



KfK 4914
Januar 1992

**Literaturstudie und
experimentelle Untersuchungen
zur Bildung von organischen
Iodverbindungen aus Alkan-
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 aus Alkan-Dampf/Luft-Gemischen
mit Radioiod im Strahlenfeld**

KfK 4914

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
Iodverbindungen 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 aus Alkan-Dampf/Luft-Gemischen mit Radioiod im Strahlenfeld

Kurzfassung

Die Untersuchungen gehen von der Annahme aus, daß diese Verbindungen in der Gasphase durch strahlen-induzierte Reaktion mit Radioiod entstehen. Alkan- (Methan, Ethan, Propan, n-Butan) Dampf/Luft-Gemische und Iod wurden in einer Co-60 γ -Quelle radiolysiert. Als Parameter wurden die Konzentrationen von Iod ($6,85 \text{ E-}09 \text{ mol/ml}$) und der Kohlenwasserstoffe ($1,81 \text{ E-}05 \text{ mol/ml}$ - $3,72 \text{ E-}10 \text{ mol/ml}$) und die Bestrahlungsdosen ($4,45 \text{ E} + 02 \text{ Gy}$ - $1,17 \text{ E} + 05 \text{ Gy}$) 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 from alkane - 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. Alkane (methane, ethane, propane, n-butane) vapour/air mixtures were radiolysed with iodine in a Co-60 gamma source. The parameters varied were the concentrations of iodine ($6.85 \text{ E-}09 \text{ mol/ml}$ - $3.43 \text{ E-}06 \text{ mol/ml}$) and of the alkanes ($1.81 \text{ E-}05 \text{ mol/ml}$ - $3.72 \text{ E-}10 \text{ mol/ml}$) as well as the irradiation doses ($4.45 \text{ E} + 02 \text{ Gy}$ - $1.17 \text{ E} + 05 \text{ Gy}$). The gaseous reaction mixtures were analysed qualitatively and quantitatively by an ECD- and an MSD-detector for iodine compounds difficult to separate.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	I
1.1	Zur Bildung von schwerabscheidbaren organischen Substanzen im Strahlenfeld	I
2.	Vorkommen organischer Stoffe in kerntechnischen Anlagen	2
2.1	Im Falle des bestimmungsgemäßen Betriebes	2
2.1.1	Ionenaustauscherharze	3
2.1.2	Spurengase	4
2.1.2.1	Die Methankonzentration in der Atmosphäre	4
2.1.2.2	Nichtmethankohlenwasserstoffe in der Atmosphäre	4
2.2	Im Störfall	7
2.2.1	Abschätzungen der Maximalkonzentration des organischen Radioiods unter Störfallbedingungen	7
3.	Strahleninduzierte Bildung von Gasen und Dämpfen aus organischen Stoffen	11
3.1	Allgemein	11
3.2	Bestrahlung von Alkanen mit Gamma-Strahlen	13
3.2.1	Radiolyse von Methan	18
3.2	Radiolyse von Ethan	20
3.2.3	Radiolyse von Propan	24
3.2.4	Radiolyse von n-Butan	27
3.3	Radiolyse von Alkyliodiden	30
3.3.1	Bestrahlung von Iodoform in Cyclohexan	34
3.3.2	Die Radiolyse von gasförmigem Methyljodid	35
3.3.3	Radiolyse wässriger Methyljodidlösungen	38
4.	Bestrahlungsexperimente mit gesättigten Kohlenwasserstoffen	40
4.1	Zielsetzung	40
4.2	Versuchsprogramm	40
4.3	Allgemeines	41
4.3.1	Probenherstellung	41
4.3.2	Bestrahlung	41
4.3.3	Analyse	42
4.3.4	Schwierigkeiten	42
4.4	Radiolysen mit verschiedenen gasförmigen Kohlenwasserstoffen	45
4.5	Versuche unter Variation der Iodkonzentration mit Butan als Beimengung	46
4.6	Variation der Konzentration an organischem Gas	47
4.7	Variation der Bestrahlungsdosis	47
4.8	Radiolysen mit gasförmigen Propan als Beimengung in niedrigsten Konzentrationsbereichen	49
4.9	G-Werte	50
4.9.1	Allgemeines	50
4.9.2	Tabellen	51
4.10	Zusammenfassung - gesättigte Kohlenwasserstoffe -	55
5.	Literaturstellen	57

1. Einleitung

Im Rahmen des Vorhabens "Untersuchungen zum Auftreten und zur Abscheidung von penetrierenden Iodverbindungen in der Abluft von Kernkraftwerken" sollen über Bestrahlungsexperimente Möglichkeiten der Entstehung dieser bei Störfällen nachgewiesenen Substanzen erforscht werden. Bei "penetrierenden Iodverbindungen" handelt es sich, wie die Abscheideprofile erkennen lassen, um mehrere organische Verbindungen des Radioiods mit relativ ungünstigem und unterschiedlichem Abscheideverhalten. Da über Herkunft und Bildung dieser schwerabscheidbaren Iodverbindungen, über die Grundvoraussetzungen ihrer strahlen-induzierten Entstehung sowie über die chemische Konstitution dieser Substanzgruppe wenig bekannt ist, wurden Bestrahlungsversuche durchgeführt.

Um die gewünschten Erkenntnisse über diese organischen Substanzen zu gewinnen, haben sich direkte Untersuchungen in der Raum- und Abluft von Kernkraftwerken als nicht praktikabel erwiesen, da die Konzentrationen der interessierenden Verbindungen während des Normalbetriebs eines Kernkraftwerkes zu niedrig sind /1-15/. Beispielsweise wurden in der Abluft des KKP 1 an I-131 $3,7 \text{ E-}04 \text{ Bq/m}^3$, die einer Konzentration von etwa einem halben Molekül pro Liter entsprechen, gemessen.

Erfolgsversprechend erscheint deshalb nur ein zweigleisiges Vorgehen. Die Untersuchung der Entstehung der für zur Iodabscheidung relevant erscheinenden, schwerabscheidbaren, organischen Substanzen durch strahlenchemische Methoden und parallel dazu die Prüfung ihrer Abscheideeigenschaften.

