

KfK 4973
Januar 1992

**Literaturstudie und
experimentelle Untersuchungen
zur Bildung von organischen
Iodverbindungen in Alken-,
Alkanol- sowie Benzol-Dampf/
Luft-Gemischen mit Radioiod im
Strahlenfeld**

W. Leskopf
Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik
Projekt Nukleare Sicherheitsforschung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik
Projekt Nukleare Sicherheitsforschung

**Literaturstudie und experimentelle Untersuchungen zur Bildung von
organischen Iodverbindungen in Alken-, Alkanol- sowie Benzol-Dampf/Luft-
Gemischen mit Radioiod im Strahlenfeld**

KfK 4973

Werner Leskopf

unter Mitarbeit von *Susanne Holl, Kurt Bleier*

Untersuchungen im Rahmen des vom BMU geförderten Vorhabens St.Sch. 921
"Untersuchungen zum Auftreten und zur Abscheidung von penetrierenden Iod-
verbindungen in der Abluft von Kernkraftwerken"

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Literaturstudie und experimentelle Untersuchungen zur Bildung von organischen Iodverbindungen in Alken-, Alkanol- sowie Benzol-Dampf/Luft-Gemischen mit Radioiod im Strahlenfeld

Zusammenfassung

Die Untersuchungen gehen von der Annahme aus, daß diese Verbindungen in der Gasphase durch strahlen-induzierte Reaktion mit Radioiod entstehen. Benzol-, Alkohol-(Methanol, Ethanol) und Alken (Ethylen, Propylen) Dampf/Luft-Gemische und Iod wurden in einer Co-60-Gammaquelle radiolysiert. Als Parameter wurden die Konzentrationen und die Bestrahlungsdosen ($2 \text{ E} + 03 \text{ Gy} - 6 \text{ E} + 04 \text{ Gy}$) variiert. Die gasförmigen Reaktionsmischungen wurden mit einem ECD- und einem MSD-Detektor qualitativ und quantitativ in Hinblick auf schwerabscheidbare Iodverbindungen analysiert.

Literature study and experimental investigations into the production of organic iodine compounds in alkene, alkanol as well as benzene - vapour/air mixtures with radioiodine in the radiation field

Abstract

It was assumed in these investigations that these compounds originated in the gas phase by irradiation - induced reactions with radioiodine. Benzene, alcohol (methanol, ethanol) and alkene (ethylene, propylene) vapour/air mixtures were radiolysed with iodine in a Co-60 gamma source. The parameters varied were the concentrations and the irradiation doses ($2 \text{ E} + 03 \text{ Gy} - 6 \text{ E} + 04 \text{ Gy}$). The gaseous reaction mixtures were analysed qualitatively and quantitatively by an ECD- and an MSD-detector for iodine compounds difficult to separate.

Inhaltsverzeichnis

Literaturstudie zur Radiolyse und Alkyliodidbildung 1 - 12

1.	Bestrahlung von Alkanolen, Alkenen und Benzol	1
1.1	Zur Bestrahlung von Alkanolen	1
1.1.1	Methanol	2
1.1.2	Ethanol	3
1.2	Bestrahlung von Alkenen, Alkinen und Benzol	5
1.2.1	Radiolyse des Ethylens	5
1.2.2	Radiolyse des Propylens	8
1.2.3	Radiolyse des Acetylens	9
1.2.4	Radiolyse des Benzols	9
2.	Alkyliodidbildung ohne Induktion durch Gammabestrahlung	12

Experimenteller Teil 13 - 31

3.	Bestrahlung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Alkanolen ..	13
3.1	Durchgeführte Experimente	13
3.2	Versuche mit Benzol als Beimengung	16
3.3	Bestrahlungen von Alkoholen als organischer Bestandteil	16
3.3.1	Methyliodidbildung	16
3.3.2	Ethyliodidbildung	18
3.4	Experimente mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen	19
3.4.1	Methyliodidbildung	19
3.4.2	Ethyliodidbildung	20
3.4.3	Propyliodidbildung	21
3.4.4	Vergleich der Methyl-, Ethyl- und Propyliodidbildung	22
3.5	G-Werte	23
3.5.1	Versuche mit Benzol als Beimengung	23
3.5.2	Bestrahlungen von Alkoholen als organischem Bestandteil	24
3.5.3	Experimente mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen	26
4.	Zusammenfassung - Benzol, Alkene und Alkanole	30
5.	Ausblick	31
6.	Literaturstellen	32

1. Bestrahlung von Alkanolen, Alkenen und Benzol

Die Bestrahlungen mit gasförmigen Alkanen, den wichtigsten organischen Radiolyseprodukten vieler kohlenstoffhaltiger Substanzen, sind im Rahmen des Vorhabens abgeschlossen. Vergleichbare Untersuchungen mit Alkoholen, Alkenen oder Alkinen lagen noch nicht vor und wurden anschließend durchgeführt. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind, wie gesättigte, wichtige Produkte bei der Radiolyse vieler organischer Verbindungen. Es wurden stark verdünnte Gasmischungen, bestehend aus Alkanolen, Alkenen und Benzol, mit elementarem Iod als Beimengung bestrahlt. Bei den Experimenten wurden die Konzentrationen sowie die Bestrahlungsdosen variiert.

Begleitend dazu wurde eine Literaturstudie zum Verhalten der betreffenden Gase und Dämpfe im Strahlenfeld durchgeführt. Aufgrund der bisherigen Untersuchungen wird angenommen, daß insbesondere die Primärprodukte, aber auch die Produkte der Radiolysen die Vorstufen für organische Iodverbindungen sind.

1.1 Zur Bestrahlung von Alkanolen

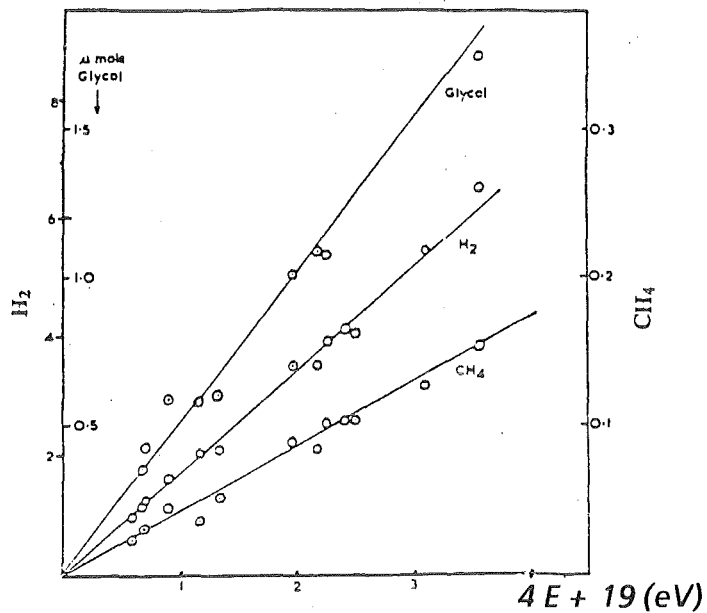
Bei der Bestrahlung von Alkanolen erfolgen primär Bindungsbrüche. Durch die Dissoziationen können verschiedene Radikale entstehen, Alkyl-, OH-, H- und sauerstoffhaltige Radikale, die durch weitere Dissoziation oder durch Dimerisation abreagieren oder die disproportionieren und andere Reaktionen eingehen können und Wasserstoff sowie auch Carbonylgruppen enthaltende Verbindungen bilden oder zu Glykolen als Hauptprodukte führen. Ein Teil der Produkte wird über angeregte Moleküle und über Ionen gebildet. Die Reaktionsweisen und Produktanteile sind abhängig von der Konstitution und der Art des bestrahlten Alkanols. Die G-Werte für die Gasbildung sind mit denen für Kohlenwasserstoffe vergleichbar, $G(\text{Gas})$ liegt i. allg. zwischen 3,5 und 4,5. Bei unsubstituierten Molekülen wird mehr Wasserstoff gebildet als bei substituierten. Am häufigsten erfolgen bei der Radiolyse von Alkanolen Brüche der Bindungen am α -C-Atom, dem C-Atom, das mit der OH-Gruppe verknüpft ist. C-O-Bindungsbrüche kommen bei aliphatischen Alkanolen, im Vergleich zu anderen Bindungsbrüchen an diesem C-Atom, nur halb so häufig vor. Von den anderen Bindungen brechen die C-H-Bindungen leichter als die C-C-Bindungen. Durch Bruch der C-C-Bindungen entstehen Kohlenwasserstoffe. Die übriggebliebenen sauerstoffhaltigen Reste können zu Glykolen dimerisieren, oder sich durch Bildung einer Carbonylverbindung stabilisieren. Aus sekundären Alkoholen entstehen dabei Aldehyde und Ketone, aus primären Aldehyde und aus tertiären Alkanolen können Ketone gebil-

det werden. Die Glykolausbeuten sind bei primären Alkoholen größer als bei höhersubstituierten. Alkene entstehen, wenn aus Alkoholen Wassermoleküle eliminiert werden.

1.1.1 Methanol

Bei der Radiolyse von Methanol entstehen Wasserstoff, Formaldehyd, Ethylenglykol, Methan und Kohlenmonoxid. Es wird eine lineare Abhängigkeit der Bildung von Methan, Formaldehyd und Glykol von der Dosis beobachtet. Abb. 1 zeigt, daß die Ausbeuten linear bei höheren Dosen ansteigen. Baxendale und Sedgwick /1/ bestrahlten reine Methanoldämpfe mit Co-60- γ -Strahlen und bestimmten die G-Werte für verschiedene Dosisleistungen. Bei um den Faktor 10 differierenden Dosisleistungen erhielten sie keine Veränderung der G-Werte. Bei Bestrahlungen in der Gasphase wird mehr Methanol zersetzt als bei Radiolysen von flüssigem Methanol, die G-Werte für Wasserstoff und Formaldehyd sind doppelt so groß. Wird Benzol zugemischt, erfolgt eine Erniedrigung der G-Werte für Wasserstoff und Formaldehyd. Meaburn und Mellows /2/ radiolysierten Methanoldampf bei 87 mm Druck und 20 °C, sie erhielten für reines Methanol, $G(\text{H}_2) = 11,1$, $G(\text{CO}) = 1,18$ und $G(\text{CH}_4) = 0,35$. Bei einer Dosis von $1,45 \text{ E} + 04 \text{ Gy}$ entspricht das circa 0,07% Umsetzung. Die Zugabe von Ethylen (0,01 % - 2 %) bewirkt eine Verringerung der Ausbeuten von $G(\text{H}_2) = 10,6$ auf $G(\text{H}_2) = 2,5$. Die Methan- und Kohlenmonoxidausbeuten bleiben unverändert. Die Stabilität der Methanausbeuten bei der Zugabe von Ethylen deutet darauf hin, daß Methan nicht nur durch radikalische Prozesse gebildet wird. Dafür spricht auch, daß ca. 9% aller Ionen nach dem Beschuß durch 70 eV Elektronen in einem Massenspektroskop CH_3^+ -Ionen sind, die von einem Methanolmolekül ein Wasserstoffatom abstrahieren und Methan bilden können. Die Zugabe von Sauerstoff verursacht eine Abnahme der $G(\text{CH}_4)$ -Werte, in diesem Falle blieben die Wasserstoffausbeuten und die CO-Ausbeuten konstant. Bei Sauerstoffanteilen von 0,005 % bis 0,08 % erfolgte eine Abnahme der $G(\text{CH}_4)$ -Werte auf 0,21 bis 0,11.

