

2. Ex.

KFK-1063:2

Nicht entleihbar

KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE

Juli 1969

Gesellschaft für Kernforschung m. B. H.
Zentralbibliothek
13. Feb. 1970

KFK 1063

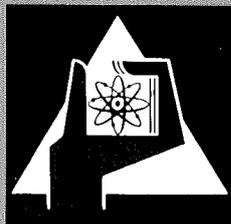
Institut für Kernverfahrenstechnik

Impulsradiolyse bei hohem Druck: Druckabhängigkeit des
Absorptionsspektrums und der Lebensdauer hydratisierter Elektronen

Anordnung zur Impulsradiolyse bei hohem Druck

U. Schindewolf, H. Kohrmann, G. Lang

Kernforschungszentrum
Karlsruhe



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

TA8.484

SONDERDRUCK

Impulsradiolyse bei hohem Druck: Druckabhängigkeit des Absorptionsspektrums und der Lebensdauer hydratisierter Elektronen^[**]

Von U. Schindewolf, H. Kohrmann und G. Lang^[*]

Physikalische und chemische Eigenschaften solvatisierter Elektronen in flüssigem Ammoniak^[1] (elektrische Leitfähigkeit^[2], Absorptions-^[3,4], Reflexions-^[4] und ESR-Spektrum^[5], physikalische^[6] und chemische Gleichgewichte^[7]) hängen stark vom Druck ab. Die in Metall-Ammoniak-Lösungen durch Dissoziation des Metalls entstehenden solvatisierten Elektronen reagieren nur langsam mit dem Lösungsmittel und haben eine hohe Lebensdauer (> Monate).

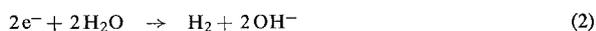
Vergleichende Untersuchungen des Druckeinflusses an hydratisierten, d.h. in Wasser gelösten Elektronen^[8] setzen wegen deren schneller Reaktion mit Wasser (Lebensdauer < 1 ms) die Erzeugung dieser Elektronen unter Druck und schnell ansprechende Nachweismethoden voraus.

Wir haben nun die Druckabhängigkeit des Absorptionsspektrums und der Lebensdauer hydratisierter Elektronen gemessen, die durch Radiolyse wäßriger Lösungen mit den energiereichen Elektronen eines im Impulsbetrieb arbeitenden Elektronenlinearbeschleunigers gebildet wurden (bis zu 300 Impulse von 5 μ s Dauer je s; 15 MeV, 0.5 A). Die Bestrahlungen wurden in einer Hochdruckkuvette^[9] (Wandstärke 2.5 mm) im gekreuzten Strahlengang des Beschleunigers und eines Spektralphotometers mit Photokathode als Lichtdetektor durchgeführt.

Durch strahleninduzierte Ionisation des Wassers entstehen hydratisierte Elektronen,



die mit zugesetzten Substraten, mit anderen Radiolyseprodukten (H^+ , OH^- , H etc.) sowie mit dem Wasser selbst reagieren. Die „bimolekulare“ Reaktion mit Wasser führt zu Wasserstoff ($k \approx 10^{10} \text{ l/mol} \cdot \text{s}$)^[8]



und begrenzt bei Abwesenheit anderer reaktiver Stoffe die Lebensdauer der Elektronen. Um nur diese Reaktion beobachten zu können, werden die anderen Radiolyseprodukte durch Wasserstoff und Hydroxidionen abgefangen^[8] (Vorratslösung: 0.01 M NaOH, unter Normaldruck mit Wasserstoff gesättigt):



Durch Reaktion (6) wird so zugleich die Ausbeute an hydratisierten Elektronen verdoppelt. Da sich die Elektronen dann – sofern keine Verunreinigungen zugegen sind – nur mit Wasser nach Reaktion (2) umsetzen und sich die Reaktionsfolge (1) bis (6) kompensiert, erfährt die Lösung bei der Bestrahlung keine bleibende Veränderung.