1.1 Zur Bildung von schwerabscheidbaren organischen Substanzen im Strahlenfeld

Über das Vorkommen organischer Iodide in kerntechnischen Anlagen wurde zum erstenmal in den sechziger Jahren berichtet, Mishima hat diese frühen Arbeiten zusammengefaßt /16/. Diese und die meisten späteren Untersuchungen reduzieren das Problem allerdings auf ein Methyliodidproblem, weil angenommen wird, daß Methyliodid mengenmäßig die Hauptkomponente unter den organischen Radioiodverbindungen ist /17-20/. So ist es auch nicht verwunderlich, daß bei der Entwicklung und Anwendung von Filterprüfverfahren im kerntechnischen Bereich i. allg. Methyliodid als Prüfsubstanz verwendet wird. In Anbetracht der verschiedenen Abscheideeigenschaften der Iodide erscheint es jedoch sinnvoll, auch andere Alkyl iodide zu berücksichtigen, besonders solche, die sich schwerer als Methyliodid abscheiden lassen. Die hier durchgeführten Untersuchungen beruhen auf der Annahme, daß die radiolytische Bildung organischer Iodverbindun-

gen in der Gasphase gegenüber der Bildung auf Oberflächen oder in wässrigen Lösungen überwiegt. In der Gasphase kommt es besonders beim Vorhandensein starker Strahlenfelder, z. B. bei einem Störfall, zur Entstehung gasförmiger Radio-lyseprodukte aus organischen Materialien.

Tabelle I: Analysen der Atmosphäre des Three Mile Unit-2 Reaktorgebäudes nach dem Unfall vom 28. März 1979 /21/

Labor B (Massenspektrometrie)		Relative Konzentrationen (Mol %)						
Proben-Identi- fizierungs - Nr.	H ₂	He	N ₂	O ₂	Ar	CO ₂	Xe	Organisches als CH ₄ -Äquivalente
1	0,70	0,060	83,50	14,60	0,98	0,075	0,009	0,066
2	0,89	0,07	83,90	14,00	0,98	0,105	0,009	0,071
3	0,93	0,07	83,90	14,00	0,98	0,095	0,009	0,069
4	0,92	0,07	83,80	14,00	0,99	0,073	0,008	0,070

Anmerkung: Andere Gasanalysen

- a. Neon: nicht über Untergrund
- b. Schwefeldioxid (SO₂): wurde nicht ermittelt (< 100 ppm)
- c. Krypton: wurde nicht festgestellt (< 100 ppm)
- d. Kohlenmonoxid (CO): wurde nicht ermittelt (< 500 ppm)

Bemerkenswert ist es in diesem Zusammenhang, daß bei einem Störfall in KKW die Kohlenwasserstoff-Konzentrationen in der Gasphase 100mal größer sein können (ca. 1 E-08 mol/ml), im Vergleich zum Normalbetrieb, wo im günstigsten Fall höchstens die atmosphärischen Spurengase vorhanden sind. Ein Beispiel dafür belegen Analysen der Atmosphäre des Three Mile Island Unit-2 Gebäudes nach dem Unfall vom 28. März 1979, wo recht hohe Konzentrationen organischer Verbindungen aufgetreten sind /21/. Quellen für diese Gase und Dämpfe sind kohlenstoffhaltige Materialien oder Stoffe - Radiolyseprodukte, Lösungsmittel, Spurengase, Ionenaustauscher, Lacke, Schmiermittel, Dichtungen, Isoliermaterial, andere Kunststoffteile /17, 22-25/ - , die in technischen Anlagen vorhanden sind. Lösungsmittel in der Gasphase und organische Spurengase in der Atmosphäre dürften ebenfalls eine Rolle spielen. Die Untersuchungen gründen in der Annahme, daß die gesuchten Verbindungen bei der Einwirkung von Strahlung auf Mi-

schungen organischer Bestandteile mit Iod entstehen. Aus organischen Bestandteilen der Luft bilden sich durch Strahleneinwirkung reaktive Primärprodukte, z.B. Radikale, die mit Radioiod abreagieren können. Dies führt zur Entstehung der Alkyljodide und anderer organischer Iodverbindungen.

Die Untersuchung entsprechender Reaktionen erlauben es möglicherweise das Problem zu reduzieren, da durch Vorsorge (z. B. Beseitigung bestimmter Quellen) das Ausmaß der Bildung dieser problematischen Stoffe verringert werden kann. Von Interesse sind in diesem Zusammenhang die Quellen für organische Gase und das Studium der Substanzen, die daraus durch Radiolyse gebildet werden und aus denen anschließend durch strahlen-induzierte Reaktion mit Iod schwerabscheidbare organische radioaktive Verbindungen entstehen könnten.

2. Vorkommen organischer Stoffe in kerntechnischen Anlagen

2.1 Im Falle des bestimmungsgemäßen Betriebes

Je nach Funktion und Auslegung einer kerntechnischen Anlage variieren Menge und chemische Zusammensetzung organischer Materialien in den Bereichen, wo möglicherweise die Grundvoraussetzungen für die Bildung der organischen Iodverbindungen zusammenkommen können, stark.

In KKW machen die Kunststoffanteile elektrischer und thermischer Isolierungen /22/ sowie die organischen Bestandteile der Lacke und Überzüge den Hauptanteil derartigen Materials aus. Die Schätzungen der Gesamtmasse des organischen Kabelisoliermaterials, welches in den Sicherheitsbehälterräumen verarbeitet wird, liegen zwischen 7.500 kg bis 86.000 kg. Chemisch handelt es sich dabei um Fluorpolymere, Chlorpolymere wie PVC, Polyvinylchlorid- und Polyethylenabkömmlinge, auch Neopren- sowie Siliconpolymere.

Die mit Lacken überzogenen Gesamtoberflächen im Sicherheitsbehälter sind zwischen 1.700 m²-46.000 m² groß. Die Schichten bestehen z.B. aus Epoxyphenolharzen, Ethylsilikonem oder Epoxypolyamiden und sind zwischen 7,6 E-03 cm bis 7,6 E-02 cm dick.

Als Beispiel seien Angaben angeführt, die für einen größeren Leichtwasserreaktor gelten: PVC Kabel: 11.000 kg; Öle: 3.000 kg; Farben: 40.000 kg /26/.

Öle, Schmiermittel, Ionenaustauscher, Dichtungen, Aktivkohlen, Papierprodukte und Fiberglasteile u. ä. sind bzw. können zumindestens teilweise organischer Herkunft sein. Im Vergleich zu den Kabelisolierungen und Lacken erscheinen diese Stoffe jedoch in KKW im vorliegenden Zusammenhang von deutlich geringerer

Bedeutung. Grund dafür ist die zu kleine Menge, in der diese Substanzen in den Sicherheitsbehälterräumen vorkommen, z. B. weil die Materialien von der Sicherheitsbehälteratmosphäre isoliert sind.

In der Sicherheitsbehälteratmosphäre befinden sich neben den üblichen Spurengasen auch Lösungsmitteldämpfe. Diese können von Lacken stammen oder bei Reinigungsarbeiten freigesetzt worden sein /27/.