Abb. 1:
Methan-, Formaldehyd- und Glykolbildung bei der Radiolyse von Methanol in Abhängigkeit von der Dosis /1/



1.1.2 Ethanol

Bei der Radiolyse des reinen Ethanolampfes entstehen als Hauptprodukte (G größer 0,3) Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Methan, Ethan, Ethylen, Acetaldehyd, Formaldehyd und 2,3-Butandiol. Das wichtigste Radikal, das primär bei der Bestrahlung entsteht, ist das 1-Hydroxyethyl-Radikal. Hydroxymethyl-Radikale werden in geringerem Ausmaße gebildet. Myron und Freeman /3/ nehmen an, daß bei der Radiolyse des Ethanols das Ethoxyradikal ($CH_3CH_2O\cdot$) zwar in der flüssigen Phase, jedoch nicht in der Gasphase gebildet wird. Das 2-Hydroxyethylradikal dürfte in der Gasphase nicht gebildet werden, weil dort keine n-Alkanole unter den Produkten gefunden worden sind. Die Ergebnisse der Ion-Molekül-Reaktionen des Ethanols in einem Massenspektrometer zeigen an, daß der Wasserstoff in einer Alkanol-Hydroxygruppe weniger reaktiv ist als in Methylen- und Methylgruppen. Es erwies sich ferner, daß die relative Beteiligung an der Wasserstoffbildung der drei verschiedenen Gruppen im Ethanolmolekül in Richtung CH_3 ansteigt, $CH_2 < OH < CH_3$. In der flüssigen Phase sind diese Unterschiede ausgeprägter als in der Gasphase. Die $G(-\text{Ethanol})$ -Werte sind in der Gasphase fast doppelt so groß wie in der flüssigen Phase. $G(-\text{Ethanol}) = 7,5$ im Vergleich zu $G(-\text{Ethanol}) = 13,9$ bei Dosen größer $1,6 \cdot 10^4$ Gy. Die Ethanolmoleküle zerfallen in der Gasphase in kleinere Fragmente als in der flüssigen Phase, wo Reaktionen mit fremden Molekülen wahrscheinlicher sind. Je nach Reaktionsbedingungen und Parametern, wie Druck, Temperatur, Dosis oder Strahlenart differieren die G -Werte mehr oder weniger stark. Die Produktausbeuten ändern sich nur gering bei einem Temperaturanstieg von $60^\circ C$ auf $200^\circ C$. Eine Druckerhöhung von 45 Torr auf 1700 Torr bewirkt bei $150^\circ C$ eine Erniedrigung der Ausbeuten an Wasserstoff, Acetaldehyd sowie Ethylen und hat keinen Einfluß auf die Methan- und Kohlenmonoxidausbeuten zur Folge. Die Erniedrigung der Ethylenausbeuten bei höherem Druck kann damit erklärt werden, daß bei höheren Drücken die

Wahrscheinlichkeit der Desaktivierung durch Nachbarmoleküle gegenüber der Eliminierung von Wasser aus angeregten Ethanolmolekülen erhöht wird. Die Ethylenausbeuten sind in der Gasphase um einen Faktor von 10 größer als in der flüssigen Phase. Das hängt auch damit zusammen, daß die angeregten Ethanolmoleküle in der Gasphase länger existieren können, um durch Eliminierung eines Wassermoleküls Ethylen zu bilden. Dagegen ist in der flüssigen Phase die Wahrscheinlichkeit der Desaktivierung durch andere Moleküle größer als in der Gasphase. Ein Vergleich der Ausbeuten in der flüssigen und in der Gasphase bei der γ -Radiolyse sowie der α -Radiolyse zeigt, daß LET-Effekte in beiden Phasen auftreten.

Tabelle I: G-Werte einiger Produkte bei der Radiolyse des Ethanols

Produkt	Flüssigkeitsphase /3/	Gasphase /3/	Gasphase /4/
Wasserstoff	4,2	7,5	7,6
Methan	0,5	2,3	1,7
Kohlenmonoxid	0,04	0,6	1,1
Ethan	0,21	0,2	0,2
Ethylen	0,13	1,2	0,7
Acetylen	0,01	0,09	0,03
Acetaldehyd	1,8	3,5	4,5
1.2-Propandiol	0,12	0,9	0,15
2.3-Butandiol	2,4	3,1	1,2

Bestrahlung	Co-60- γ	Co-60- γ	Po-210- α
Dosis (x1 E + 04 Gy)	6,44	6,44	9,66
Dosisrate (Gy/s)	161	161	26,8
Temperatur (°C)	28	105	108

Methan wird gebildet, wenn ein Methylradikal von einem Ethanolmolekül ein Proton abstrahiert, wobei außer Methan ein Acetaldehydmolekül, ein 1-Hydroxyethyl-Radikal, oder ein anderes Radikal entsteht. Der durch Radikalfänger nicht reduzierbare Teil des Methans entsteht entweder durch unimolekulare Zersetzung von angeregten Ethanolmolekülen oder durch Disproportionierungsreaktionen. Bei Zugabe von Propylen werden die Ausbeuten an Wasserstoff ($G = 3,5$), Methan ($G = 0,32$), Kohlenmonoxid ($G = 0,71$) und Ethan ($G = 0,01$) drastisch reduziert, während sich die Ausbeute an Ethylen nicht merklich ändert. Die

Zugabe von 10% Sauerstoff reduziert die H_2 -Ausbeute stark und bewirkt eine Reduktion der Butandiolausbeuten um den Faktor 3. Wegen der deutlichen Abnahme der Wasserstoff- und Diolausbeuten durch Radikalfänger wird angenommen, daß $G(H\cdot)$ und der G-Wert für das 1-Hydroxyethyl-Radikal sehr groß sein müssen. Da bei $G(\text{Ethan})$ der gleiche Effekt auftritt, wird angenommen, daß Ethan hauptsächlich durch Kombination zweier Ethylradikale gebildet wird, die durch Fragmentierung von angeregten Alkoholmolekülen entstanden sind.

1.2 Bestrahlung von Alkenen, Alkinen und Benzol

Bei der Radiolyse der Alkene und Alkine werden sowohl C-H- als auch CC-Bindungen gebrochen. Die Wasserstoffabspaltung ist der wahrscheinlichste Prozeß, der nach einem Bindungsbruch beobachtet wird. Das Wasserstoffradikal lagert sich i. allg. an eine Mehrfachbindung an. Die entstehenden Zwischenprodukte sind nicht beständig und stabilisieren sich, indem sie höhermolekulare Produkte wie Polymere, aber auch niedermolekulare Gase bilden. Die charakteristische Reaktion jedoch ist die Polymerisation. Der Bruch einer C-H-Bindung, die einer CC-Doppelbindung benachbart ist, findet am leichtesten statt. Im Vergleich dazu sind CC-Bindungsbrüche bei der Radiolyse des Ethylens erwartungsgemäß relativ unwahrscheinlich. Die primär entstehenden Zwischenmoleküle können dimerisieren oder hochmolekulare Polymere bilden. Im Vergleich zur Radiolyse von Alkanen wird bei der Bestrahlung ungesättigter Kohlenwasserstoffe weniger Wasserstoffgas gebildet als bei gesättigten Kohlenwasserstoffen, $G(H_2)$ ist i. allg. nur ein Viertel so groß oder kleiner. Jedoch ist das Ausmaß der Zersetzung größer, $G(-M)$ liegt zwischen 11 und 10 000.

Falls das H-Radikal sich in einem angeregten Zustand befindet, kann es ein weiteres Wasserstoffradikal von einem benachbarten Molekül abstrahieren und zu Wasserstoffgas dimerisieren. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind im Gegensatz zu gesättigten gute Fänger für Kohlenstoff- und Wasserstoffradikale. Anders als bei der Radiolyse von Alkanen reagieren primär entstandene positive Ionen zunächst mit anderen Molekülen und gehen erst anschließend in einen neutralen Zustand über.

1.2.1 Radiolyse des Ethylens

Die Reaktion mit den höchsten Ausbeuten bei der Radiolyse des Ethylens ist die Polymerisation, die, weil von kommerziellem Interesse, gut untersucht ist. Im vorliegenden Zusammenhang soll nur kurz darauf eingegangen werden. Polyethylen wird über einen Radikalkettenmechanismus gebildet. Die G-Werte sind auch

hier von mehreren Parametern abhängig, z.B. wird durch höhere Temperaturen und höhere Drücke die Polymerisation stark begünstigt. Die G-Werte können dann sehr groß sein und bis zu 10 000 betragen. Acetylen, Ethan, Propan und n-Butan sind die niedermolekularen organischen Produkte bei der Ethylenradiolyse, in Tab. II sind die dazugehörigen G-Werte zusammengestellt. Auffallend ist, daß den Hauptanteil unter den entstehenden niedermolekularen organischen Gasen solche Gase bilden, die die gleiche Kettenlänge wie Ethylen besitzen.

Tabelle II: G-Werte einiger Hauptprodukte bei der Radiolyse von Ethylen /5/ (a druckabhängig; Werte für 50 Torr)

Produkt	G-Werte /5/
Acetylen	3,25
Ethan	0,66
Propan a	0,84
n-Butan	2,14
Ethylen	-20,5

Neben Radikalprozessen spielen bei der Bildung der Radiolyseprodukte molekulare Prozesse eine Rolle. Ethan, Ethylen und n-Butan werden vorwiegend durch Kombination und Disproportionierungsreaktionen von Methyl- und Ethylradikalen gebildet. Interessant ist, daß bei der Radiolyse des Ethylens neben Methyl- und Ethylradikalen auch Vinylradikale nachgewiesen werden konnten.

Die Ethylradikale entstehen durch Addition eines Wasserstoffatoms an Ethylen. Methylradikale werden vorwiegend über Ion-Molekül-Reaktionen gebildet. Eine der wesentlichen Prozesse dieser Art ist bei der Radiolyse des Ethylens die Reaktion eines Ethylen-Kations mit einem Ethanmolekül unter Erzeugung des Methylradikals und eines positiv geladenen Propylradikals. Die Kombination zweier Methylradikale führt zu Ethan. Ist eines oder beide der Reaktionspartner ein Ethylradikal, entsteht auf analoge Weise Propan und Butan. Zwei Ethylradikale haben aber auch die Möglichkeit zu disproportionieren, wobei ein Ethan- sowie ein Ethylenmolekül erzeugt wird. Erfolgt das Zusammentreffen eines Methyl- oder Ethylradikals mit Ethylen, so entsteht ein Propylradikal und im anderen Falle ein n-Butylradikal. Diese Moleküle sind sehr reaktiv und können höhermolekulare Alkane aufbauen. Acetylen wird durch molekulare Abspaltung aus angeregten Ethylenmolekülen gebildet. Auch kann es durch Ion-Molekülreaktionen entstehen. Wasserstoff entsteht größtenteils durch molekulare Zersetzungsprozesse,

bei denen keine frei diffundierenden Wasserstoffatome intermediär auftreten, z.B. durch den Zerfall von angeregtem Ethylen in Acetylen.

Die Wasserstoff- und Acetylenausbeuten sind bei Drücken zwischen 150 Torr und 1000 Torr unabhängig vom Druck, die G-Werte sind $G(\text{H}_2) = 1,2$ und $G(\text{C}_2\text{H}_2) = 2,4$. $G(\text{H}_2) = 1,2$ ist unabhängig vom Umsetzungsgrad, vom Druck und der Temperatur bis zu einer Wasserstoffproduktion von 0,3%, Drücke bis 200 psig und Temperaturen bis 120 °C. Auch ist der G-Wert unabhängig von der Dosisleistung zwischen $1,29 - 4,83 \text{ E} + 03 \text{ Gy/h}$ und anderen Parametern. So ändert der G-Wert sich kaum oder nicht bei der Radiolyse mit verschiedenen Strahlensorten (siehe. Abb. 2).

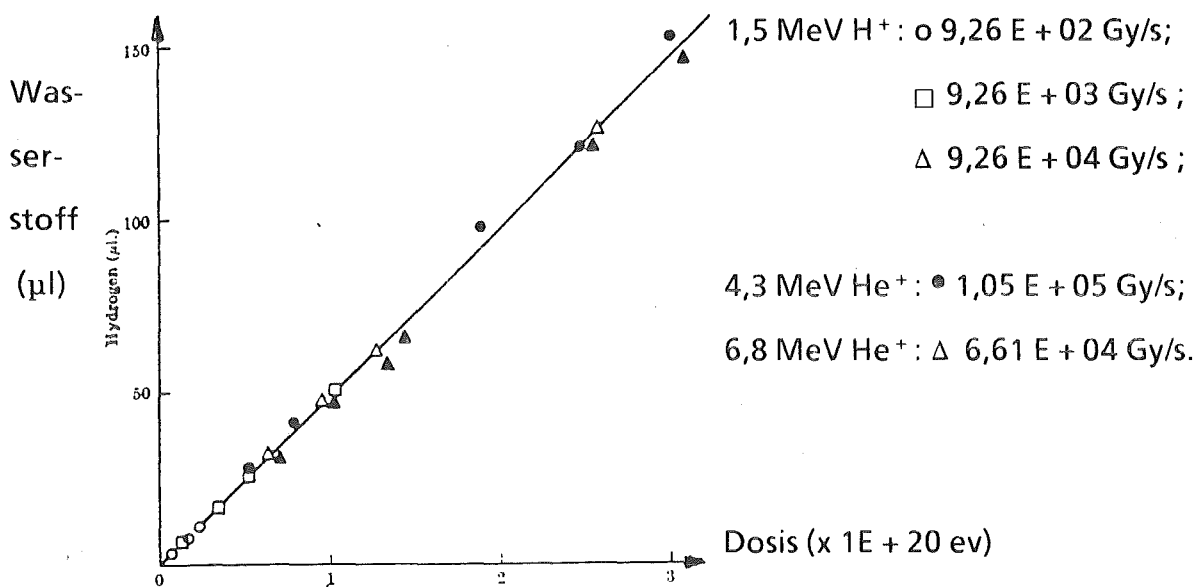


Abb. 2: Bildung von H₂ bei der Radiolyse des Ethylens /6/

Aufgrund dieser Daten kann die Wasserstoffausbeute bei der Radiolyse des Ethylens zur Dosismessung in der Gasphase herangezogen werden. Die Zugabe von Stickstoffmonoxid verringert die Ausbeuten des Acetylens nicht. Die Zugabe von Deuterium hat wenig oder keinen Einfluß auf die Entstehung des Acetylens und Ethylens, führt aber zu einem deutlichen Ansteigen der Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffe. Die Anwesenheit von N₂ bei der Ethylengasradiolyse beeinflusst die Ausbeuten der Kohlenwasserstoffe. Die G-Werte für die Acetylenbildung werden deutlich größer. Die Bildung von Acetylen wird erleichtert, da bei der Radiolyse entstandene angeregte N₂-Moleküle in der Lage sind, ihre Energie an Ethylenmoleküle abzugeben. Bei einem Druck unter 150 mm wird eine Erhöhung der Ausbeuten beobachtet. Das dürfte darauf zurückzuführen sein, daß bei Drücken unter 150 mm Dissoziation eines langlebigen angeregten Ethylenmoleküls erfol-

gen kann, wodurch Wasserstoff und Acetylen entstehen. Bei höheren Drücken ist dies nicht mehr möglich, da das angeregte Ethylenmolekül dort nicht langlebig genug ist und desaktiviert wird. Falls das Acetylenmolekül aus Molekülionen gebildet wurde, wird für diesen Fall angenommen, daß bei niedrigeren Drücken die Dissoziation eines Ethylen-Molekülions stattfindet, jedoch bei höheren Drücken eine Reaktion mit einem weiteren Ethylenmolekül erfolgt und keine Dissoziation. Weitere Faktoren, die Einfluß auf die G-Werte haben, sind die Ausmaße der Bestrahlungsgefäße und der LET. Die G-Werte für Wasserstoff, Methan, Acetylen, Ethan und Butan sind bei der Radiolyse des Ethylens unabhängig vom Oberflächen/Volumen-Verhältnis der Bestrahlungsgefäße. Der LET beeinflußt die G-Werte, i. allg. aber nicht die Art der gebildeten Produkte.

