zusatz von β -Naphthoesäure sein Anionenradikal gebildet, die ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnten.

6. Beim Zusatz von Elektronenacceptoren in niedrigen Konzentrationen ($< 10^{-3}$ m/l) tritt bei der γ -Radiolyse des alkalischen Eises zunächst eine blaue Verfärbung ein. Bei photochemischer Anregung der absorbierenden Spezies wird in Chloressigsäure-Gläsern (10^{-3} m/l) das Carboxymethylradikal gebildet, während die blaue Farbe verschwindet.
7. Das gleichzeitige Auftreten einer blauen Farbe und eines ESR-Singlettsignals wurde auch in den Kondensaten von Alkalimetalldämpfen und Wasser oder Alkoholen bei 77°K beobachtet.

B. Schlußfolgerungen

Aus den experimentellen Ergebnissen wird geschlossen, daß solvatisierte Elektronen bei der γ -Radiolyse eingefrorener Lösungen gebildet werden.

Strahlenchemisch wie auch chemisch erzeugte hydratisierte Elektronen sind in festen Lösungen bei tiefen Temperaturen in einer Anordnung von Wassermolekülen eingefangen, die sich nicht von der für flüssiges Wasser von Platzman postulierten unterscheidet. Für diese Schlußfolgerung spricht u. a. die Unabhängigkeit des Absorptionsmaximums hydratisierter Elektronen von der Art des Alkalikations und die Tatsache, daß in Alkoholen zur Solvatisierung strahlenchemisch erzeugter Elektronen bei tiefen Temperaturen überhaupt kein Alkali-hydroxyd notwendig ist.

. Literaturverzeichnis

- 1) H.Fricke, E.J.Hart und H.P.Smith,
J. chem. Physics 6, 229 (1938)
- 2) J.J.Weiss,
Nature (London) 153, 748 (1944)
- 3) R.L.Platzman und E.J.Hart,
in: M.Errera und A.Forssberg, Mechanisms in Radiobiology
Vol. I Acad. Press, New York pp 93 (1961)
- 4) A.O.Allen,
The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions
D. van Norstrand Comp. New York (1961)
- 5) C.J.Hochanadel,
in: M.Burton, J.S.Kirby-Smith und J.L.Magee,
Comperative Effekts of Radiation,
John Wiley u.Sons, New York (1960) pp 151
- 6) R.L.Platzman,
Basic Mechanisms in Radiobiology,
Nat.Acad.Sci.Bull. NO 305, 22 (1953)
- 7) H.J.Wolthorn und W.C.Fernelius,
J. Amer. chem. Soc. 56, 1557 (1934)
- 8) E.Hayon und J.J.Weiss,
Proceed. 2nd U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses
of Atomic Energy, Geneva 29, 80 (1958)
- 9) J.J.Weiss,
Nature (London) 186, 751 (1960)
- 10) L.D.Landau,
Phys. Z. UdSSR 3, 664 (1933) und 9, 158 (1936)

- 11) M.S.Matheson,
Ann. Rev. Phys. Chem. 13, 77 (1962)
- 11a) W.Weyl,
Ann. Physik 12, 601 (1864)
- 12) D.Schulte-Frohlinde und K.Eiben,
Z. Naturforsch. 17a, 445 (1962)
- 13) E.J.Hart und W.Boag,
J. Amer. chem. Soc. 84, 4090 (1962)
Nature (London) 197, 45 (1963)
- 14) J.Jortner und R.Sharf,
J. chem. Physics 37, 2506 (1962)
- 15) N.F.Barr und A.O.Allen,
J. physic Chem. 63, 928 (1959)
- 16) J.Jortner und J.Rabani,
J. Amer. chem. Soc. 83, 4868 (1961)
- 17) G.Czapski und H.A.Schwarz,
J. physic. Chem. 66, 471 (1962)
- 18) E.Collinson, F.S.Dainton, D.R.Smith und S.Tazuké,
Proceed. Chem. Soc. (London) 1962 140
- 19) R.L.McCarthy und A.McLachlan,
Trans. Faraday Soc. 56, 1187 (1960)
- 20) M.S.Matheson und L.M.Dorfman,
J. chem. Physics 32, 1870 (1960)
- 21) G.Porter,
Proc. Roy. Soc. (London) 200, 284 (1950)
- 22) R.G.W.Norrish,
Z. Elektrochemie 56, 705 (1952)