2.1.1 Ionenaustauscherharze

Ionenaustauscher werden in kerntechnischen Anlagen für die Entfernung von Radionukliden, die bei Spaltprozessen oder durch Korrosion freigesetzt wurden, z.B. zur Reinhaltung des Kühlwassers in Kernreaktoren und zur Behandlung radioaktiver Abfälle verwendet. Bei der Bestrahlung von Ionenaustauschern entstehen je nach Art des Austauschers auch Methan und andere Kohlenwasserstoffe in unterschiedlichen Mengen /23, 24/. So entstand bei Radiolysen des Anionenaustauschers AV-17x8 ČS Methan/Ethan im Verhältnis 2,8 bis 6 /28/. Die Gasentwicklung ist auch abhängig vom Beladungszustand, von der Anwesenheit von Sauerstoff und anderen Faktoren.

Abb. 7 zeigt die Dosisabhängigkeit der H₂-, Methan- und Ethanbildung. Das Material wurde in wässriger Phase bestrahlt.

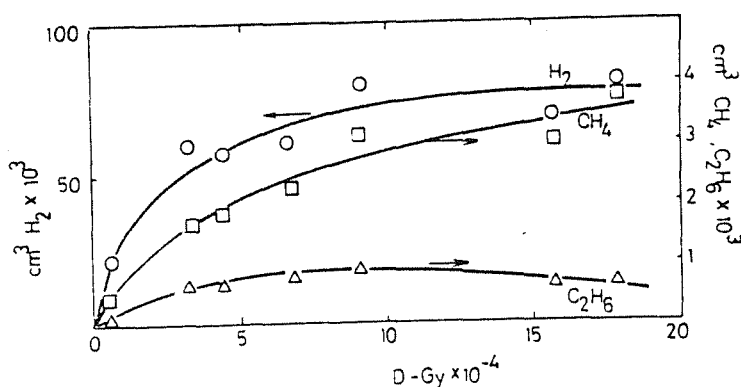


Abb. 1: Dosisabhängigkeit der Gas-Bildungsmenge bei der Bestrahlung eines Anionenaustauscherharzes (AV-17x8 ČS) /29/

Die Autoren fanden in der Gasphase über der wässrigen Lösung, CH₄ in 1 E + 04-fach höherer Konzentration, als normalerweise in Luft (4,5 E-08 mol/ml) gemessen wird. Da die Anfangsmengen an CH₃-Radikalen viel größer als G(CH₄) waren,

kann nur ein Teil der Radikale zu Methan weiterreagiert haben. Die direkte Bildung von Methan, so wird angenommen, erfolgte durch radiolytische Zersetzung der Alkylamine und anderer funktioneller Reste, welche bei der Zersetzung primär abgespalten worden sind.

2.1.2 Spurengase

2.1.2.1 Die Methankonzentration in der Atmosphäre

Hauptquellen für Methan sind die Landwirtschaft (Reisfelder, Viehzucht) und fossile Brennstoffe. Gegenwärtig werden Methan-Konzentrationen um 1.700 ppb gemessen. Man schätzt, daß die Konzentrationen im Jahr 2030 auf 2.200 ppb bis 2.500 ppb ansteigen werden und das, obwohl die durchschnittliche Verbleibzeit des Methans in der Atmosphäre bei 10 Jahren liegt.

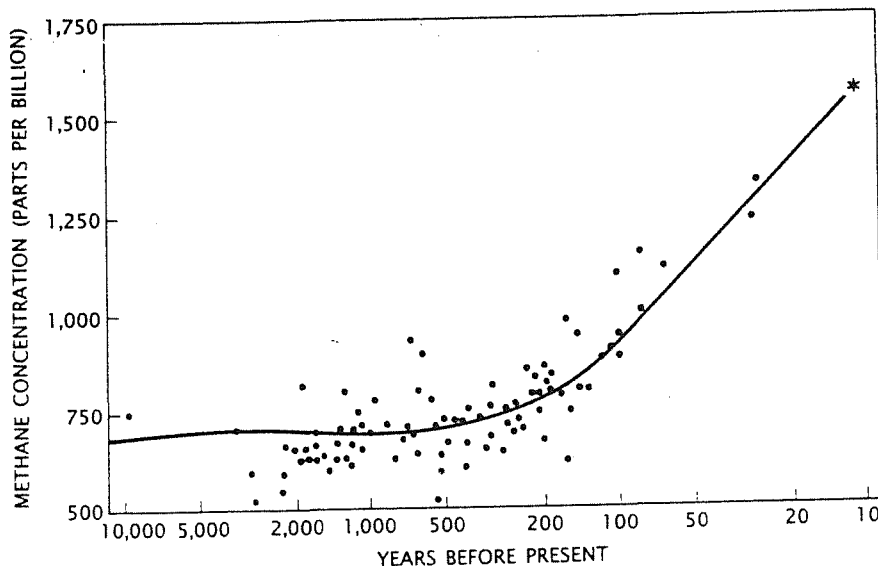


Abb. 2: Die Abb. zeigt die Methankonzentrationen in ppb vor 10.000 Jahren bis zur Neuzeit. Der Stern zeigt den durchschnittlichen Wert für die späten siebziger Jahre von ca. 1.500 ppb /30/

2.1.2.2 Nichtmethankohlenwasserstoffe in der Atmosphäre

Im Gegensatz zu den Luftschadstoffen SO_2 und NO_x gibt es eine erheblich größere Zahl Quellen für flüchtige organische Verbindungen. Ein Großteil der anthro-

pogenen Emissionen z. B. Baden-Württembergs (26.500 t/a, 1985) werden durch den Verkehr und durch Lösungsmittelgebrauch verursacht. Wesentliche Quelle für Alkane, Alkene, Aromaten und Aldehyde ist der Straßenverkehr. Kohlenwasserstoffe, also Alkane, Alkene, Polyene und Aromaten werden durch nahezu alle Emissionsquellen in meist erheblichem Umfang freigesetzt. Den Hauptanteil der emittierten Gase stellen i. allg. die niedermolekularen Vertreter der homologen Reihen.