1.2.2 Radiolyse des Propylens

Die Radiolyse des Propylens verläuft größtenteils analog zur Radiolyse des Ethylens. Untersuchungen zeigten, daß neben Radikalprozessen auch hier molekulare Prozesse eine Rolle spielen. Eine Besonderheit ist, daß bei der Bestrahlung des Propylens hauptsächlich Allyl-, Isopropyl- und n-Propylradikale entstehen. Bezüglich der Mengenverhältnisse fällt auf, daß ungefähr soviel Allylradikale, wie n-Propyl- und Isopropylradikale zusammengenommen gebildet werden /1/. Es lassen sich auch Methylradikale bei der Radiolyse nachweisen. Man nimmt an, daß diese durch Zersetzung von angeregten n-Propylradikalen entstanden sind. Für die Bildung der Allylradikale wurde von Wagner /7/ folgende Reaktion vorgeschlagen:



Die Ausbeuten der Radikalsorten, die bei der Radiolyse des Propylens hauptsächlich gebildet werden, sind in Tab. III zusammengestellt. Die Werte sind durch Abfangen der reaktiven Moleküle mit C-14-Radikalen und der Analyse der dabei entstandenen markierten Kohlenwasserstoffe erhalten worden.

Baxendale und Sedgwick versuchten bei tiefer Temperatur Vinylradikale aufzuspüren. Im Gegensatz zur Radiolyse des Ethylens /2, 5/ konnten bei Propylen mittels ESR-Spektroskopie keine Vinylradikale nachgewiesen werden /1/.

Tabelle III: Radikalausbeuten bei der Radiolyse des Propylens

R	Relative Ausbeute % /8/	G-Werte für R	
		nach /8/	berechnet aus Ausbeuten nach /7/
CH ₃	9,90	0,20	-
n-C ₃ H ₇	12,3	0,25	0,27
i-C ₃ H ₇	33,0	0,67	0,58
Allyl	44,8	0,91	0,78

1.2.3 Radiolyse des Acetylens

Bei der Radiolyse des Acetylens wird kein Wasserstoff gebildet. Als niedermolekulares Hauptprodukt entsteht Benzol ($G = 5,1$), $G(-M) = 71,9$. $G(-\text{Acetylen})$ kann in der Gasphasendosimetrie als Referenz verwendet werden. Benzol entsteht durch Trimerisierung von angeregtem Acetylen durch Addition mit zwei weiteren Acetylenmolekülen. Bei einer Verringerung des Druckes unter 0,03 atm erfolgt eine Reduktion der Benzolbildung. Acetylen polymerisiert wie Ethylen durch Kettenreaktion, wobei die Strahlung den Kettenstart einleitet.

1.2.4 Radiolyse des Benzols

Die Primärreaktion bei der Radiolyse des Benzols ist die Abspaltung eines Wasserstoffatoms unter Bildung eines Phenylradikals. Beide Radikale können jeweils ein weiteres Benzolmolekül addieren, wobei ein Cyclohexadienyl-Radikal bzw. ein Phenylcyclohexadienyl-Radikal gebildet wird. Diese Radikale haben die Möglichkeit unter Kombination oder Disproportionierung weiterzureagieren, wobei Polymere entstehen können. Polymere sind die Hauptprodukte bei der Radiolyse der Aromaten. Die Summe der G-Werte der entstandenen Polymerverbindungen ist größer als die Summe der gasförmigen Produkte. Wenn Alkylbenzole radiolytisch werden erfolgt die Zersetzung bevorzugt an den Seitenketten, die deutlich labiler sind als der aromatische Ring. $G(-M)$ ist bei Aromaten ungefähr zehnmal kleiner als bei anderen Verbindungen. Wegen ihrer radiolytischen und ihrer thermischen Stabilität finden deshalb Aromaten z.B. Polyphenyle als organische Kühlmittel für Kernreaktoren Verwendung. Die G-Werte der Produkte sind von der Dosis und mehreren anderen Faktoren abhängig. Bei Radiolysen mit Dosen

zwischen $1,2 \text{ E} + 19 \text{ eV}$ und $1,2 \text{ E} + 20 \text{ eV}$ wurden bei konstantem Druck (66 Torr) $G(-\text{C}_6\text{H}_6)$ -Werte von ca. 5 erhalten, bei einer Dosis von $1 \text{ E} + 19$ entspricht das etwa 0,1 % Umwandlung. Die Daten für zwei extreme Werte sind in Tab. IV aufgeführt. Die G-Werte sind auch abhängig vom Druck, wie aus Tab. V entnehmbar. Bei Bestrahlungen der Benzoldämpfe finden komplexere Prozesse statt als bei der Radiolyse flüssigen Benzols. Wie aus Tab. V auch ersichtlich ist, sind die $G(-\text{C}_6\text{H}_6)$ -Werte in der Gasphase deutlich größer als bei Bestrahlungen in der flüssigen Phase. Die Ausbeuten an H_2 und Acetylen sind bei 66 Torr unabhängig von der Dosisleistung, der Dosis und der Anwesenheit von NO und N_2O (Elektronenfänger). Die Bildung erfolgt demnach nicht über radikalische Prozesse. H_2 und C_2H_2 werden nur durch molekulare Eliminierungsprozesse gebildet. Diese Gase können bei der Reaktion zweier angeregter Benzol-Moleküle entstehen, wobei noch weitere stabile Produkte und Radikale gebildet werden. Bei 80 Torr beträgt $G(\text{C}_2\text{H}_2) = 0,61$ und $G(\text{H}_2) = 0,10$. Im Vergleich dazu wurden von Theard bei 1000 Torr $G(\text{C}_2\text{H}_2) = 0,61$ und $G(\text{H}_2) = 0,084$ ermittelt /10/.

Die Verringerung der H_2 - und der C_2H_2 -Ausbeuten hängt damit zusammen, daß bei höheren Drücken die Fragmentierungsreaktionen unterdrückt werden. Acetylen ist das Hauptprodukt bei der Fragmentierung des Benzols. Die Ausbeuten sind auch abhängig von der Strahlenart. Die G-Werte sind bei der Radiolyse mit α -Teilchen deutlich größer als bei der Radiolyse mit γ -Strahlung. Es werden $G(\text{H}_2) = 0,57$; $G(\text{C}_2\text{H}_2) = 0,25$ im Vergleich zu $G(\text{H}_2) = 0,035$; $G(\text{C}_2\text{H}_2) = 0,02$ bei der γ -Radiolyse (bei 10°C) gemessen.

Tabelle IV: G-Werte bei der Bestrahlung von Benzoldampf bei 66 Torr /9/
 (* Dosisrate $1,42 \text{ E} + 11 \text{ eV s}^{-1} \text{ ml}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ in 220 ml bei 23°C)

Produkt	Dosis ($\times 10^{19} \text{ eV}$)	
	1,2	12
G-Werte der Produkte		
Wasserstoff	0,11*	0,11*
Methan	0,012*	0,012*
Acetylen	0,63*	0,63*
Ethylen	0,046*	0,046*
Propadien	0,041	0,025
Butadien	0,093	0,006
Cyclohexen	0,013	0,003
Cyclohexadiene	0,03	0,004
Biphenyl	0,17	0,07
Dihydrobiphenyl	0,006	0,003

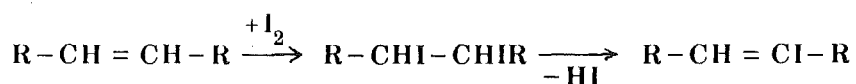
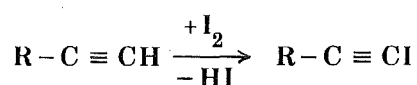
Tabelle V: Vergleich der G-Werte verschiedener Autoren und /9/ unterschiedlicher Bestrahlungsarten bei der Radiolyse des Benzols

	P(Torr)			
	66a	1000 b	ca. 80 c	flüssig d
Produkt	Temperatur ($^\circ\text{C}$)			
	23	100	ca. 25	ca. 25
G-Werte der Produkte				
Wasserstoff	0,11	0,084	0,30	0,039
Methan	0,012	-	0,01	-
Acetylen	0,63	0,61	0,42	0,020
Ethylen	0,046	0,02	0,02	-
-Benzol	(>0,7) e	-	4,9	0,8

- a: γ -Bestrahlung /9/;
- b: γ -Bestrahlung /10/;
- c: α -Bestrahlung /1/;
- d: γ -Bestrahlung und ca. 1-MeV-Elektronen /11/
- e: Berechnung aus /9/.

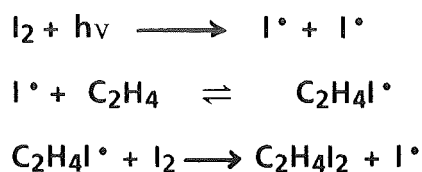
2. Alkylodidbildung ohne Induktion durch Gammabestrahlung

In vorliegendem Zusammenhang wesentliche Reaktionen des Iods sind die Substitution der Hydroxy-Gruppe durch Iod, die Addition an Doppel- und Dreifachbindungen, der Austausch von Wasserstoffatomen bei Aromaten sowie der Ersatz des Wasserstoffes durch Iod in aktiven Methylenverbindungen und Acetylenen. Verbindungen, die aufgrund ihrer funktionellen Gruppen (z. B. OH-Gruppen) oder anderer Strukturelemente (z.B. Doppel-, oder Dreifachbindungen) normalerweise mit Iod oder Iodid reagieren, sind i. allg. auch in der Gasphase nicht unreaktiv. Jedoch gibt es deutliche Unterschiede in den Reaktivitäten und Reaktionsmechanismen, im Vergleich zur flüssigen Phase. Iod und das Iodidanion haben im nackten Zustand einen anderen chemischen Charakter als wenn sie von Lösungsmittelmolekülen umgeben wären. Ähnliches gilt auch für die Eduktmoleküle. Es würde den Rahmen sprengen, hier alle üblichen Reaktionen der Alkylalkohole, die zu Alkylodiden führen, zu beschreiben. Eine einfache Darstellung für Alkylodide ist z. B. der als Veresterung auffaßbare Ersatz der Hydroxygruppe durch anorganische Säurereste. HI ist so eine Säure, das Anion von HI hat eine große nukleophile Kraft und reagiert leicht. Die aliphatische CC-Doppelbindung besitzt bewegliche π -Elektronen und ist ähnlich den CC-Bindungen aromatischer Moleküle bevorzugt elektrophilen Angriffen zugänglich, z. B. Addition von HI. Daneben können radikalische Reaktionen eintreten. Synthesen von Iodverbindungen, die auf Wasserstoff/Iod-Austausch beruhen, haben nur bei aromatischen Stoffen mit leicht beweglichen Elektronensystemen größere Bedeutung. Bei aliphatischen Verbindungen ist der Austausch nur möglich, wenn durch Substituenten in Nachbarstellung der Wasserstoff positiviert ist. Dies ist der Fall bei Acetylenen, Ketonen, bei Carbonsäuren, Nitroverbindungen und einer Reihe anderer CH-acider Substanzen. Im Vergleich zu Chlor und Brom hat elementares Iod eine stark reduzierte Reaktionsfähigkeit und deshalb als Halogenierungsmittel eine geringe Bedeutung. Die Umsetzungen verlaufen durchwegs langsam und nur selten glatt, es kommt i. allg. zur Ausbildung von Gleichgewichten. Bei der Reaktion des Iods mit Alkenen und Alkinen können als Nebenprodukte auch Iodolefine und Iodalkine entstehen.



Dies geschieht, je nach Reaktionsbedingungen und der Art der Edukte, in unterschiedlichem Maße. Bei der Iodierung von Acetylenen entstehen über eine elektrophile Substitution auch Iodacetylene, die eine starke Neigung dazu haben, weiteres Iod anzulagern.