Nach einem Elektronenimpuls nimmt die Lichtdurchlässigkeit der Lösung im Wellenlängenbereich von etwa 0.4 bis 1.0 μm infolge der direkten und verzögerten Bildung der hydratisierten Elektronen bis zu 50 μs lang ab, um dann infolge

Reaktion (2) (bei allen bisherigen Versuchen im Stahlauto-klassen war der in Bezug auf die Elektronen in zweiter Ordnung ablaufenden Reaktion (2) eine Reaktion erster Ordnung mit einer nicht definierten Verunreinigung überlagert) innerhalb 1 ms wieder auf den Wert der unbestrahlten Lösung anzusteigen.

Aus der Wellenlängenabhängigkeit der optischen Dichte der Lösung ($\sim \epsilon \cdot c_e$) nach einem Elektronenimpuls ergibt sich das Absorptionsspektrum der hydratisierten Elektronen. Aus der Zeitabhängigkeit der optischen Dichte ergibt sich die Zeitabhängigkeit der Konzentration der Elektronen und damit ihre Reaktionsgeschwindigkeit.

a) Druckabhängigkeit des Absorptionsspektrums

In Abbildung 1 ist die relative optische Dichte der Lösungen, rückextrapoliert auf den Zeitpunkt des Impulsendes, für 1 und 1000 atm Druck gegen die Wellenlänge aufgetragen. Die 1000 atm-Kurve ist auf die 1 atm-Kurve normiert. Beide Kurvenzüge wurden aus den Meßpunkten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter der Annahme einer Gaußkurve berechnet.

Das Absorptionsmaximum des 1 atm-Spektrums liegt in Übereinstimmung mit Literaturdaten^[8] bei 0.72 μm , das des 1000 atm-Spektrums ist um $200 \pm 50 \text{ \AA}$ ins Blaue verschoben. Diese Blauverschiebung, die wir auch bei solvatisierten Elektronen in Ammoniak gefunden haben^[3] und die der Rotver-

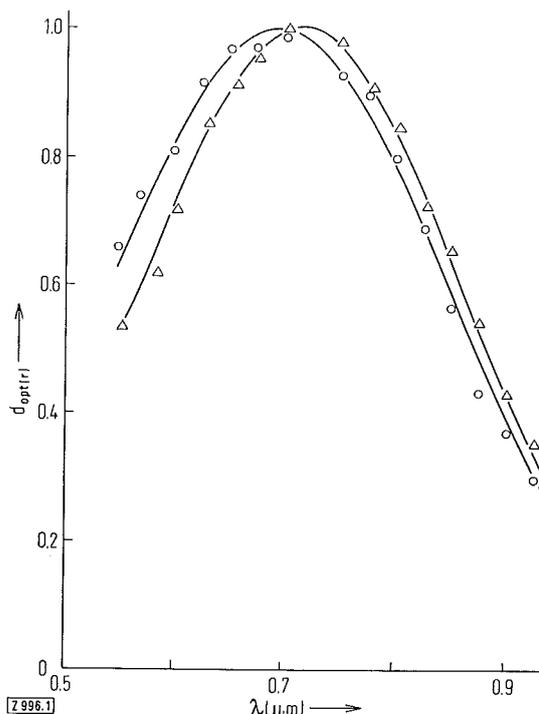


Abb. 1. Absorptionsspektrum hydratisierter Elektronen bei 24 °C und 1 atm (Δ) bzw. 1000 atm (\circ). Die eingezeichneten Meßpunkte sind Mittelwerte aus je 5 Einzelmessungen.

schiebung der Spektren bei Temperaturerhöhung^[1,3,4,8] gegenüber gestellt werden muß, läßt sich nach dem Hohlraummodell von Jortner^[10] durch Kompression des von den gelösten Elektronen eingenommenen freien Raumes deuten.

Büroexpress

Gesellschaft für Kernforschung e. B. W. Karlsruhe

Nr.