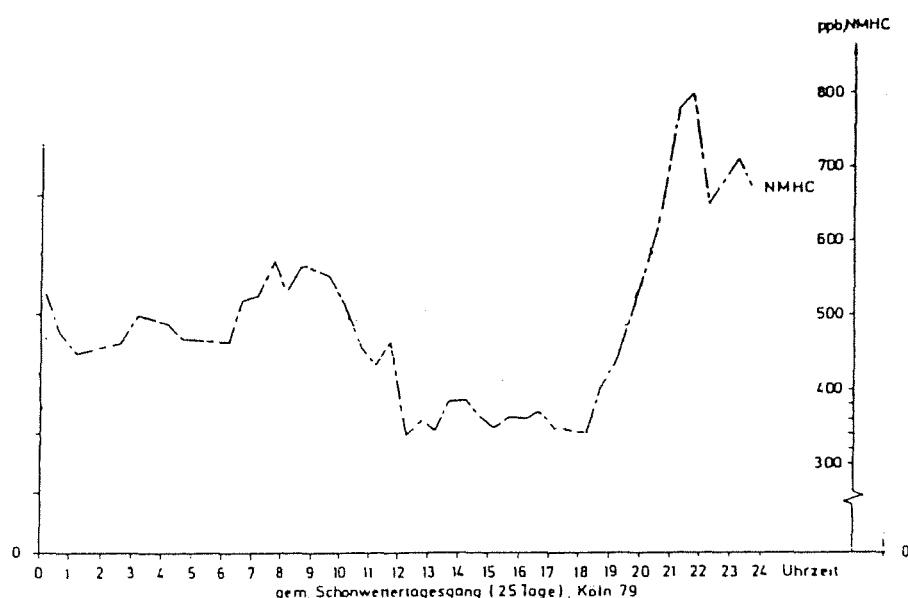


Abb. 3: Typischer Tagesgang von Nichtmethankohlenwasserstoffen (NMHC) bei sommerlicher Schönwetterlage /31/

Kompliziert aufgebaute Substanzen treten hauptsächlich nur bei ganz bestimmten Emissionsvorgängen auf. Einen wesentlichen Beitrag zu ihrer Gesamtemission liefern die natürlichen Quellen. So werden in Baden-Württemberg aus natürlichen Quellen ca. 133.000 t/a emittiert, im Vergleich zur Gesamtemission flüchtiger organischer Verbindungen von ungefähr 400.000 t/a. Quellen sind Gräser, Bäume, Mikroorganismen und höhere Tiere. Eine bedeutende Quelle reaktiver organischer Verbindungen sind die Wälder, die Isopren und verschiedene Terpene emittieren. Selbst in Reinluftgebieten überwiegen aber die Konzentrationen der anthropogenen Komponenten wie C₂-C₅-Alkane, Benzol und Toluol bei weitem.

Tabelle II: Abschätzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen in Baden-Württemberg für das Bezugsjahr 1985 /31/

	Emissionen in	1.000 t	Anteil in %
Feuerungen		10,7	4,0
Kraftwerke		0,5	
Industrie		2,1	
Kleinverbr./Haushalte		8,1	
Verkehr		113,3	42,9
Straßenverkehr			
- Abgase		89,0	
- Tankatmung		22,7	
Sonstige Transportmittel		1,6	
Industrie/Kleinverbraucher		27,4	10,4
Raffinerien		6,2	
Verteilung von Ottokraftstoff		20,4	
Nahrungsmittel (Wein, Bier)		0,3	
Spanplattenherstellung		0,5	
Lösungsmittelverbrauch (gesamt)		113,0	42,7
Summe anthropogener Emissionen		264,4	100
Natürliche Emissionen (Wälder)		133,0	
Gesamtemissionen		397,4	

Beim Abbau biogener Kohlenwasserstoffe spielen neben dem OH-Radikal, das "Waschmittel der Atmosphäre", die Reaktionen anderer Spurengase, wie z.B. des Photooxidanzes Ozon, oder die Umsetzung mit Stickoxiden eine erhebliche Rolle. Endprodukte des recht komplexen Abbaus in der Atmosphäre sind letztlich CO und CO₂. Dies zeigt, daß Summenwerte für flüchtige organische Substanzen u. a. wegen der sehr verschiedenen Reaktivitäten und Reaktionsmöglichkeiten sowie der verschiedenen Zusammensetzung der Gemische, wenig sinnvoll sind.

Tabelle III: Übersicht über die Zusammensetzung der flüchtigen organischen Emissionen in verschiedenen Sektoren in Gew.-% /31/

Stoffgruppen	Natürliche Emissionen (Wälder)	Feuerungen	Verkehr	
			Abgase	Tankatmung
Methan	-	10	5	-
Alkane	-	50 - 65	21	82
Olefine	ca. 100	3 - 20	31	16
Aromaten	-	0 - 10	41	2
Aldehyde	-	0 - 20	2	-
Lösungsmittel				
Kohlenwasserstoff		30		
Halogenkohlenwasserstoff		21		
Alkohole		21		
Ether		12		
Ester		8		
Ketone		5		
Sonstige		3		

2.2 Im Störfall

2.2.1 Abschätzungen der Maximalkonzentration des organischen Radioiods unter Störfallbedingungen

Eine Grundvoraussetzung für die Bildung organischer Iodide ist das Vorhandensein von Iod und kohlenstoffhaltiger Substanzen. Es können eine Vielzahl organischer Stoffe im Sicherheitsbehälter vorkommen. Mehr darüber steht an anderer Stelle (siehe oben) dieses Berichtes. Aufgrund der unterschiedlichen Applikationen dieser Substanzen und wegen der verschiedenen chemischen und physikalischen Eigenschaften sind diese Stoffe ungleich verteilt und besitzen unterschiedliche Reaktionsmöglichkeiten. Den Prozessen in der Gasphase kommt im vorliegenden Zusammenhang die größte Bedeutung zu. Homogene Reaktionen können außer in der Gasphase jedoch auch in der Flüssigphase stattfinden. Ein Grund für die geringere Bedeutung der Radiolyse in der flüssigen Phase ist die schlechte Löslichkeit flüchtiger organischer Substanzen dort. Besonders bei flüchtigen Koh-