Auch sind Iodadditionsverbindungen viel unbeständiger als Bromadditionsverbindungen. Viele zersetzen sich bereits bei Raumtemperatur unter Iodabscheidung. Die Wärmetönung bei der Iodaddition beträgt im Falle des Ethylens ΔH -13,4 kcal /12/, beim Buten-(1) wurde ein ΔH von -12,0 kcal gemessen. Die Werte sind somit viel kleiner als bei der Bromaddition. In der Gasphase handelt es sich bei der photochemischen Iodaddition um eine Radikalkettenreaktion, die über Iodatome abläuft.



Bei der präparativen photochemischen Addition wird i. allg. bei -50 °C bis -90 °C gearbeitet und Licht der Wellenlängen um 430 m μ verwendet. Die Quantenausbeuten sind stark von der Konstitution des Alkens abhängig. Sie betragen beim Ethylen (0,01 m Chloroformlösung, 55 °C, 546 m μ) nur 0,07 bzw. 0,03 gegenüber Propylen, wo 0,93 oder 2,8, für Licht der Wellenlänge 436 m μ , gemessen wurden /13/. Auch in unpolaren Lösungsmitteln, wie z.B. in Tetrachlorkohlenstoff, erfolgt die Addition über einen radikalischen Mechanismus. In polaren Lösungsmitteln ist der Reaktionsmechanismus mehr ionischer Natur.

3. Experimenteller Teil

Bestrahlung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Alkanolen

3.1 Durchgeführte Experimente

Es wurden Benzol, Methanol, Ethanol, Ethylen und Propylen in Luft in unterschiedlichen Konzentrationen zusammen mit elementarem Iod in der Bestrahlungskammer einer Co-60- γ -Quelle Dosen von 4,45 E + 02 Gy bis 1,12 E + 05 Gy ausgesetzt (bei Dosisleistungen um 13 Gy/min). Mittels eines ECD-Detektors und eines MSDs ließen sich die bei der Radiolyse gebildeten hier interessierenden, niedrigsiedenden organischen Iodide Methyljodid, Ethyljodid, n-Propyljodid, n-Butyljodid, Phenyljodid nachweisen und quantitativ analysieren. Probenherstel-

lung, Bestrahlung und Analysen wurden analog zu den Untersuchungen mit gesättigten Kohlenwasserstoffen durchgeführt. Methanol, Ethanol sowie Benzol wurden in reiner Form mittels Molekularsiebe getrocknet und gasförmig durch gasdichte Spritzen über Quarzkapillaren zugemischt.

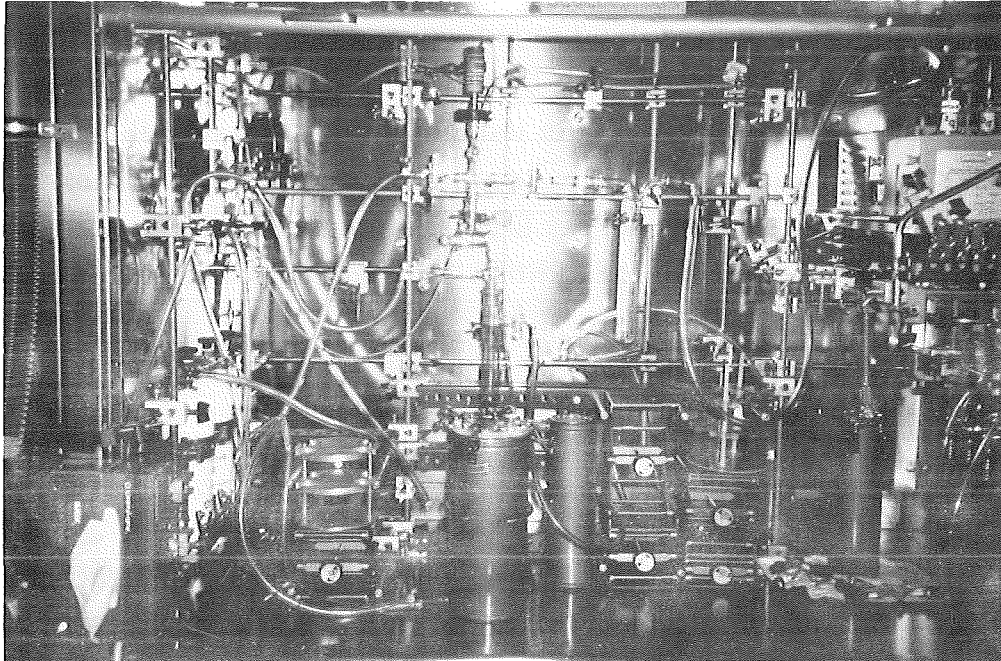


Abb. 3: Hochvakuumgasapparatur nebst Zusatzteilen, mit der gleichzeitig mehrere Sammler evakuiert und anschließend mit den gewünschten Gasen bzw. Iod beschickt werden können

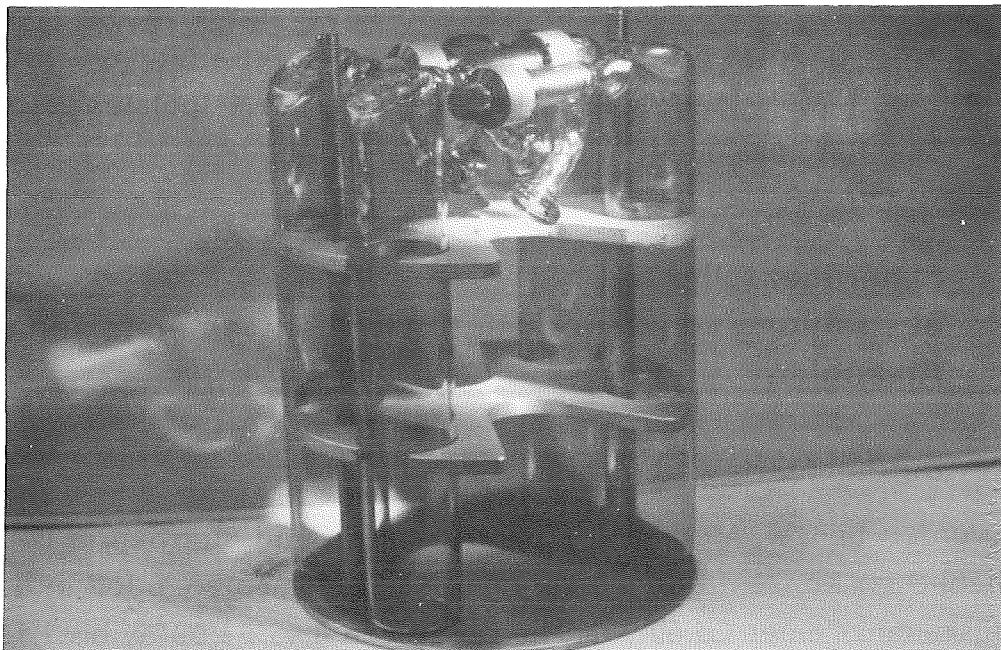


Abb. 4: Einschub für Bestrahlungskammer, welcher vier 100ml Gasmäuse aufnehmen kann

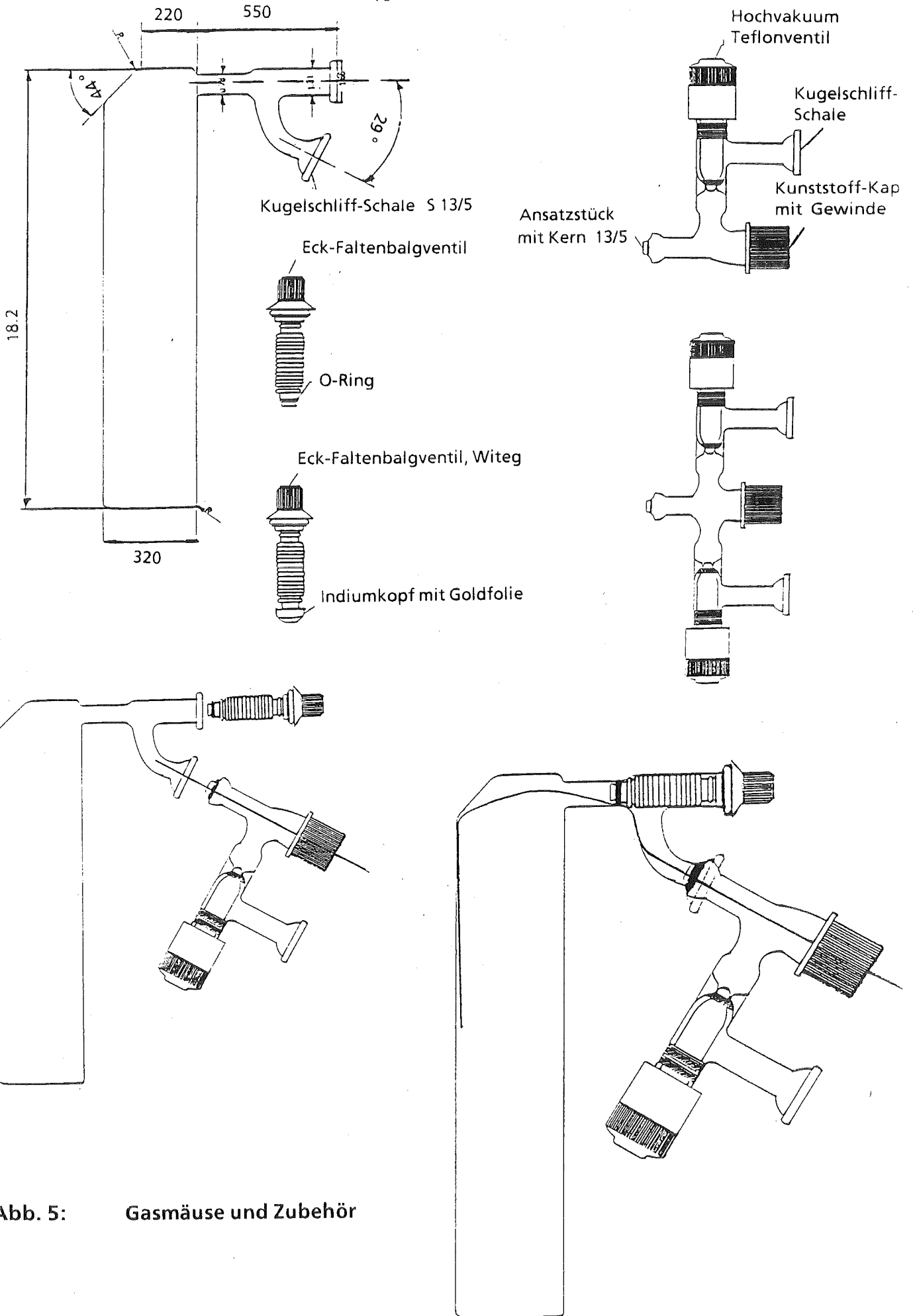


Abb. 5: Gasmäuse und Zubehör

3.2 Versuche mit Benzol als Beimengung

Stellvertretend für aromatische Kohlenwasserstoffe wurden jeweils $3,80 \text{ E-}06 \text{ mol}$ Benzol/ml synthetischer Luft beigemischt und nach der Zugabe von $3,04 \text{ E-}08 \text{ mol/ml}$ elementarem Iod wie oben radiolysiert. Die Ergebnisse dieser Versuche sind aus Tab. VI zu entnehmen.

Tabelle VI: Dosisabhängigkeit der Bildung organischer Iodide bei der Bestrahlung verdünnter Benzol-/Ioddampf-Luft-Gemische

Dosis (Gy):	1,17 E + 03	2,53 E + 03	1,28 E + 04	1,52 E + 04	6,92 E + 04
Iodidausbeuten in mol/ml					
Methyliodid	7,82 E-14	3,12 E-12	6,76 E-13	6,11 E-13	1,05 E-12
Ethyliodid	1,38 E-13	1,72 E-13	2,81 E-13	3,85 E-13	4,19 E-13
Phenyliodid	9,81 E-15	1,53 E-12	1,01 E-11	1,43 E-11	3,22 E-11

Von den niedermolekularen hier interessierenden Iodiden entstanden neben Alkylidiodiden auch Phenyliodid in detektierbaren Ausbeuten. Das Grundgerüst des Benzols erweist sich erwartungsgemäß als strahlenstabiler im Vergleich zu gesättigten Kohlenwasserstoffen. Jedoch entsteht Phenyliodid in höheren Ausbeuten, das aber relativ leicht abgeschieden werden kann.

3.3 Bestrahlungen von Alkoholen als organischer Bestandteil

Es wurden Methanol sowie Ethanol in Luft bestrahlt. Diese leichtflüchtigen Alkohole (Methanol: $3,62 \text{ E-}08 \text{ mol/ml}$, Ethanol: $3,58 \text{ E-}08 \text{ mol/ml}$) wurden wie oben mit elementarem Iod ($3,2 \text{ E-}08 \text{ mol/ml}$) versetzt und radiolysiert. Mit Bestrahlung entstanden deutlich größere Mengen organischer Iodide als ohne Radiolyse.