2

Das Produkt aus ϵ_{\max} und c_e^- ist nach Abbildung 1 innerhalb der Fehlergrenze druckunabhängig. Da nach Untersuchungen von Hentz et al. [11], die die Ausbeute stabiler Radiolyseprodukte bei der γ -Bestrahlung wässriger Lösungen unter Druck studierten, die Strahlenausbeute hydratisierter Elektronen unabhängig vom Druck ist, folgt, daß auch ihr maximaler Extinktionskoeffizient druckunabhängig ist.

b) Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Abbildung 2 zeigt die zeitliche Änderung der relativen optischen Dichte ($\sim c_e^-$) bei 1 und 1000 atm, jeweils für die Wellenlänge maximaler Absorption. Die Meßpunkte für beide Drücke liegen innerhalb der Fehlergrenze auf einer Kurve, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit oder die mittlere Lebensdauer der hydratisierten Elektronen in Bezug auf Reaktion (2) – und in Bezug auf die Reaktion mit der nicht identifizierten Verunreinigung – ist druckunabhängig, das Aktivierungsvolumen dieser Reaktionen ist verschwindend klein. Die

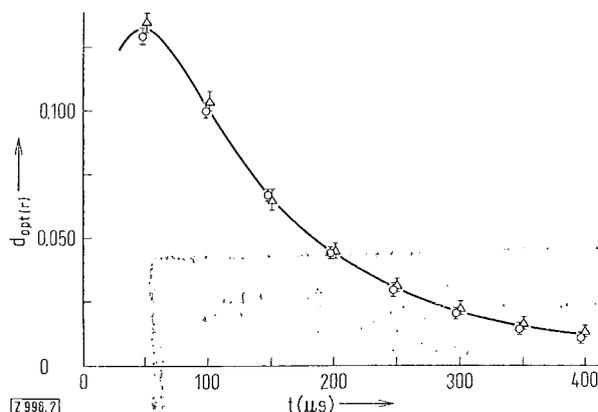


Abb. 2. Zeitliche Abhängigkeit der optischen Dichte einer wässrigen Lösung nach einem Elektronenstrahlimpuls bei 24 °C und 1 atm (Δ) bzw. 1000 atm (\circ). Die eingezeichneten Meßpunkte sind Mittelwerte aus je 5 Messungen.

direkten Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit unter Druck bestätigen die von Hentz [11] auf indirektem Wege erhaltenen Ergebnisse.

Bei einigen vorläufigen Messungen [12] der sehr langsamen Reaktion zwischen solvatisierten Elektronen und Wasser in flüssigem Ammoniak (20% H_2O , 80% NH_3 ; Lebensdauer

der Elektronen in der Größenordnung von 10 s bis 1 min; Aktivierungsenergie < 3 kcal/mol) finden wir bei Druckerhöhung um 1000 atm eine Beschleunigung auf das Drei- bis Vierfache, entsprechend einem Aktivierungsvolumen von etwa -25 ml/mol. Die verschiedene Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit in Wasser und Ammoniak spiegelt den unterschiedlichen Raumbedarf der solvatisierten Elektronen in den beiden Lösungsmitteln wieder (in Wasser < 20 ml/mol, in Ammoniak 60 bis 90 ml/mol).

Eingegangen am 12. Mai 1969 [Z 996]

[*] Prof. Dr. U. Schindewolf, Dipl.-Phys. H. Kohrmann und Dipl.-Phys. G. Lang
Institut für Kernverfahrenstechnik der Universität
und des Kernforschungszentrums
75 Karlsruhe, Postfach 3640

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken dem Institut für Strahlentechnologie der Bundesanstalt für Lebensmittelfrischhaltung für die Bereitstellung und Herrn M. Rudolf für die Bedienung des Linearbeschleunigers.

[1] Zusammenfassung: U. Schindewolf, *Angew. Chem.* 80, 165 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 190 (1968); vgl. auch dort zitierte Literatur.

[2] U. Schindewolf, K. W. Bölddeker u. R. Vogelsgesang, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 70, 1161 (1966).

[3] U. Schindewolf, *Angew. Chem.* 79, 585 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 575 (1967).