lenwasserstoffen ist die sehr niedrige Löslichkeit in Wasser ein Faktor, der im Vergleich zu den Prozessen in der Gasphase dazu führt, daß sich dort deutlich weniger organische Iodverbindungen bilden können. Die langkettigen Moleküle wie Öle oder Schmiermittel besitzen eine niedrigere Flüchtigkeit und verbleiben größtenteils in der flüssigen Phase. Auch sind i. allg. Iodprodukte weniger flüchtig als die ursprünglichen Ausgangsverbindungen. Zudem sind Alkyl iodide in wässriger Lösung strahlenlabil /32/. Die Reaktionen mit Iod in der Gasphase können thermisch induziert erfolgen. Radiolytische Reaktionen sind möglich, es können aber auch Umsetzungen auf Oberflächen stattfinden. Die radiolytische Bildung von Alkyl iodiden ist plausibler als die homogene thermische Bildung. In ihren ersten Studien zeigten bereits Gevantman und Williams /33/, daß Reaktionen zwischen Iod und gesättigten Kohlenwasserstoffen durch Bestrahlung möglich werden. Derartige Umsetzungen können sogar für Synthesen Verwendung finden. So haben Vilenchich und Hodgins /34/ die Radiolyse von gasförmigem Methan und Iod zur Synthese von Methyl iodid angewandt. Sie erhielten bis zu 60 % Ausbeute (Molverhältnis: 14/1; $p = 1200 \text{ mm}$; Gesamtdosis $1 \text{ E} + 06 \text{ Gy}$). Die Reaktionsbedingungen, bei denen diese Umsetzungen durchgeführt wurden, sind jedoch für einen Störfall uncharakteristisch. Diese Untersuchungen zeigten aber bereits, daß hohe Strahlenfelder während eines Störfalls eine wichtige Rolle bei der Entstehung des organischen Radioiods spielen dürften und daß zur Abschätzung der Alkyl iodidbildung bei möglichen Störfällen die Strahlenchemie berücksichtigt werden muß /23, 35, 36/. Für den Fall eines LOCA beträgt die Dosisleistung in der Gasphase des Sicherheitsbehälters ungefähr $7,1 \text{ E} + 02 \text{ A/kg}$ nach der Spaltproduktfreisetzung. Die absorbierte Gesamtdosis für die ersten zwei Stunden nach der Spaltproduktfreisetzung wird auf etwa $3 \text{ E} + 04 \text{ Gy}$ geschätzt. Die gesamte nach 30 Tagen absorbierte Dosis wird mit $2 \text{ E} + 05 \text{ Gy}$ angegeben.

Bei Abschätzungen für diesen potentiellen Fall müssen zumindestens die drei wichtigsten Bildungsmöglichkeiten für organische Radioiodverbindungen betrachtet werden. Außer der Radiolyse in wässriger Lösung sowie der radiolytischen Bildung in der Gasphase muß auch die radiolytische Bildung auf Oberflächen beachtet werden. Dabei müssen die besonderen Bedingungen, die bei einem Störfall auftreten können, Berücksichtigung finden. Bei einem LOCA kann es im Speziellen aber auch zur Bildung organischer Iodverbindungen im Brennstoff kommen. Diese Möglichkeit ist, wegen der hohen Temperaturen und der starken Strahlenfelder am Entstehungsort, jedoch von untergeordneter Bedeutung (weniger als 0,1 %) /37/. In mehreren Dutzend Sicherheitsbehälter-Experimenten wurden Störfallbedingungen simuliert. Jedoch ohne Bestrahlung, Radiolyseversuche wurden extern durchgeführt. Sowohl mit als auch ohne Bestrahlung wurden

die Anteile der Reaktionen auf Oberflächen untersucht, die nach der Freisetzung von Spaltiod stattfinden, und mit den homogenen Gasphasenreaktionen verglichen. Diese Experimente zeigten, daß in der Gasphase mehr Iodverbindungen gebildet werden als auf Oberflächen. So haben Denschlag /38/ und andere /39/ den Anteil der zu Methyljodidbildung führenden Oberflächenreaktionen studiert. Ihre experimentellen Daten erbrachte den Autoren die Erkenntnis, daß, unter den gegebenen Bedingungen, Reaktionen auf Oberflächen, im Vergleich zu den Prozessen in der Gasphase, wenig zur Methyljodidbildung beitragen würden. Die Oberflächenreaktionen sind demnach im Vergleich zu den Gasphasenreaktionen unwichtig. Bei einer Iodfreisetzung von 100 mg/m^3 schwanken die Vorhersagen der maximalen Konzentrationen an organischen Iodiden, je nach Experiment, zwischen 0,03 % und 1 %. Die Daten unterscheiden sich also um mehrere Größenordnungen /32, 39, 40/. Interessant ist auch die Rolle, die HOI spielt, falls es überhaupt in der Gasphase auftritt. HOI wurde noch nicht als luftgetragene Spezies nachgewiesen. Bei vielen der Daten, die Grundlage für die Vorhersagen sind, ist es als organisches Iod mitgezählt worden. Es gibt mehrere weitere Parameter, die das Ergebnis einer Vorhersage stark beeinflussen können. So ist bei weniger schweren Unfällen der maximale Prozentsatz höher, weil die Iodkonzentration niedriger ist. Bei sehr niedrigen Iod-Konzentrationen, z. B. wie beim (Plutonium Recycle Test Reactor) PRTR- Störfall, können sogar etwa 70 % des freigesetzten Iods in Organoiod umgewandelt worden sein. Ein anderer Parameter ist die Größe des Versuchsgefäßes. Croft et al. /41/ führten Großraumexperimente ohne Bestrahlung durch ($27,4 \text{ m}^3$ Volumen, $60,2 \text{ m}^2$ Oberflächen, Iodkonz. 113 mg/m^3 bis 237 mg/m^3), bei denen die Oberflächen mit speziellen Lacken bestrichen waren. Diese Autoren beobachteten nur eine geringe Umwandlung des Iods von 0,016 % bis 0,024 % in organische Iodide. Bei kleinen Sicherheitsbehältervolumina werden relativ höhere Prozentsätze gemessen. Bei steigendem Volumen dagegen sinkt der Prozentsatz. Bei anderen Experimenten wurden die Rauminhalte zwischen $0,2 \text{ m}^3$ und 12.000 m^3 variiert. Dort liegt der analoge Alkyljodidprozentsatz zwischen 1 % und 0,14 %. 1 % bei $0,2 \text{ m}^3$ bis 1 m^3 und 0,14 % bei 1.000 m^3 bis 12.000 m^3 Volumeninhalt. Ähnliche Untersuchungen in diese Richtung haben auch Stinchombe und Goldsmith /42/ (7.000 m^3) und Parsly /39/ sowie Parker und Martin /43/ durchgeführt.

Bei Bränden entstehen auch Kohlenwasserstoffe und andere organische Gase. Brennbar ist ein Großteil der organischen Substanzen und Wasserstoff, welcher durch Radiolyse, thermische Zersetzung, oder durch Reaktion von Metallen (z. B. Zirkonium) mit Wasser gebildet worden ist. Die Ausbeuten solcher Reaktionen sind, wie oben schon kurz angeschnitten, auch abhängig von der Art und den

Konzentrationen ungebundener Moleküle in der Atmosphäre. Es ist z.B. wichtig, ob die Bestrahlungsversuche in Luft oder in einem anderen Grundgas durchgeführt werden. O_2 ist, ebenso wie Iod, ein Radikalfänger und nimmt somit Einfluß bei strahlen-induzierten Reaktionen. Das führt zu einer starken Verminderung der CH_3I -Bildung bei größeren O_2 -Konzentrationen.