3.3.1 Methyliodidbildung

Die Methyliodidkonzentrationen nehmen zunächst langsam zu. Bei höheren Strahlendosen wird mehr Methyliodid abgebaut als gebildet, was insgesamt zu einer Abnahme der Methyliodidmengen führt. Bei der Radiolyse des Ethanols entsteht unter vergleichbaren Bedingungen ein Vielfaches mehr an Methyliodid, verglichen mit der Menge, die bei der Radiolyse des Methanols entsteht.

Tabelle VII: Dosisabhängigkeit der Methyliodidbildung bei der Bestrahlung verdünnter Alkanol-/Ioddampf-Luft-Gemische

Dosis (x E + 04 Gy):	0,2	1,2	2,2	3,2	4,2	5,2	6,2
Mel-Konz. (MeOH) (x E-12 mol/ml)	3,05	4,43	5,41	5,98	6,16	5,93	5,30
Mel-Konz. (EtOH) (x E-11 mol/ml)	3,20	4,13	4,62	4,67	4,29	3,46	2,20

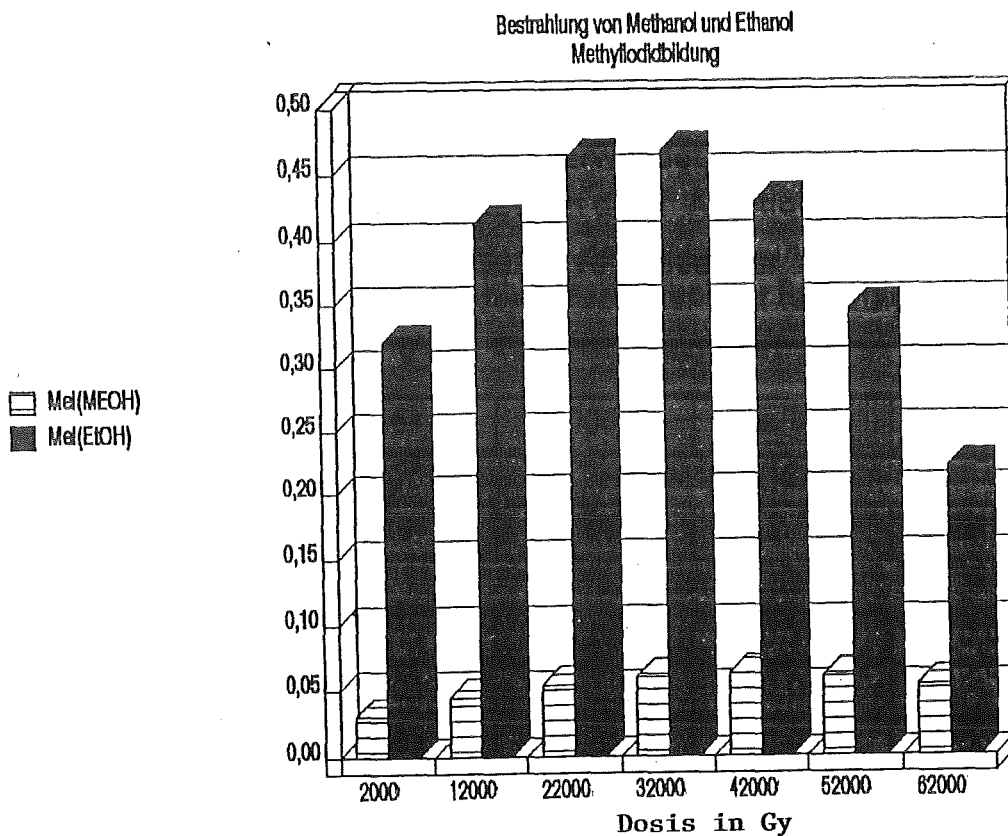


Abb. 6: Vergleich der Methyliodidbildung bei der Bestrahlung von verdünnten Methanol-/Ioddampf- und Ethanol-/Ioddampf-Gemischen

3.3.2 Ethyliodidbildung

Erwartungsgemäß entsteht unter vergleichbaren Bedingungen bei der Radiolyse des Methanols um Größenordnungen weniger Ethyliodid, als bei der Bestrahlung von Ethanol. Bei der Radiolyse des Methanols liegt die Ethyliodidbildung unterhalb der Nachweisgrenze, hier bei kleiner $3,53 \cdot 10^{-14}$ mol/ml. Wie bei der Methyliodidbildung erfolgt bei der Bestrahlung des Ethanols zunächst ein Anstieg der Alkylodidmengen. Bei höheren Strahlendosen wurde eine Abnahme der Konzentrationen festgestellt (Abb. 7).

Tabelle VIII: Dosisabhängigkeit der Ethyliodidbildung bei der Bestrahlung verdünnter Alkanol-/Ioddampf-Luft-Gemische

Dosis (x E + 04 Gy):	0,2	1,2	2,2	3,2	4,2	5,2	6,2
Etl-Konz. (EtOH) (x E-12 mol/ml)	2,62	21,2	35,1	44,6	49,4	49,7	45,5

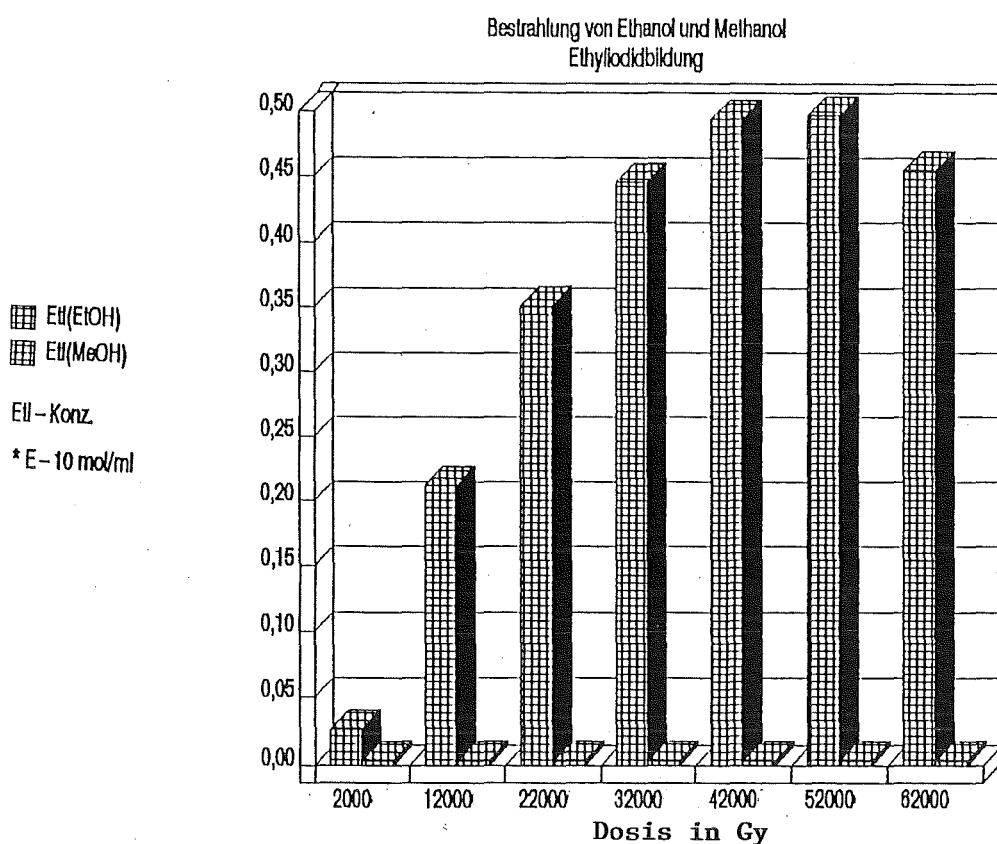


Abb. 7: Vergleich der Ethyliodidbildung bei der Bestrahlung von verdünnten Methanol-/Ioddampf- und Ethanol-/Ioddampf-Gemischen

3.4 Experimente mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen

Abschließend sind noch Untersuchungen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen durchgeführt worden, da durch die Einwirkung von γ -Strahlung neben Additionsverbindungen hier interessierende Iodverbindungen entstehen könnten /14, 6, 5/. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind, wie gesättigte Kohlenwasserstoffe, wichtige Produkte bei der Radiolyse vieler organischer Stoffe. Es wurden stark verdünnte Gasmischungen zusammengesetzt aus Ethylen, Propylen und Acetylen in Luft mit elementarem Iod als Beimengung radiolysiert. In Tab. IX und XII sind die Ergebnisse einer Versuchsreihe zusammengestellt, bei der Gasmischungen aus $2,74 \text{ E-}07 \text{ mol/ml}$ Ethylen bzw. $2,64 \text{ E-}07 \text{ mol/ml}$ Propylen mit $3,2 \text{ E-}08 \text{ mol/ml}$ Iod versetzt und bei verschiedenen Bestrahlungsdosen radiolysiert wurden (Abb. 8 und 9).

3.4.1 Methyliodidbildung

Tabelle IX: Dosisabhängigkeit der Methyliodidbildung bei der Bestrahlung von verdünnten Ethylen-/Ioddampf- und Propylen-/Ioddampf-Gemischen

Dosis (x E + 04 Gy):	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5
Methyliodid-Konz. (Ethylen) (x E-10 mol/ml)	0,03	0,04	0,102	0,219	0,392	0,621	0,905	1,25	1,64
Methyliodid-Konz. (Propylen) (x E-10 mol/ml)	0,03	0,08	0,126	0,175	0,229	0,289	0,353	0,422	0,496

Bei der Radiolyse des Propylens entsteht bei niedrigen Dosen (kleiner $1,5 \text{ E} + 04 \text{ Gy}$) zunächst ein wenig mehr Methyliodid, als beim Ethylen. Bei höheren Dosen wird bei der Bestrahlung des Ethylens deutlich mehr Methyliodid gebildet als beim Propylen.

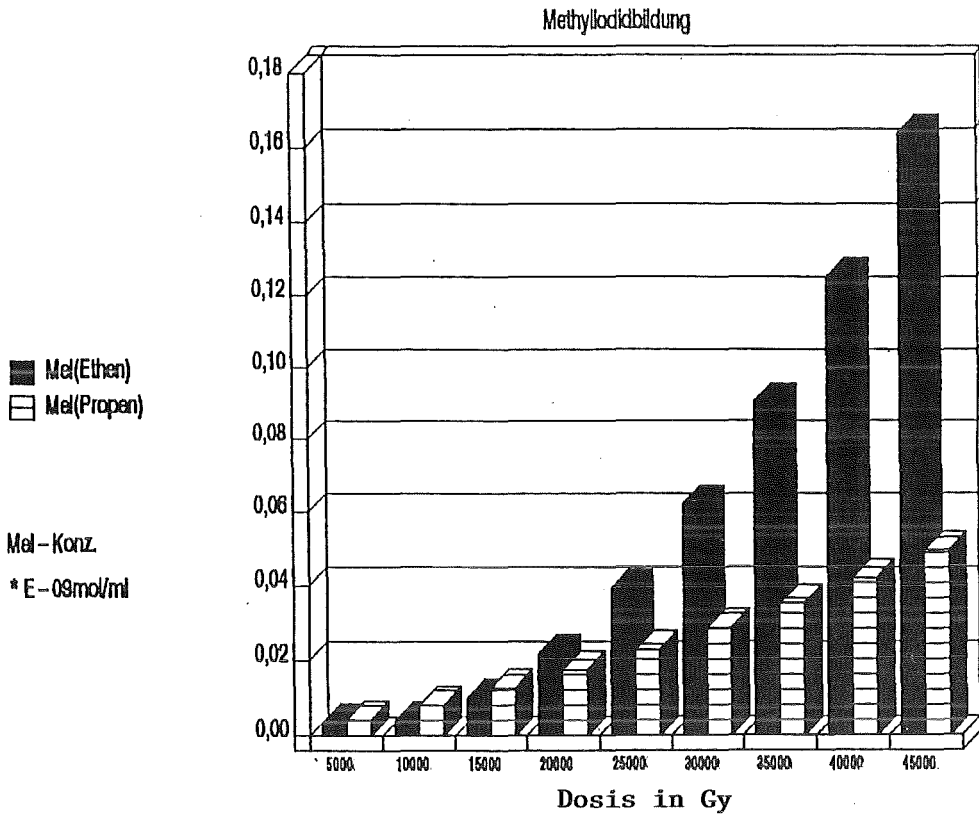


Abb. 8: Vergleich der Metyliodidbildung bei der Bestrahlung von verdünnten Ethylen-/Ioddampf- und Propylen-/Ioddampf-Gemischen

3.4.2 Ethyliodidbildung

Tabelle X: Dosisabhängigkeit der Methyliodidbildung bei der Bestrahlung von verdünnten Ethylen-/Ioddampf- und Propylen-/Ioddampf-Gemischen

Dosis (x E + 04 Gy):	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5
Ethyliodid-Konz. (Ethylen) (x E-09 mol/ml)	0,384	0,793	1,22	1,68	2,15	2,65	3,17	3,72	4,28
Ethyliodid-Konz. (Propylen) (x E-10 mol/ml)	0,02	0,05	0,064	0,081	0,095	0,106	0,115	0,122	0,126

Die bei der Radiolyse des Ethylens gebildeten Ethyliodidmengen sind um Größenordnungen größer wie beim Propylen. Die Ausbeuten sind auch deutlich höher als bei den Bestrahlungsversuchen mit Alkanen, Alkoholen oder Benzol. Ein wesentlicher Grund dafür ist die Fähigkeit des Ethylens als Fänger für Iodradikale zu fungieren.