[4] R. Vogelsgesang, Dissertation, Universität Karlsruhe 1969.

[5] K. W. Bölddeker, G. Lang u. U. Schindewolf, unveröffentlicht.

[6] U. Schindewolf, G. Lang u. K. W. Bölddeker, *Z. physik. Chem. N. F.* 1969, im Druck.

[7] U. Schindewolf, R. Vogelsgesang u. K. W. Bölddeker, *Angew. Chem.* 79, 1064 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 1076 (1967); K. W. Bölddeker, G. Lang u. U. Schindewolf, *Angew. Chem.* 81, 118 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 138 (1969).

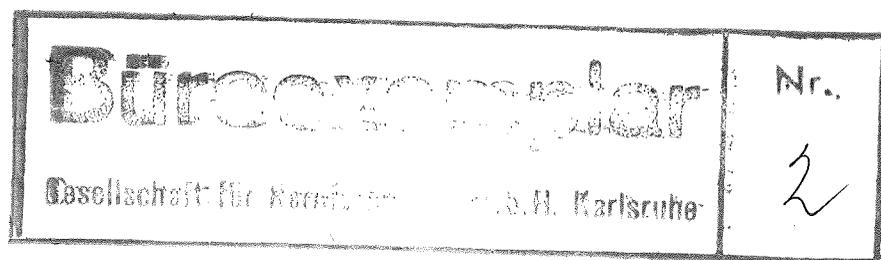
[8] Solvated Electron. *Advances Chem. Ser.* 50, 1965.

[9] U. Schindewolf, G. Lang u. H. Kohrmann, *Chemie-Ing.-Techn.*, im Druck.

[10] J. Jortner, *J. chem. Physics* 30, 839 (1959); *Radiat. Res. Suppl.* 4, 24 (1964); J. Jortner, S. A. Rice u. E. G. Wilson in G. Lepoutre u. M. J. Sienko: *Solutions Métal-Ammoniac*. Benjamin, New York 1964, S. 222.

[11] R. R. Hentz, Farhatziz u. D. J. Milner, *J. chem. Physics* 47, 4865 (1967).

[12] U. Schindewolf u. R. Olinger, Vortrag auf der 68. Bunsentagung, Frankfurt 1969.



Anordnung zur Impulsradiolyse bei hohem Druck

Prof. Dr. U. Schindewolf, Dipl.-Phys. G. Lang und Dipl.-Phys. H. Kohrmann

Institut für Kernverfahrenstechnik der Universität und des Kernforschungszentrums
Karlsruhe

Unsere früheren Untersuchungen über das Verhalten von stabilen Metall-Ammoniak-Lösungen unter hohem Druck zeigten, daß die physikalischen und chemischen Eigenschaften der durch Dissoziation des gelösten Metalls entstehenden solvatisierten Elektronen stärker vom Druck abhängen als die Eigenschaften anderer in Ammoniak gelöster Stoffe (Literaturangaben vgl. [1]). Diese hohe Druckabhängigkeit ist bedingt durch den großen Volumenbedarf der solvatisierten Elektronen (60 bis 90 ml/mol). Entspre-

chende Druckuntersuchungen an den kurzlebigen hydratisierten, d. h. in Wasser gelösten Elektronen (Lebensdauer < 1 ms), konnten bisher nicht durchgeführt werden, da diese Untersuchungen die Erzeugung der hydratisierten Elektronen in Kombination mit schnell ansprechenden Nachweismethoden unter Druck voraussetzen. Im folgenden wird eine Apparatur beschrieben, die die Untersuchung des Absorptionsspektrums und der Reaktionsgeschwindigkeit impulsradiolytisch erzeugter hydratisierter Elektronen unter Druck bis zu 1000 at ermöglicht. Sie setzt sich, wie Abb. 1 zeigt, aus dem Hochdrucksystem, dem optischen System und dem Linearbeschleuniger zusammen.

[1] U. Schindewolf, H. Kohrmann u. G. Lang, Angew. Chem., 81, 496 [1969].