Bei den bereits oben kurz erwähnten Experimenten von Gevantman und Williams /33/ wurden unverdünnte Alkane und Iod bestrahlt. Andere Arbeiten zur radiolytischen Bildung von Organoiod haben z.B. Meisel et al. /44/ durchgeführt, sie untersuchten in Krypton die Bildung von Iodiden. Auch das Vorhandensein von Wasserdampf spielt eine Rolle. Barnes et al. /41/ beobachteten nach der Zugabe von Wasserdampf in Luft einen merklichen Einfluß in Richtung Methylodidminimierung. In der Gasphase wird bei Zugabe von Dampf der Zersetzungsprozeß gehemmt. In wasserdampfhaltiger Luft wurde von Zittel /45/ ein G-Wert von 20 ermittelt, d. h. der Abbau wird beschleunigt. Dies führt zu einer geringeren Bildung von Methylodid. Zudem ist Methylodid strahlenlabil, es wird zerstört, dabei wird als häufigste Reaktion die Iodabsplaltung beobachtet.

Die nachfolgenden Ausbeuten an Methylodid unter postulierten Unfallbedingungen wurden aufgrund der experimentellen Daten von Barnes /46/ und Charamathieu /40/ berechnet und basieren auf $G(CH_3)$ -Werte. Die $G(CH_3)$ -Werte stammen aus mehreren Dutzend Experimenten. Vergleichbare Erkenntnisse über andere organische Iodverbindungen gibt es nicht. Die G-Werte der Bildung sind Nettowerte, die Zersetzung geht mit ein. Jedoch ist die Zerstörung klein im Vergleich zur Bildung, da durch die größeren Mengen der Edukte, Iod und Methan, gegenüber denen der Produkte die Bildung überwiegt. Basierend auf Sicherheitsbehälteruntersuchungen kamen Barnes und Charamathieu zum Ergebnis, daß weniger als 1 % des Iods, welches anfänglich in der Luft auftreten würde, durch nichtradiolytische Prozesse gebildet wird. Dies führte die Autoren zu ihrer als konservativ bezeichneten Abschätzung, daß, bei einer Iodkonzentration von 100 mg/m^3 maximal 1 % des freigesetzten Iods (100 mg/m^3) in organische Iodide konvertieren würde. Radiolyseexperimente zeigten ferner, daß durch die radiolytische Bildung in der Gasphase nicht mehr als 2,2 % hinzukäme. Bei einer Iodkonzentration von 100 mg/m^3 betragen die G-Werte 0,004. Für einen postulierten Unfall, für den eine absorbierte Dosis von $8,25 \text{ E} + 02 \text{ C/kg}$ angenommen wurde, kamen sie auf einen Umsatz von 2,2 % des elementaren Iods zu Methylodid. Zusammen macht das, zwei Stunden nach der Spaltproduktfreisetzung, 3,2 % Umsetzung des luftgetragenen Iods (unter der Annahme, daß die Iodmenge in der Luft 25 % des maximalen Iodinventars entspricht) in organisches Radioiod. Als obere Grenze wurde somit 3,2 % Umwandlung ermittelt. Für reale Unfallbedin-

gungen wird ein viel kleinerer Anteil des Iodinventars als der berechnete erwartet. Man erwartet auch kleinere Mengen aber höhere Anteile an organischem Material und organischem Iod und größere Mengen anderer Gase.

Methyliodid ist das einzige der Alkyljodide das genügend untersucht wurde, um genauere Abschätzungen seiner Maximalkonzentrationen bei einem Störfall zu erlauben. Aufgrund der komplexen Verhältnisse, z. B. Abhängigkeit der G-Werte von der Behältergröße, der Oberflächenbeschaffenheit oder der Art der vorhandenen organischen Materialien müßten Großraumuntersuchungen zusätzlich zu den berichteten Bestrahlungsexperimenten unter Berücksichtigung der vorhandenen organischen Stoffe durchgeführt werden, was außerhalb des Rahmens dieser Arbeit liegt.

3. Strahleninduzierte Bildung von Gasen und Dämpfen aus organischen Stoffen

3.1 Allgemein

Die Energien der γ -Strahlung (1,17 MeV und 1,33 MeV) des Co-60 sind im Vergleich zu allen Arten chemischer Bindungsenergien - bei organischen Molekülen liegen diese zwischen 3 eV - 5 eV - sehr groß. Dies hat zur Folge, daß bei der Radiolyse alle organischen Materialien und Stoffe mehr oder weniger stark zerstört werden. Die Art der Bindung spielt hier deshalb eine weit geringere Rolle als dies normalerweise in der organischen Chemie der Fall ist. Im allgemeinen zersetzen sich organische Materialien unter Gasentwicklung (Tab. IV). Im wesentlichen entstehen Wasserstoff und niedermolekulare organische Verbindungen durch Einwirkung hochenergetischer Strahlung. Ein Teflonventilkörper z. B. läßt sich nach Bestrahlung mit ca. $1 \text{ E} + 04 \text{ Gy}$ leicht mittels Pistill zu einem Pulver zerreiben.

Im Gegensatz dazu sind Kunststoffe bzw. hochmolekulare Feststoffe, die in der Grundkette Benzolringe als Strukturelement enthalten relativ stabil. Z.B. ist Polystyrol deutlich strahlenstabiler als halogenhaltiges Polyvinylchlorid (PVC) oder Polytetrafluoräthylen (PTFE). I. allg. können diese Feststoffe in Richtung abnehmender Strahlenstabilität in folgender Reihenfolge angeordnet werden: Polystyrol > Polyanilin-formaldehyd > Elastomere (enthalten Doppelbindungen) > Polyethylen > Polyamide (z.B. Nylon) > Polydialkylsiloxane > Phenolformaldehydharze > Polyoxymethylen > Thiokole > Polyester > Polyvinylchlorid > Polysaccharide > Polyvinylidenchlorid > Polytetrafluoräthylen. Die Vielfalt der möglichen Quellen, führt aber zu einer deutlich geringeren Zahl verschiedener organischer Substanzen in der Gasphase. Auch bei niedermolekularen oder gasförmigen Stoffen

hat die Strahleneinwirkung je nach Substanzklasse verschiedene Folgen. Bei gesättigten Kohlenwasserstoffen werden sowohl C-H- als auch die C-C-Bindungen gebrochen. Die strahlenchemischen Ausbeuten in der Gasphase liegen zwischen 6 - 9. Bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen kann zusätzlich Polymerisation und/oder Vernetzung stattfinden. Dort liegen die G-Werte zwischen 11 und 10.000 (Kettenreaktionen). Die 100 eV Ausbeuten der meisten anderen Reinstoffe, Alkohole, Ketone, Ester etc. liegen zwischen 3 und 7. Eine Besonderheit sind aromatische Verbindungen. Die analogen Werte liegen dort aufgrund der Mesomeriestabilisierung bei 0,2 - 1, sie sind somit deutlich niedriger als bei aliphatischen Verbindungen. Die bei der Radiolyse in die Atmosphäre gelangten Stoffe erleiden i. allg. wie alle bereits dort vorhandenen Gase weitere Zersetzung.