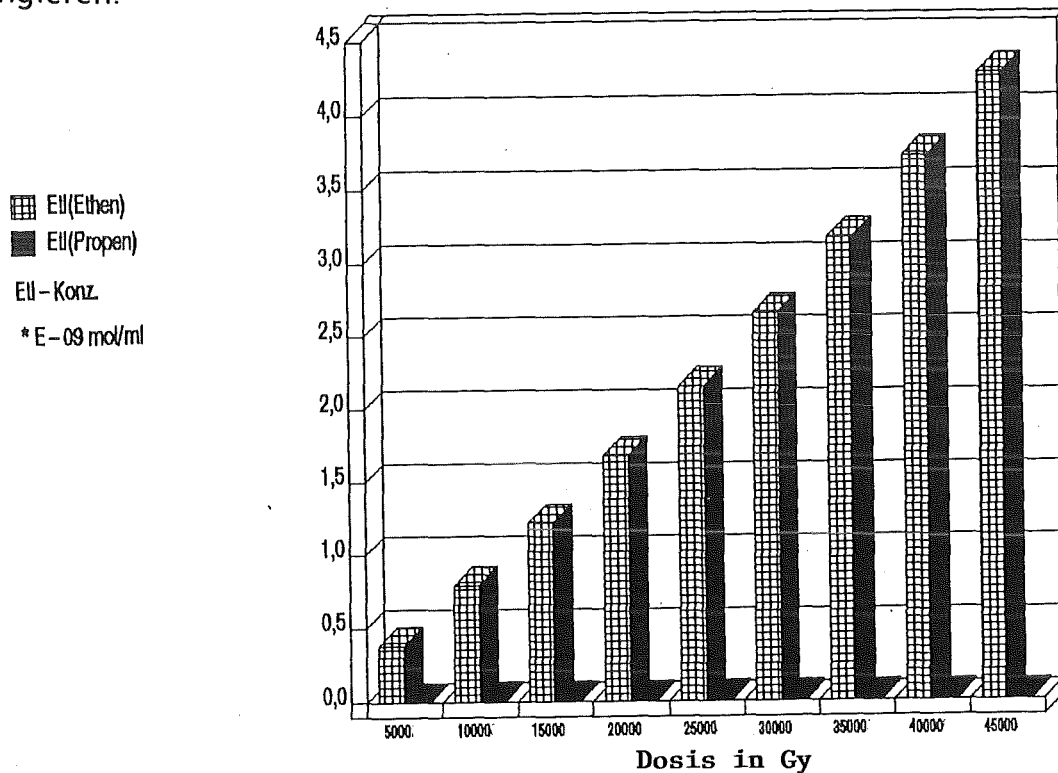


Abb. 9 : Vergleich der Bildungsmengen von Ethyliodid bei der Bestrahlung verdünnter Ethylen- und Propylen-/Ioddampf-Mischungen

3.4.3 Propyliodidbildung

Tabelle XI: Dosisabhängigkeit der Propyliodidbildung bei der Bestrahlung von verdünnten Ethylen-/Ioddampf- und Propylen-/Ioddampf-Gemischen

Dosis (x E + 04 Gy):	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5
Propyliodid-Konz. (Ethylen) (x E-09 mol/ml)	0,029	0,055	0,077	0,096	0,11	0,121	0,128	0,132	0,131
Propyliodid-Konz. (Propylen) (x E-09 mol/ml)	0,002	0,007	0,020	0,044	0,076	0,12	0,171	0,232	0,303

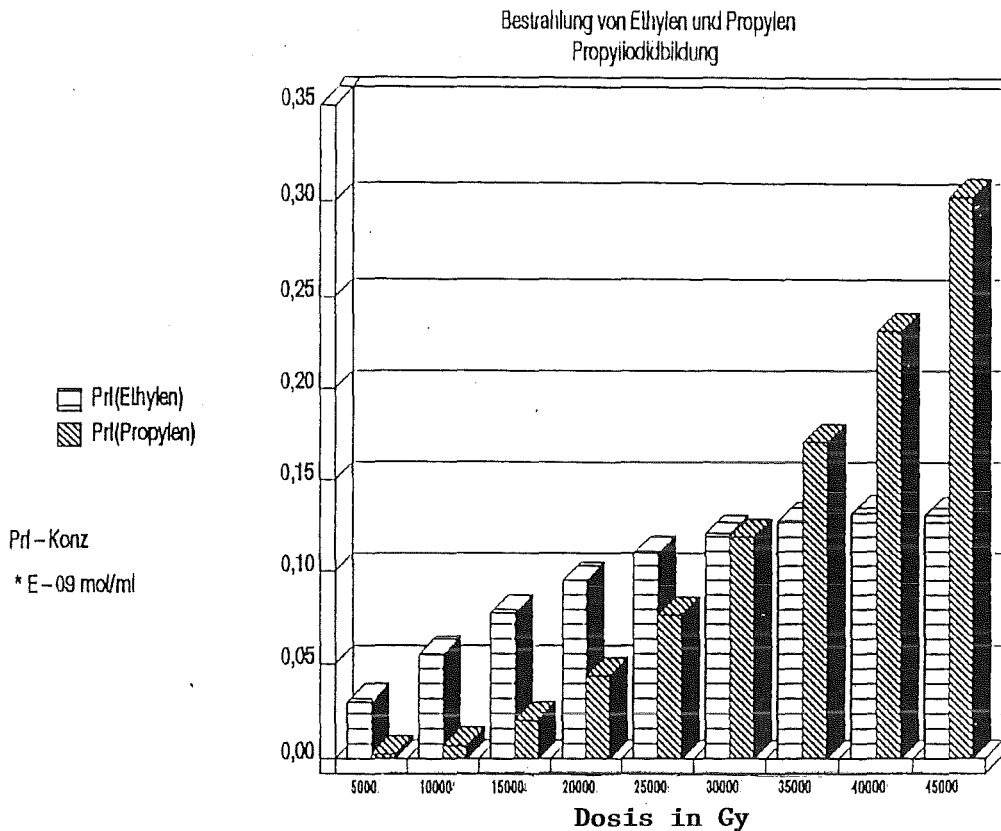


Abb. 10 : Vergleich der Bildungsmengen von Propyliodid bei der Bestrahlung verdünnter Ethylen- und Propylen-/Ioddampf-Mischungen

3.4.4 Vergleich der Methyl-, Ethyl- und Propyliodidbildung

Tabelle XII : Methyl-, Ethyl- und Propyliodidbildung bei der Bestrahlung von verdünnten Alken-/Ioddampf- und Alkanol-/Ioddampf-Gemischen (4,7 E + 04 Gy)

Organische Beimengung	Methanol 3,62 E-08	Ethanol 3,58 E-08	Ethylen 2,74 E-07	Propylen 2,64 E-07
Alkylidid-Konzentrationen in mol/ml				
Methyliodid	6,10 E-12	3,93 E-11	1,82 E-10	5,27 E-11
Ethyliodid	3,53 E-14	5,01 E-11	4,52 E-09	1,27 E-11
Propyliodid	3,21 E-14	3,21 E14	1,30 E-10	3,34 E-10

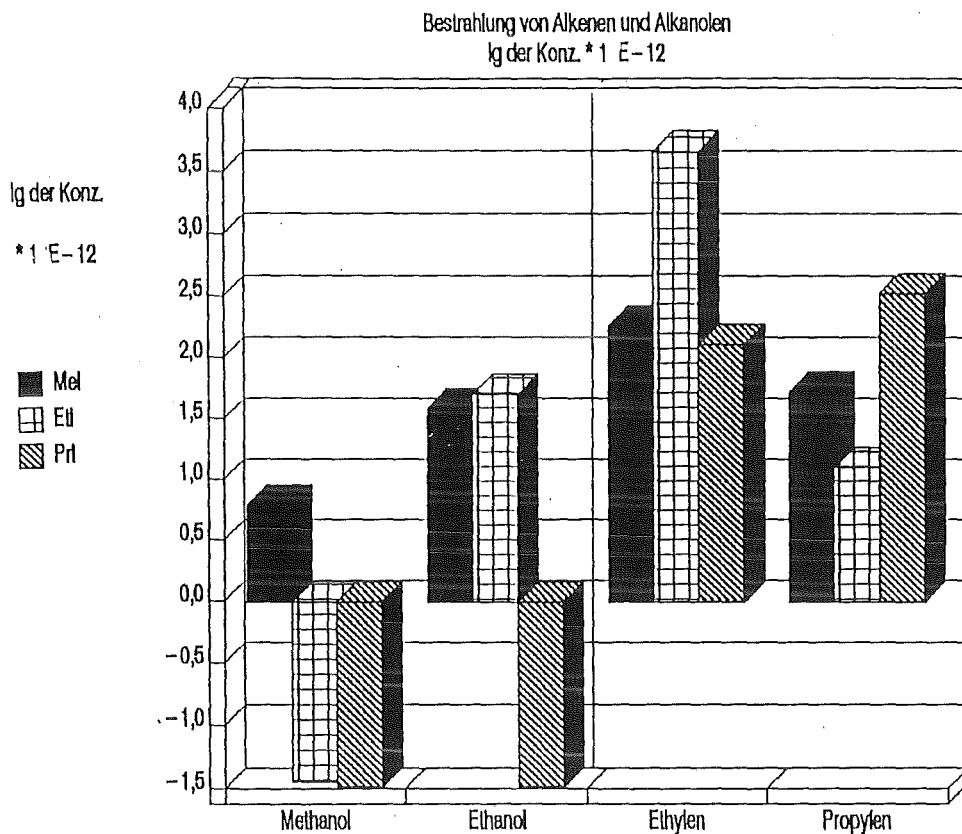


Abb. 11: Vergleich der Bildungsmengen von Alkyljodiden bei der Bestrahlung verdünnter Ethylen-, Propylen-, Methanol- und Ethanol/Ioddampf-Mischungen

3.5 G-Werte

3.5.1 Versuche mit Benzol als Beimengung

Benzol ($3,80 \text{ E-}06 \text{ mol/ml}$) als Vertreter der aromatischen Kohlenwasserstoffe wurde synthetischer Luft zugemischt und nach der Zugabe von $3,04 \text{ E-}08 \text{ mol/ml}$ elementarem Iod mit $1,17 \text{ E} + 03 \text{ Gy}$ bis $6,92 \text{ E} + 04 \text{ Gy}$ Co-60- γ -Quanten radiolytisch. Die resultierenden G-Werte dieser Untersuchungen sind in Tab. XII zusammengestellt.

Tabelle XIII: Dosisabhängigkeit der G-Werte der organischen Iodide bei der Bestrahlung von verdünnten Benzol-/Ioddampf-Mischungen

Dosis (Gy):	1,17 E + 03	2,53 E + 03	1,28 E + 04	1,52 E + 04	6,92 E + 04
G-Werte der organischen Iodide					
Methyliodid	2,30 E-03	4,25 E-03	1,82 E-03	1,39 E-03	5,23 E-04
Ethyliodid	4,06 E-03	2,34 E-03	7,56 E-04	8,73 E-04	2,09 E-04
Phenyljodid	2,88 E-04	2,08 E-02	2,72 E-02	3,24 E-02	1,60 E-02

3.5.2 Bestrahlungen von Alkoholen als organischem Bestandteil

Die leichtflüchtigen Alkohole Methanol (3,62 E-08 mol/ml) sowie Ethanol (3,58 E-08 mol/ml) wurden in Luft bestrahlt, nachdem sie wie oben mit elementarem Iod (3,2 E-08 mol/ml) versetzt worden sind. Die G-Werte der Methyl- und Ethyliodidbildung sind aus Tab. XIV bzw. XV zu entnehmen.