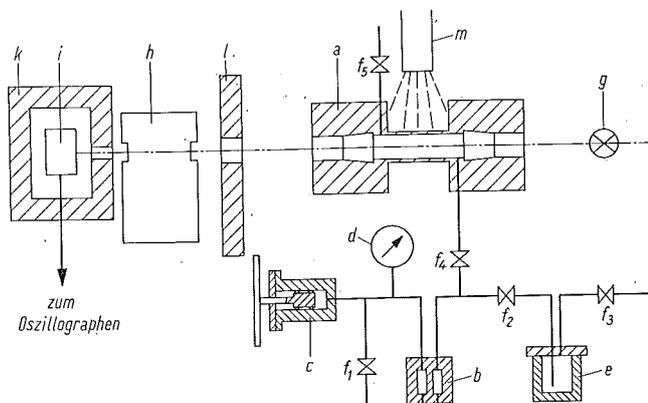


Abb. 1. Anordnung für impulsradiolytische Untersuchungen unter Druck.

a Hochdruck-Küvette, b Druckvermittler, c Druckgenerator, d Manometer, e Flüssigkeitsvorratsautoklaven, f_1 bis f_5 Ventile, g Lampe, h Monochromator, i Lichtdetektor, k und l Blei-Ab-schirmung, m Linearbeschleuniger.

Das Hochdrucksystem

Das Hochdrucksystem besteht aus der Hochdruckküvette $a^{1)}$, dem Druckvermittler $b^{1)}$, dem Druckgenerator $c^{2)}$, dem Manometer $d^{3)}$ und dem Flüssigkeitsvorratsautoklaven e . Diese aus VA-Stahl gefertigten Teile sind über Hochdruckkapillaren²⁾ miteinander verbunden. Die nach außen führenden Ventile²⁾ f_1 , f_3 und f_5 dienen zum Reinigen, Evakuieren und Füllen des Systems.

Im Druckgenerator wird der Druck durch Eindringen eines zylinderförmigen Stempels in einen mit Wasser gefüllten Zylinder (Volumen 10 ml) erzeugt. Um zu vermeiden, daß bei der Druckerhöhung das mit Schmieröl verunreinigte Wasser aus der Pumpe in die Küvette gedrückt wird, ist zwischen beide der Druckvermittler b mit einem Innenvolumen von 10 ml geschaltet.

Bei der Konstruktion der Hochdruckküvette (Abb. 2) mußte bezüglich der Wandstärke ein Kompromiß geschlossen werden. Die Wände mußten einerseits so stark sein, daß sie dem geforderten Druck von wenigstens 1 000 at standhalten, sie mußten aber andererseits so dünn gehalten werden, daß

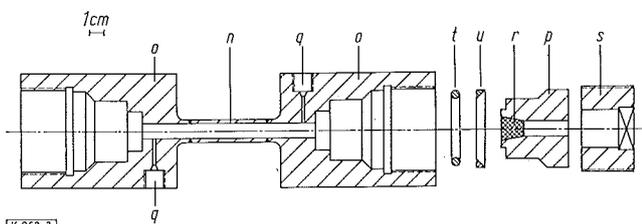


Abb. 2. Schnitt durch die Hochdruck-Küvette.

n Mittelteil, o Stahlkörper, p Fensterhalterungen, q Kapillaren, r Saphir-Fenster, s Hohl-schraube, t Dichtring, u Gleitring.

die die Radiolyse auslösenden Elektronen nicht vollständig abgebremst werden. Die praktische Reichweite von 10-MeV-Elektronen in Stahl ist annähernd $5 \text{ g/cm}^2 \approx 6 \text{ mm}$. Um zu gewährleisten, daß die Lösung auf ihrem ganzen Querschnitt gleichmäßig den Elektronen ausgesetzt ist, wurde die Wandstärke auf 2,5 mm festgelegt. Bei dieser Wandstärke und einer Belastbarkeit von 1000 at darf der innere Durchmesser unter Berücksichtigung einer zweifachen Sicherheit 10 mm nicht überschreiten.