Tabelle IV: Gasentwicklung bei der Bestrahlung von Plastik und Elastomeren /35/

Material	Gas evolved
	Molecules/100 ev
Polyethylene	3.1
Polystyrene	0.08
Poly (α -methylstyrene)	0.08
Natural rubber	0.3
Styrene-butadiene rubber	0.15
Styrene-butadiene plastic	~0.08
Polyisobutylene rubber	0.8
Polyamide - nylon	1.1
Aniline-formaldehyde polymer	~0.08
Melamine-formaldehyde polymer (cellulosic filler)	0.45
Urea-formaldehyde polymer (cellulosic filler)	0.8
Nitrile-butadiene rubber	0.15
Casein plastic	0.15
Poly (methyl methacrylate)	1.5
Poly (ethylene terephthalate)	0.15
Allyl diglycol carbonate	1.9
Polyesters (general)	0.08 to 1.9
Cellulose acetate polymer	0.8
Cellulose acetate-butyrate polymer	1.2
Cellulose propionate polymer	1.5
Cellulose nitrate polymer	4.6
Ethyl cellulose polymer	1.5
Phenolic plastic (no filler)	0.1
Phenolic plastic (cellulose filler)	0.8
Phenolic plastic (mineral filler)	<0.08
Silicone elastomer	0.9
Ethyl acrylate rubber	1.2
Chloroprene rubber	0.15
Poly (vinyl formal)	~4.3
	(at 10^9 rads)
Triallyl cyanurate polymer	~0.08
Polysulfide rubber	0.23

Die unmittelbaren stabilen Vorstufen für schwerabscheidbare organische Iodverbindungen sind Gase und Dämpfe. Es kommen deshalb hauptsächlich niedermolekulare Vertreter der Substanzklassen in Frage. Stoffe, die Heteroatome enthalten wie Alkohole, Ether, Ketone, Amine und Alkohole. Insbesondere aber Substanzen wie Alkene, Alkine, Benzol, Alkane. Alkane, wichtige Radiolyseprodukte vieler organischen Stoffe, sind von besonderem Interesse. Für die vorliegende Arbeit soll zunächst auf die letztere Klasse eingegangen werden.

3.2 Bestrahlung von Alkanen mit Gamma-Strahlen

Bereits im Jahre 1926 wurden von Lind /47/ erste Untersuchungen zur Radiolyse niedermolekularer Kohlenwasserstoffe durchgeführt. Inzwischen existieren Hunderte von Arbeiten, so daß wesentliche Aspekte auf diesem Gebiet erforscht sind. Bei der Bestrahlung entstehen Gase wie H_2 und Methan, Alkane mit höherer bzw. niedriger Molekülmasse, sowie ungesättigte Verbindungen. (Tab. V - XI). Quantitative Vergleiche der Tabellenwerte können nur unter Berücksichtigung der verschiedenen Bedingungen, unter denen die Werte ermittelt wurden, durchgeführt werden. Bei Einsatz verschiedener Strahlenarten sollten die Experimente bei vergleichbaren Dosisleistungen durchgeführt werden, um zwischen Intensitätseffekten und Effekten, die durch verschiedene Ionisationsdichten hervorgerufen werden, unterscheiden zu können.

Bei flüssigen gesättigten Kohlenwasserstoffen werden Gesamt-G-Werte von 4-7 pro 100 eV gemessen /48 - 50/. Während die Molekülstruktur der Alkane auf die Gesamtausbeute an Bestrahlungsprodukten nur einen geringen Einfluß hat, ist das Ausmaß der C-C-Bindungsbrüche im Vergleich zu den C-H-Bindungsbrüchen deutlich von der Konstitution der Moleküle abhängig. So erfolgen Spaltungen von C-C-Bindungen bei verzweigten Kohlenwasserstoffen häufiger als bei den geradkettigen Kohlenwasserstoffen. Z. B. werden tertiäre C-C-Bindungen leichter gespalten als sekundäre oder gar primäre. Die Häufigkeit der C-C-Spaltung nimmt somit relativ zur C-H-Spaltung mit dem Grad der Substitution im Molekül zu, z. B. beträgt der Anteil der C-C-Spaltung im Ethan 5,9 %, im Propan 69 %, im iso-Butan 96,5 % und im neo-Pentan 100 % /51/. Je höher die C-Atomzahl der Moleküle ist, desto spezifisch leichter werden nicht-endständige C-C-Bindungen gespalten.

Bei linearen oder unverzweigten Kohlenwasserstoffen werden diejenigen C-C-Bindungen leichter aufgebrochen, die sich in der Mitte der C-Kette befinden. Die Abspaltung einer Methylgruppe ist hier der am seltensten auftretende Prozeß. Anders als bei verzweigten Kohlenwasserstoffen werden bei geradkettigen Pa-

raffinen C-H-Bindungen öfter als C-C-Bindungen gespalten, obgleich die Stärke der C-H-Bindungen i. allg. größer ist als die der C-C-Bindungen. Bei gleicher Wahrscheinlichkeit würde für die Häufigkeit der Bildung des Methylradikals gelten: $W(\text{CH}_3) = 2/n-1$; wobei

n: Anzahl der C-Atome des Moleküls

n-1: Zahl der C-C-Bindungen, davon zwei endständige.