Methyliodidbildung

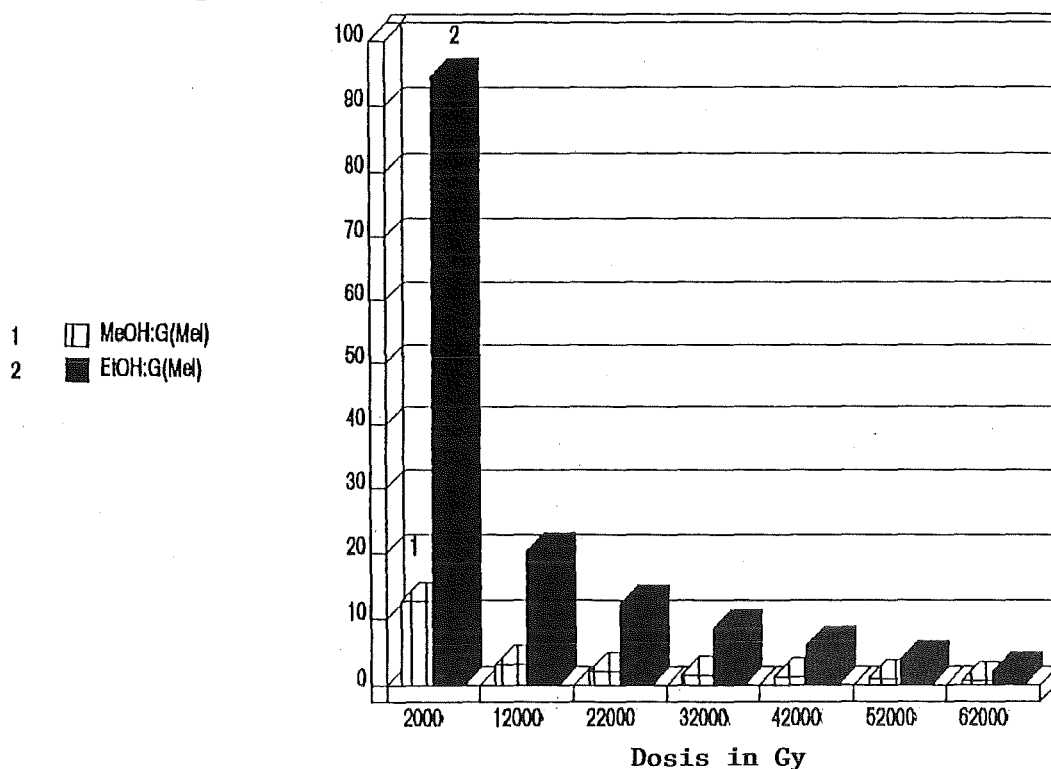


Abb. 12: Vergleich der Bildungsmengen von Methyliodid bei der Bestrahlung von verdünnten Methanol-/Ioddampf- und Ethanol-/Ioddampf-Gemischen

Tabelle XIV: Dosisabhängigkeit der G-Werte bei der Bestrahlung von verdünnten Alkohol/Ioddampf-Mischungen

Dosis (x E + 04 Gy):	0,2	1,2	2,2	3,2	4,2	5,2	6,2
G(Methyliodid)							
MeOH:	12,86	3,11	2,07	1,58	1,24	0,92	0,721
EtOH:	94,5	20,3	12,4	8,62	6,03	3,93	2,10

Ethyliodidbildung

Tabelle XV: Dosisabhängigkeit der G-Werte von Ethyliodid bei der Bestrahlung verdünnter Methanol-/Ethanol-Ioddampf-Luft-Gemische

Dosis (x E + 04 Gy):	0,2	1,2	2,2	3,2	4,2	5,2	6,2
G(Ethyliodid)							
EtOH:	7,33	10,43	9,42	8,23	6,94	5,64	4,33

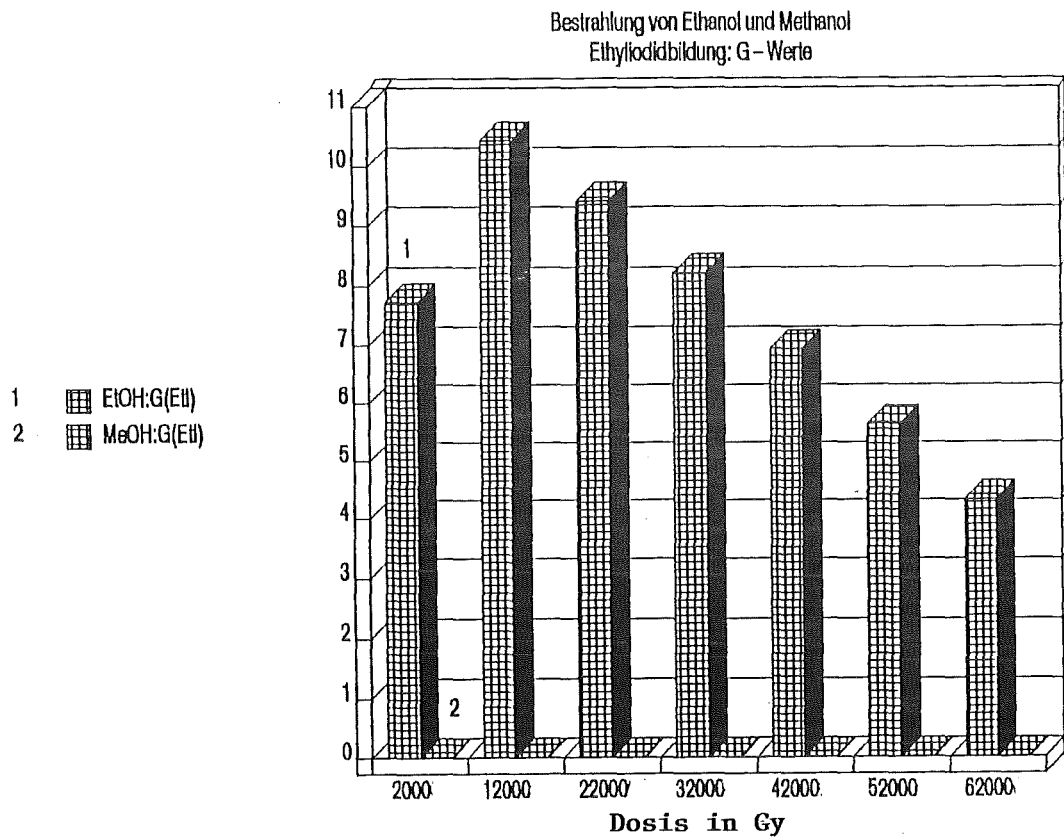


Abb. 13: Vergleich der G-Werte von Ethyliodid bei der Bestrahlung von verdünnten Ethanol-/Ioddampf- und Methanol-/Ioddampf-Mischungen

3.5.3 Experimente mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen

In Tab. XVI bis XVIII befinden sich die G-Werte von Versuchsreihen, bei denen Gas-mischungen bestehend aus $2,74 \cdot 10^{-7}$ mol/ml Ethylen bzw. $2,64 \cdot 10^{-7}$ mol/ml Propylen mit $3,2 \cdot 10^{-8}$ mol/ml Iod bei verschiedenen Bestrahlungsdosen radiolytisch wurden (Abb. 14 bis 16).

Methyliodidbildung

Tabelle XVI: G-Werte von Methyliodid bei der Bestrahlung verdünnter Ethylen- und Propylen/Ioddampf-Luft-Gemische

Dosis (x E + 04 Gy):	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5
G(Methyliodid)									
Ethylen:	0,75	0,50	0,85	1,37	1,96	2,59	3,23	3,91	4,56
Propylen:	0,52	0,69	0,73	0,76	0,79	0,83	0,87	0,91	0,95

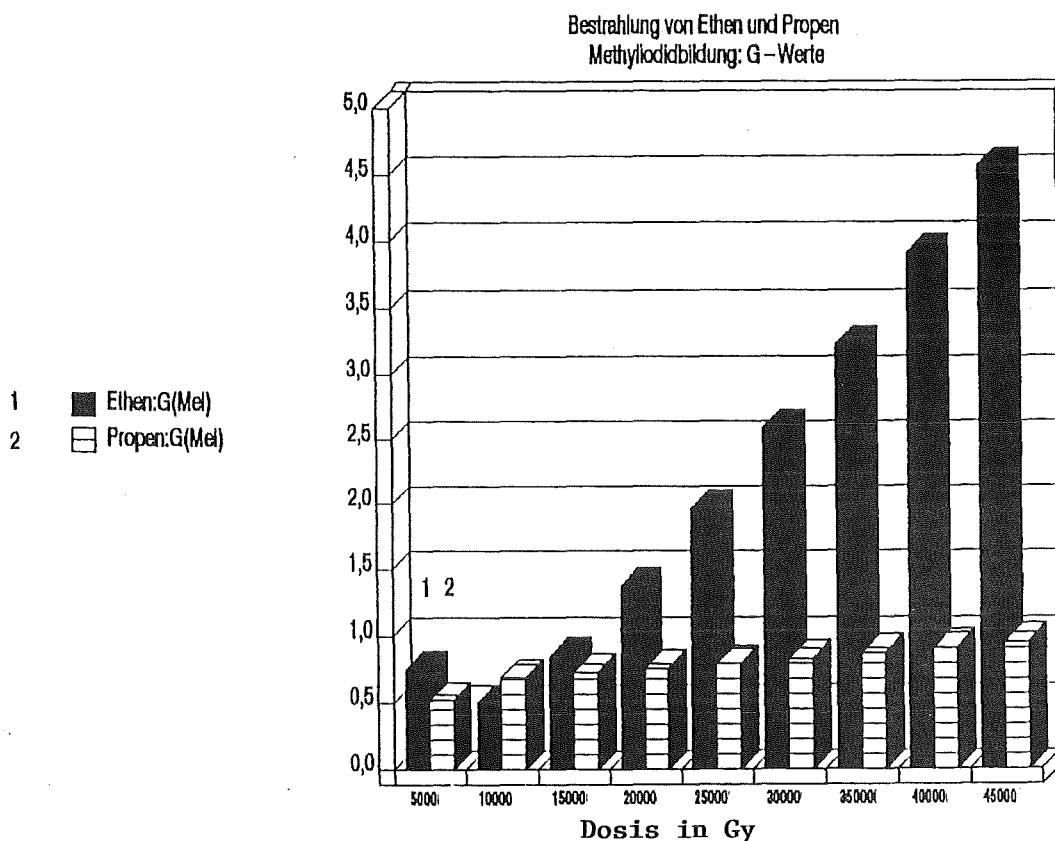


Abb. 14: Vergleich der G-Werte von Methyliodid bei der Bestrahlung von verdünnten Ethylen-/Ioddampf- und Propylen-/Ioddampf-Mischungen

Ethylodidbildung

Tabelle XVII: G-Werte von Ethylodid bei der Bestrahlung verdünnter Ethylen- und Propylen/loddampf-Luft-Gemische

Dosis (x E + 04 Gy):	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5
G (Ethylodid)									
Ethylen:	96,1	99,2	101,7	105,1	107,6	110,5	113,3	116,3	119,0
Propylen:	0,246	0,43	0,369	0,35	0,328	0,305	0,284	0,264	0,242

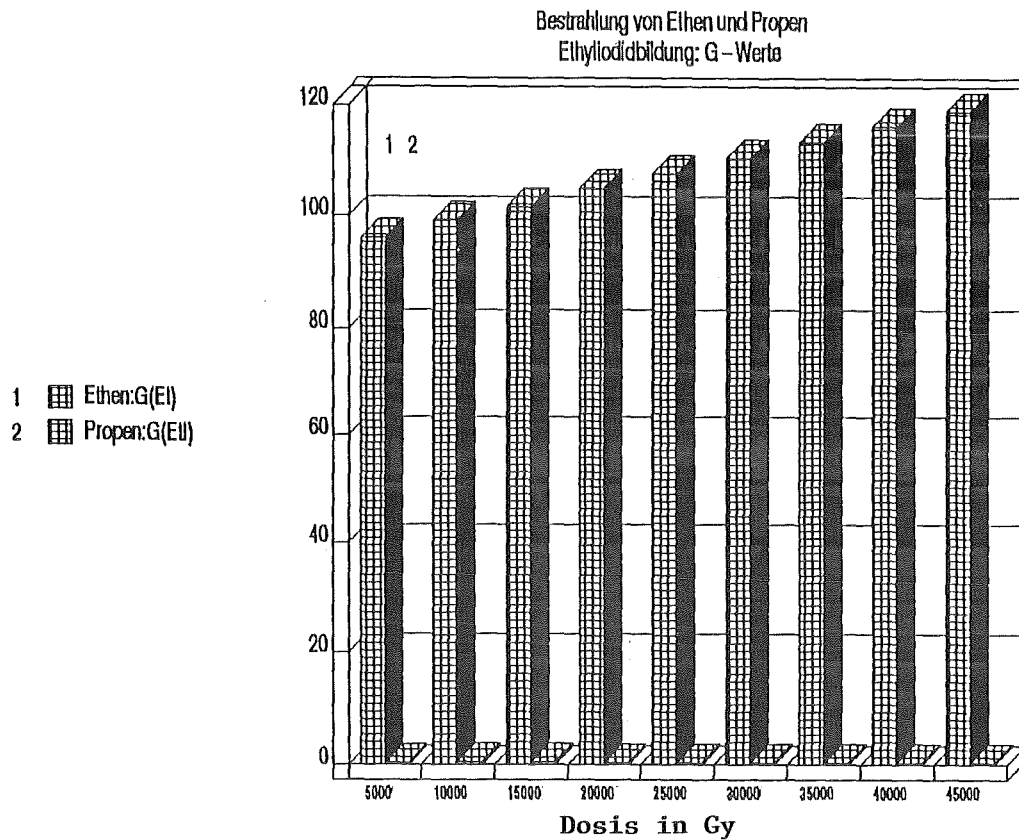


Abb. 15: Vergleich der G-Werte von Ethylodid bei der Bestrahlung verdünnter Ethylen-/loddampf- und Propylen-/loddampf-Mischungen

Propyliodidbildung

Tabelle XVIII: G-Werte von Propyliodid bei der Bestrahlung verdünnter Ethylen- und Propylen/Ioddampf-Luft-Gemische

Dosis (x E + 04 Gy):	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5
G (Propyliodid)									
Ethylen:	7,38	6,90	6,44	5,97	5,50	5,04	4,57	4,13	3,64
Propylen:	0,40	0,55	1,13	1,81	2,54	3,30	4,07	4,83	5,61