- 23) L.M.Dorfman,
Science 141, 493 (1963)
- 24) Basic Mechanisms in the Radiation Chemistry of
Aqueous Media, Rad. Research, Suppl. 4 (1964)
- 25) Fundamental Process in Radiation Chemistry,
Disc. Faraday Soc. 36 (1963)
- 26) E.J.Hart,
Argonne Nat.Lab. News-Bull. 5/2, 7 (1963)
- 27) J.P.Keene,
Nature (London) 197, 47 (1963)
- 28) J.H.Baxendale, E.M.Fielden, C.Capellos, J.M.Francies,
J.V.Davies, M.Ebert, G.W.Gilbert, J.P.Keene, E.J.Land,
A.J.Swallow und J.M.Northworthy,
Nature (London) 201, 468 (1964)
- 29) L.M.Dorfman und I.A.Taub,
J. Amer. chem. Soc. 85, 2370 (1963)
- 30) S.Gordon, E.J.Hart, M.S.Matheson, J.Rabani und J.K.Thomas,
J. Amer. chem. Soc. 85, 1375 (1963)
Disc. Faraday Soc. 36, 193 (1963)
- 31) M.S.Matheson,
Rad. Research, Suppl. 4, 1 (1964)
- 32) E.J.Hart, J.K.Thomas und S.Gordon,
Rad. Research, Suppl. 4, 74 (1964)
- 33) L.J.Grossweiner, G.W.Swenson und E.F.Zwicker,
Science 141, 805 (1963)
- 34) G.W.Swenson, E.F.Zwicker und L.J.Grossweiner,
Science 141, 1042 (1963)

- 35) E.J.Hart, S.Gordon und J.K.Thomas,
J. physic. Chem. 68, 1271 (1964)
- 36) J.K.Thomas, S.Gordon und E.J.Hart,
J. physic. Chem. 68, 1524 (1964)
- 37) M.Eigen und L. de Mayer,
Z. Elektrochemie 59, 986 (1955)
- 38) M.Eigen,
Z. Elektrochemie 67, 753 (1963)
- 39) S.Siegel, L.H.Baum, S.Skolnik und J.M.Flournoy,
J. chem. Physics 32, 1949 (1960)
- 40) S.Siegel, L.H.Baum und J.M.Flournoy,
J. chem. Physics 34, 1782 (1960)
- 41) J.A.McMillan, M.S.Matheson und B.Smaller,
J. chem. Physics 33, 609 (1960)
- 42) J.Kroh, B.C.Green und J.E.T.Spinks,
J. Amer. chem. Soc. 83, 2201 (1961)
Can. J. Chem. 40, 413 (1962)
- 43) R.Livingstone, H.Zeldes und F.H.Taylor,
Disc. Faraday Soc. 19, 166 (1955)
- 44) D.H.Piette, R.C.Rempel, M.E.Weaver und S.Siegel,
J. chem. Physics 30, 1632 (1959)
- 45) L.S.Singer,
J. Appl. Physics 30, 1463 (1959)
- 46) A.Henglein, M.Boysen und W.Schnabel,
J. Phys. Chem. N.F. 10, 137 (1957)

- 47) D.J.E.Ingram,
Free Radicals as Studied by Electronspinresonance
Spectroscopy, Butterworths, London (1958)
- 48) K.G.Zimmer, W.Köhnlein, G.Hotz und A.Müller,
Strahlentherapie 120, 161 (1963)
- 49) H.Winterhoff,
AEG-Mitteilungen 53, 277 (1963)
- 50) E.Mollwo,
Z. Physik 85, 55 (1933) s.a.
O.Stasiw,
Elektronen- und Ionenprozesse in Ionenkristallen,
Springer-Verlag, Göttingen (1959)
- 51) R.S.Alger, T.H.Anderson und L.A.Webb,
J. chem. Physics 30, 695 (1959)
J. chem. Physics 35, 49 (1961).
- 52) B.G.Ersov, A.K.Pikaev, P.J.Glazunov und V.J.Spieyn,
Doklady Akad. Nauk SSSR 149, 363 (1963)
- 53) D.Schulte-Frohlinde und K.Eiben,
Z. Naturforsch. 18a, 99 (1963)
- 54) D.Schulte-Frohlinde und K.Eiben,
Sixth International Symposion on free Radikals,
Cambridge 1963
- 55) M.J.Blandamer, L.Shields und M.C.R.Symons,
Nature (London) 200, 902 (1963)
- 56) D.Schulte-Frohlinde und K.Eiben,
in: Atomstrahlung in Medizin und Technik,
K.Thiemig-Verlag, München 265 (1964)
- 57) J.E.Bennett, B.Mile und A.Thomas,
Nature (London) 201, 919 (1964)