Da in das dünnwandige Rohr weder die Fenster noch die Verbindungskapillaren eingesetzt werden können, ist nur der dem Elektronenstrahl ausgesetzte 7 cm lange Mittelteil n der Hochdruckküvette nach den angegebenen Maßen gefertigt. An die beiden Enden sind massive, der Länge nach aufgebohrte V2A-Stahlkörper o angeschweißt, in die die Fensterhalterungen p und Kapillaren q eingeschraubt werden. Die für Licht im Wellenlängenbereich von 0,3 bis $5 \mu\text{m}$ durchlässigen, konischen Saphir-Fenster $r^{4)}$ sind in die entsprechend ausgebohrten Halterungen p eingeschliffen, die mit Hohl-schrauben s und zugehörigen Dicht- und Gleit-ringen t und u in die Endstücke des Autoklaven druckfest eingeschraubt sind. Die konische Form der Fenster gewährleistet ohne zusätzliche Maßnahmen eine einwandfreie Dichtung zwischen Fenster und Halterung.

Zur Reinigung wird durch das Hochdrucksystem mehrere Stunden überhitzter Wasserdampf geblasen. Die evakuierte Küvette wird über das Ventil f_2 (Abb. 1) mit der in dem Vorratsautoklaven e unter leichtem Überdruck befindlichen Meßlösung gefüllt.

Das optische System

Die Hochdruckküvette, die auf einer optischen Bank angebracht ist, befindet sich im Strahlengang eines Spektral-photometers⁵⁾ (Lampe g , Monochromator h , Lichtdetektor i). Der Lichtdetektor⁶⁾ wandelt Schwankungen des einfallenden Lichtes infolge Änderung der Lichtdurchlässigkeit der bestrahlten Lösung in dazu proportionale elektrische Signale um, die über einen Impedanzwandler auf die Ablenkplatten eines durch den Elektronenbeschleuniger getriggerten Kathodenstrahl-Oszillographen⁷⁾ gegeben werden. Das System wird durch Einschalten einer rotierenden Lochscheibe in den Strahlengang (wechselweise 0 und 100% Lichtdurchgang) geeicht.

Da die Photozelle geringfügig auch auf die direkte und rückgestreute Bremsstrahlung anspricht, wurde sie allseitig mit einer 5 cm starken Blei-Schicht k abgeschirmt. Um Verfärbungen des Prismas und der Linsen durch Strahlenschädigung zu vermeiden, wurde der Monochromator ebenfalls durch eine 5 cm starke Blei-Schicht l gegenüber dem Elektronenstrahl abgeschirmt.

Der Elektronenbeschleuniger

Die Radiolyse der Lösung wird durch energiereiche Elektronen eines Linearbeschleunigers $m^{8)}$ ausgelöst, der bis zu 300 Elektronenimpulse mit einer Impulsdauer von je $5 \mu\text{s}$ liefert. Bei einer Energie von 10 MeV lassen sich Impulsströme bis zu 500 mA erzielen.

¹⁾ a und b wurden in der Institutswerkstatt gebaut.

²⁾ High Pressure Equipment Co., Erie/Penn. (USA).

³⁾ Haenni & Cie. mbH, Bad Cannstatt.

⁴⁾ Badische Industrie-Edelstein-Gesellschaft mbH, Elzach/Schwarzwald.

⁵⁾ Spektralphotometer PMQII, Carl Zeiss, Oberkochen.

⁶⁾ Photozelle 90 AV bzw. 90 CV für die Wellenlängenbereiche von 0,3 bis $0,65 \mu\text{m}$ bzw. $0,6$ bis $1 \mu\text{m}$, Valvo GmbH, Hamburg.

⁷⁾ Oszillar M214, Siemens AG, Karlsruhe.

⁸⁾ Elektronen-Linearbeschleuniger V-7703 der Firma Varian Associates, Palo Alto/Cal. (USA). – Wir danken dem Institut für Strahlentechnologie der Bundesanstalt für Lebensmittel-frischhaltung für die Bereitstellung sowie Herrn *M. Rudolf* für die Bedienung des Linearbeschleunigers.