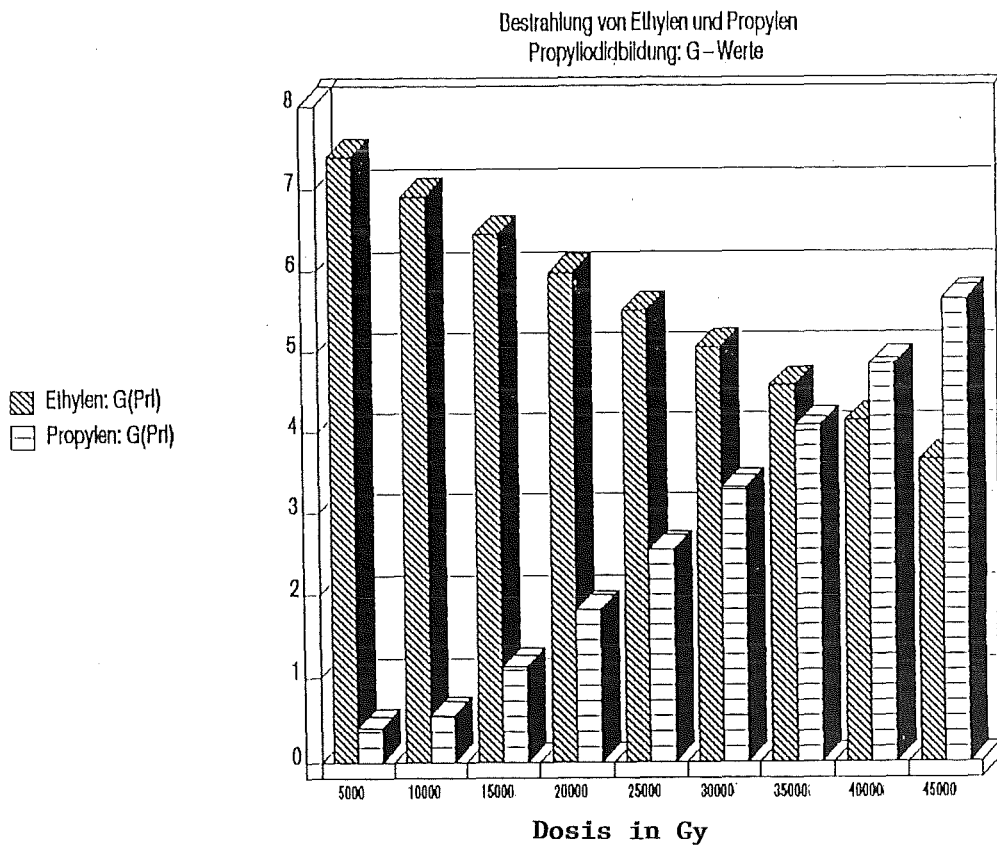


Abb. 16: Vergleich der G-Werte von Propyliodid bei der Bestrahlung verdünnter Ethylen-/Ioddampf- und Propylen-/Ioddampf-Mischungen

Tabelle XIX: G-Werte von Methyl-, Ethyl- und Propyliodid bei der Bestrahlung (4,7 E + 04 Gy) von verdünnten Alken/Ioddampf- und Alkanol/Ioddampf-Gemischen

Organische Beimengung	Methanol 3,62 E-08	Ethanol 3,58 E-08	Ethylen 2,74 E-07	Propylen 2,64 E-07
G-Werte der Alkyliodide				
Methyliodid	1,45 E-01	6,45 E-01	4,84	0,94
Ethyliodid	8,37 E-04	8,22 E-01	120,3	0,23
Propyliodid	7,61 E-04	5,27 E-04	3,46	5,92

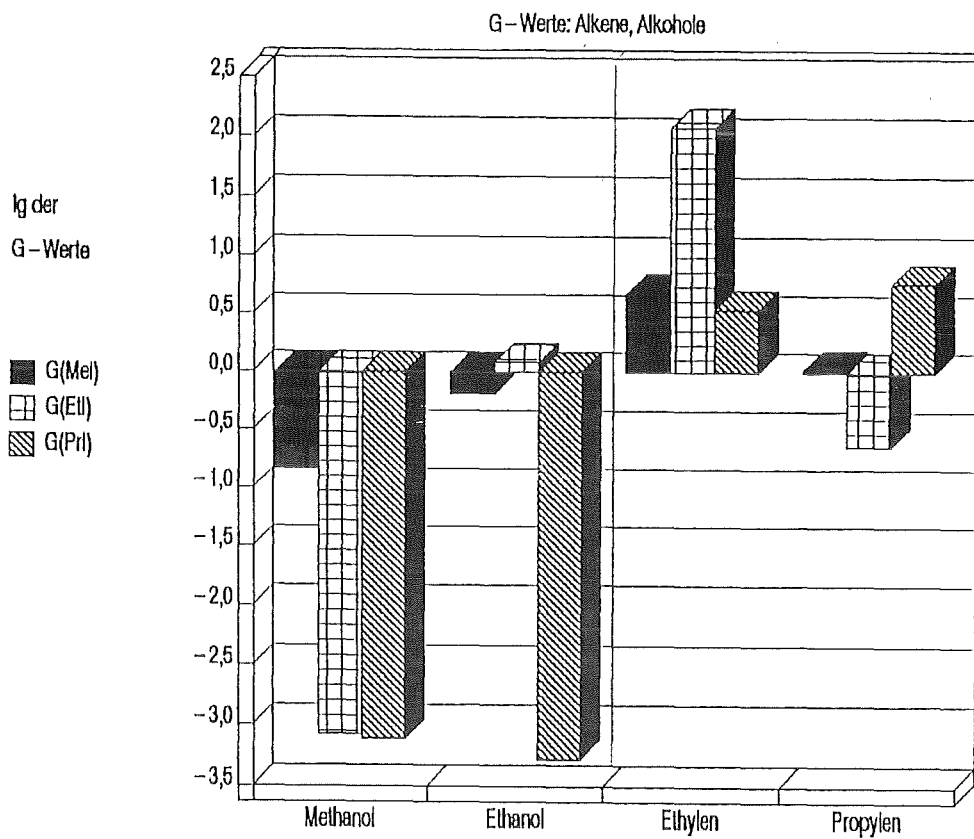


Abb. 17: Vergleich der G-Werte von Alkyliodiden bei der Bestrahlung verdünnter Ethylen-, Propylen-, Methanol- und Ethanol-/Ioddampf-Mischungen

4. Zusammenfassung - Benzol, Alkene und Alkanole

Die Methyliodidausbeuten liegen im untersuchten Parameterfeld zwischen $7,82 \text{ E-14 mol/ml}$ und $1,64 \text{ E-10 mol/ml}$. Die höchsten Ethyliodidkonzentrationen wurden bei den Bestrahlungsexperimenten mit Ethylen festgestellt (bis $4,28 \text{ E-09 mol/ml}$), in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen.

Methyliodid ist eine allgemein verwendete Modellsubstanz zur Prüfung der Abscheideleistung von Sorbentien für organische Radioiodverbindungen. Bei den Untersuchungen über die Dosisabhängigkeit der Methyliodidbildung bei der Radiolyse von Alkanolen zeigte sich, daß die Methyliodidkonzentrationen zunächst langsam zunehmen. Bei höheren Strahlendosen wird mehr Methyliodid abgebaut als gebildet, was dort insgesamt zu einer Abnahme der Methyliodidmengen führt. Interessanterweise entsteht bei der Radiolyse des Ethanols, unter vergleichbaren Bedingungen ($1,2 \text{ E} + 04 \text{ Gy}$), ein Vielfaches mehr an Methyliodid ($4,13 \text{ E-11 mol/ml}$), verglichen mit der Menge bei der Radiolyse des Methanols ($4,43 \text{ E-12 mol/ml}$). Ein wesentlicher Grund dafür dürfte auf die größere Reaktivität des Methanols und seiner Bestrahlungsprodukte gegenüber Metyliodid, im Vergleich zu Ethanol, zurückzuführen sein. Bei der Radiolyse des Propylens entsteht bei niedrigen Dosen (kleiner $1,5 \text{ E} + 04 \text{ Gy}$) zunächst ein wenig mehr Methyliodid, als beim Ethylen. Bei höheren Dosen (z.B. bei $4,5 \text{ E} + 04 \text{ Gy}$) wird bei der Bestrahlung des Ethylens ($1,64 \text{ E-10 mol/ml}$) deutlich mehr Methyliodid gebildet als beim Propylen ($0,5 \text{ E-10 mol/ml}$).

Ethyliodid, welches ein viel ungünstigeres Abscheideverhalten im Vergleich zu Methyliodid zeigt und daher Filter wesentlich stärker penetriert, entsteht je nach Gasmischung in deutlich unterschiedlichen Konzentrationen. Wie bei der Methyliodidbildung erfolgt bei der Bestrahlung des Ethanols zunächst ein Anstieg der Ethyliodidmengen. Bei höheren Strahlendosen wird eine Abnahme der Konzentrationen beobachtet. Bei der Radiolyse des Methanols liegt die Ethyliodidbildung entsprechend den Erwartungen unterhalb der Nachweisgrenze, im Gegensatz zur Bestrahlung von Methan oder Ethanol. Sehr geringe Mengen Ethyliodid bildeten sich auch bei der Radiolyse von Mischungen mit Benzol als Bestandteil.

Bei den Bestrahlungsexperimenten bildeten sich neben Alkyljodiden auch Phenyljodid in höheren Ausbeuten ($3,22 \text{ E-11 mol/ml}$ bei $6,92 \text{ E} + 04 \text{ Gy}$), das aber relativ leicht abgeschieden werden kann. Das Grundgerüst des Benzols ist strahlenstabiler im Vergleich zu aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

Die bei der Radiolyse des Ethylens gebildeten Ethyliodidmengen liegen unter analogen Bedingungen (z.B. $1,5 \text{ E} + 04 \text{ Gy}$) um Größenordnungen über den aus Propylen entstandenen ($1,22 \text{ E-09 mol/ml}$ gegenüber $0,064 \text{ E-10 mol/ml}$). Die Aus-

ten sind auch deutlich höher als bei den Bestrahlungsversuchen mit Alkanen, Ethanol oder Benzol. Ein wesentlicher Grund dafür dürfte mit der Leichtigkeit zusammenhängen, mit der Ethylen unter Bestrahlung als Fänger für Iodradikale reagieren kann.

5. Ausblick

Wie schon bei Kohlenwasserstoffen nachgewiesen, lassen sich nach der Strahleneinwirkung auch bei Gasmischungen, die Iod und als organische Beimengung Benzol oder Alkohole enthalten, schwerabscheidbare und penetrierende organische Iodverbindungen, z.B. Methyljodid und Ethyljodid, nachweisen. Es entsteht, je nach bestrahlter Gasmischung, Ethyljodid, welches ein viel ungünstigeres Abscheideverhalten im Vergleich zu dem für Standardprüfungen eingesetzten Methyljodid zeigt, in deutlich unterschiedlichen Konzentrationen. Bisher ist keine organische Iodverbindung bekannt, die sich schwerer als Ethyljodid abscheiden läßt. Bei der Entwicklung und Anwendung von Filter-Prüfverfahren auf kerntechnischem Gebiet sollte Ethyljodid in dem Maße Berücksichtigung finden, wie es unter Betriebsbedingungen zu erwarten ist. Weiter könnte durch eine gezielte Auswahl der in kerntechnischen Anlagen unverzichtbaren organischen Materialien ein noch besserer Schutz vor der Freisetzung von organischem Radioiod erzielt werden.

6. Literatur

- /1/ Baxendale, J.H., Sedgwick, R.D.
Trans. Faraday Soc. 57, 2157 (1961)
- /2/ Meaburn, G.M., Mellows, F.W.
Trans. Faraday Soc. 61, 1701 (1961)
- /3/ Myron, J.J., Freeman, G.R.
Can. J. Chem. 39, 1836 (1961)
- /4/ Ramaradhya, J.M., Freeman, G.R.
Can. J. Chem. 39, 1836 (1961)
- /5/ Meisel, G.G., Swarski, T.J.
J. Phys. Chem. 69, 815 (1965)
- /6/ Anderson, A.R., Best, J.V.
Nature 216, 576-7 (1967)
- /7/ Wagner, C.D.
Tetrahedron 14, 164 (1961)
- /8/ Holroyd, R., Klein, G.
J. Phys. Chem. 69, 194 (1965)
- /9/ Hentz, R.R., Rzed, S.J.
J. Phys. Chem., 72(3), 1027-31
- /10/ Theard, L.M.
J. Phys. Chem. 69, 3292 (1965)
- /11/ Cherniak, E.A., Collinson, E., Dainton, F.S.
Trans. Faraday Soc., 60, 1408 (1964)
- /12/ Cline, J.E.JR., Kistiakowski, G.B.
J. Chem. Phys. 5, 990 (1937)
- /13/ Forbes, G.S., Nelson, A.F.
Am. Soc. 59, 693 (1937)
- /14/ Stinchomb, R.A., Goldsmith, P.
J. Nuclear Energy Parts A/B, 20, pp 261-275 (1966)