- 58) T.P.Das,
Advances Chem. Physics IV 303 (1962)
- 59) M.Gold und W.Jolly,
J. Inorg. Chem. 1, 818 (1963)
- 60) M.C.R.Symons,
Quarterly Review (L) 13, 99 (1959)
- 61) J.Jortner,
J. chem. Physics 30,839 (1959)
- 62) H.C.Clark, A.Horsfield und M.C.R.Symons,
J. chem. Soc. (London) 2478 (1959)
- 63) J.Jortner,
Rad. Research Suppl. 4, 24 (1964)
- 64) J.A.Taub, M.C.Sauer und L.M.Dorfman,
Disc. Faraday Soc. 36, 206 (1963)
- 65) R.Marx, G.Leach und M.Horani,
J. chem. Phys. 60, 726 (1963)
- 66) J.S.Hyde,
Phys. Rev. 119, 1483 (1955)
- 67) L.Onsager,
Rad. Research Suppl. 4, 13 (1964)
- 68) Th.Ackermann,
Disc. Faraday Soc. 24, 180 (1957)
- 69) H.Remy,
Lehrbuch der Anorganischen Chemie Bd.I 5.Aufl. 75 (1950)
- 70) M.Eigen,
Angew. Chem. 75, 489 (1963)
- 71) A.Maximadshy und F.Dörr,
Z. Naturforsch. 19b, 359 (1964)

- 72) J.H.Baxendale,
Rad. Research Suppl. 4, 139 (1964)
- 73) J.W.Boag,
private Mitteilung
- 74) J.T.Allan, E.M.Hayon und J.J.Weiss,
J. chem. Soc. (London) 1959, 3913
- 75) J.A.Ghormley und A.C.Stewart,
J. Amer. chem. Soc. 78, 2934 (1956)
- 76) F.S.Dainton und F.T.Jones,
Rad. Research 17, 388 (1962)
- 77) M.R.Ronayne, J.P.Guarino und W.H.Hamill,
J. Amer. chem. Soc. 84, 4230 (1962)
Rad. Research 17, 379 (1962)
J. Amer. chem. Soc. 86, 777 (1964)
- 78) G.C.Hoijtink und P.J.Zandstra,
Mol. Physics 3, 371 (1960)
- 79) T.R.Tuttle, R.L.Ward und S.I.Weissman,
J. chem. Physics 25, 189 (1956)
- 80) R.L.Ward und S.I.Weissman,
J. Amer. chem. Soc. 76, 3612 (1954)
- 81) A.F.Kip, C.Kittel, R.A.Levy und A.M.Portis,
Phys. Rev. 91, 1066 (1953)
- 82) N.W.Lord,
Phys. Rev. 105, 756 (1957)
- 83) A.M.Portis,
Phys. Rev. 100, 1219 (1955)

- 84) S.A.Altshuler und B.M.Kosyrew,
Paramagnetische Elektronenresonanz,
Verlag H. Deutsch, Zürich (1964) p 295
- 85) J.Kaplan und C.Kittel,
J. chem. Physics 21, 1429 (1953)
- 86) J.A.Simmons,
J. chem. Physics 36, 469 (1962)
- 87) E.J.Hart, S.Gordon und D.A.Hutchison,
J. Amer. chem. Soc. 74, 5548 (1952)
J. Amer. chem. Soc. 75, 6165 (1953)
- 88) E.J.Hart, D.A.Hutchison und S.Gordon,
J. Amer. chem. Soc. 78, 1768 (1956)
- 89) V.A.Sharpatyi und Y.N.Molin,
Russ. J. phys. Chem. 35, 721 (1961)
- 90) C.Chachaty und E.Hayon,
Nature (London) 200, 59 (1963)
- 91) J.E.Bennett, D.J.E.Ingram, M.C.R.Symons, P.George,
J.S.Griffith und D.Schonland,
Proc. phys. Soc. A 69, 556 (1956)
- 92) J.Rabani und C.Stein,
J. chem. Physics 37, 1865 (1962)
- 93) F.S.Dainton und D.B.Peterson,
Proceed. Roy. Soc. (London) A 267, 443 (1962)
- 94) G.Czapski und A.O.Allen,
J. physic Chem. 66, 262 (1962)