Empfindlichkeit der Anordnung

Der Elektronenstrahl ist im Abstand von 3 m vom Beschleunigungssystem, der aus apparativen Gründen eingehalten werden muß, auf etwa 100 cm² aufgefächert, so daß sich am Ort des Meßsystems eine Impulsstromdichte von maximal 5 mA/cm² \triangleq $1,5 \cdot 10^{11}$ Elektronen/cm² ergibt. Die energiereichen Elektronen geben in Wasser infolge Ionisation und Anregung je Zentimeter Laufweg eine Energie von etwa 1 MeV ab. Bei einer Ausbeute von 2,5 solvatisierten Elektronen je 100 eV absorbiert Energie werden also je Elektronenimpuls etwa $3,75 \cdot 10^{16}$ solvatisierte Elektronen je Milliliter gebildet. Da unter den gewählten experimentellen Bedingungen die mittlere Lebensdauer der Elektronen (150 μ s) groß ist gegenüber der Impulsdauer, kann nach Impulsende mit einer Maximalkonzentration solvatisierter Elektronen von $6 \cdot 10^{-6}$ mol/l gerechnet werden. Die maximale Änderung der optischen Dichte D der Lösung infolge der Bildung solvatisierter Elektronen

$$D = \varepsilon \cdot c \cdot d = \lg \frac{I_0}{I}$$

(ε molarer Extinktionskoeffizient = $1,5 \cdot 10^4$ l/mol \cdot cm beim Absorptionsmaximum 7200 Å; c Konzentration der hydratisierten Elektronen; d Lichtweg = 7 cm, I_0 Lichtdurchlässigkeit der unbestrahlten Lösung, I Lichtdurchlässigkeit der bestrahlten Lösung) ist damit im Absorptionsmaximum der solvatisierten Elektronen etwa 0,63, so daß nach dem Beersehen Gesetz die Lichtdurchlässigkeit der bestrahlten Lösung nach Impulsende um maximal 75% abnehmen kann. Da noch Änderungen der Lichtdurchlässigkeit von 1% gut nachgewie-

sen werden können, bereitet der photometrische Nachweis der solvatisierten Elektronen mit der beschriebenen Anordnung auch bei einer hundertfach kleineren Konzentration (10^{-8} bis 10^{-7} mol/l) keine Schwierigkeiten.

Die beschriebene Anordnung wurde getestet durch die Untersuchung der Druckabhängigkeit des Absorptionsspektrums und der Lebensdauer hydratisierter Elektronen [1]. Das Spektrum, dessen Absorptionsmaximum unter Normalbedingungen bei 0,72 μ m liegt, wird bei Drucksteigerung auf 1000 at um 200 ± 50 Å zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Diese Verschiebung kann ebenso wie die des Spektrums gelöster Elektronen in Ammoniak (Absorptionsmaximum bei 1,5 bis 1,8 μ m, Verschiebung je nach Temperatur 500 bis 1000 Å/1000 at) durch eine Kompression der von den Elektronen besetzten Lösungsmittel Hohlräume gedeutet werden. Die Lebensdauer der hydratisierten Elektronen, die durch die Reaktion mit Wasser



begrenzt ist (Geschwindigkeitskonstante: 10^{10} l/mol \cdot s), wird vom Druck nicht beeinflusst. Im Gegensatz dazu ergibt sich für die gleiche Reaktion in flüssigem Ammoniak bei Drucksteigerung um 1000 at eine Beschleunigung auf das Drei- bis Vierfache. Diese unterschiedliche Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit oder des daraus folgenden Aktivierungsvolumens der Reaktionen ist auf den unterschiedlichen Raumbedarf der solvatisierten Elektronen in Wasser (< 23 ml/mol) und in Ammoniak (60 bis 90 ml/mol) zurückzuführen.

Eingegangen am 19. Mai 1969 [K 062]