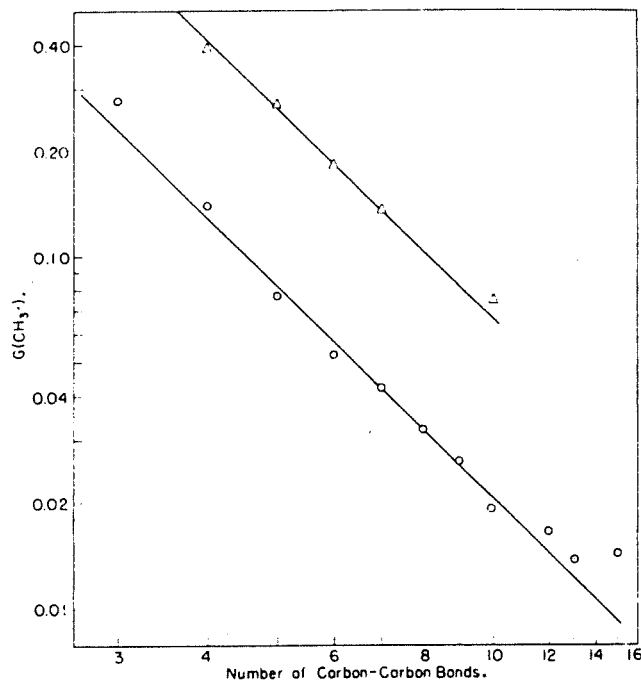
Mit steigender C-Atomzahl sollte W demnach entsprechend abnehmen. Real erfolgt diese Abnahme aber noch rascher, wie der Verlauf der Geraden in Abb. 10, die sich durch die Beziehung

$$G(\text{CH}_3) = 2,04/(n-1)^2$$

beschreiben läßt, zeigt.

Abb. 4:

Ausbeute des Methylradikals aus n- und iso-Paraffinen als Funktion von der C-C-Bindungsanzahl pro Molekel; Nach Schuler und Kuntz (1963) /52/



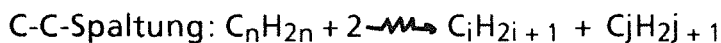
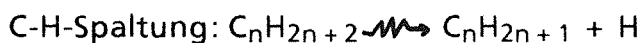
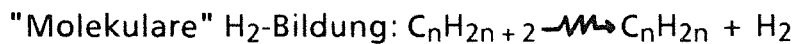
Bei 2-Methylparaffinen ergibt sich

im Vergleich dazu die Abhängigkeit: $G(\text{CH}_3) = 6,60/(n-1)^2$ /52/.

Die Ausbeuten der Radiolyseprodukte hängen auch vom Aggregatzustand, der Temperatur sowie vom Linear Energy Transfer (LET) der Strahlung ab. Bei Bestrahlung in gasförmigem Zustand überwiegen i. allg. Reaktionsprodukte aus C-C-Spaltungen, während im flüssigem Zustand die C-H-Spaltung und damit die H₂-Bildung dominiert. Die Gesamtausbeuten nehmen mit steigender Temperatur zu. Auch lassen sich, da die zu den jeweiligen Produkten führenden Reaktionen, unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten besitzen, verschiedene Produktverteilungen erzielen. Bei Radiolysen von Kohlenwasserstoffen unter höheren Temperaturen erfolgt die Zersetzung über eine Kettenreaktion /53/. Die Bestrahlung ermöglicht eine Erhöhung der Ausbeuten bei normaler thermischer Krackung bzw. eine Durchführung der Krackung bei niedrigeren Temperaturen /54, 55/.

Die Radiolyse der Kohlenwasserstoffe hängt nur in geringem Maße vom LET der Strahlung ab, da sich nach der Radiolyse mit unterschiedlichen Strahlen (e^- , γ -Strahlen, Deuteronen und He-Ionen) nur kleinere Unterschiede in den Ausbeuten der Dimeren, der intermediären und der ungesättigten Produkte nachweisen lassen. Im stärkeren Umfang werden die G-Werte vom Grad des Umsatzes, von der Dosis, sowie von der Dosisleistung und anderen Faktoren beeinflusst /56 - 58/. Da die Radiolyseprodukte ebenfalls an der Reaktion teilnehmen können, werden i. allg. insbesondere die Olefin- und Wasserstoff-Ausbeuten bei höheren Dosen erniedrigt. Bei hohen Dosisleistungen werden Produkte aus Radikal-Radikal-Reaktionen relativ häufiger erzeugt als Produkte aus Radikal-Lösungsmittel- oder Radikalfänger-Reaktionen.

Als Primärreaktionen bei der Radiolyse von Alkanen werden folgende Prozesse angenommen /59/:



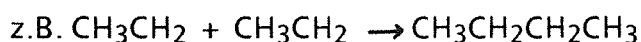
und die Ion-Molekülreaktion: $R'H^+ + R''H \rightarrow R'H_2^+ + R''$

Das reaktionsfähigste Radikal, welches bei Kohlenwasserstoffen erzeugt werden kann, ist das freie H-Atom.

Das Wasserstoffradikal reagiert bereits bei Raumtemperatur sehr schnell mit intakten Molekülen nach $H + RH \rightarrow H_2 + R$ ab, so daß es keine Chance hat, mit seinesgleichen oder mit anderen freien Radikalen zu kombinieren. Freie Alkylradikale sind i. allg. umso reaktiver, je weniger Reste am C-Atom sind. Methylradikale sind ebenfalls sehr reaktionsfähig. Im Gegensatz dazu sind mesomeriestabilisierte Allylradikale und Benzylradikale besonders stabil.

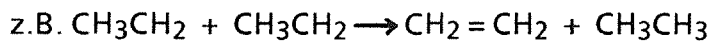
Die bei den Primärreaktionen entstandenen freien Radikale verschwinden letztlich durch Reaktion untereinander nach einem der folgenden Mechanismen:

a) Durch Kombination:



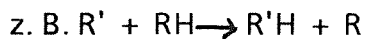
- Dabei entstehen Moleküle mit höherem Molekulargewicht, deren Bildung durch Zugabe von I_2 fast völlig unterdrückt werden kann.

b) Durch Disproportionierung:



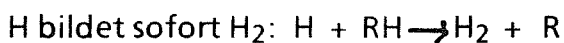
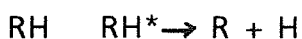
- Hierbei entsteht ein gesättigtes sowie ein ungesättigtes Molekül mit gleicher C-Atomzahl wie beim Reaktanden. Für jedes Radikalpaar existiert ein Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten, das nur wenig von der Temperatur abhängig ist.

Sowohl die Disproportionierungs- wie auch die Kombinationsreaktionen sind i. allg. sehr schnell und treten bei der ersten Begegnung der Partner ein. Bevor ein Radikal verbraucht wird, kann es unter Umständen auch einem Kohlenwasserstoff ein H-Atom entreißen:



Im Gegensatz zu den Radikal-Radikal-Reaktionen verlaufen die Abstraktionsreaktionen relativ langsam (hohe Aktivierungsenergie), doch werden sie gefördert durch die hohe Konzentrationen des Kohlenwasserstoffes.

Bei sehr hohen Dosen kommt es zur Bildung längerkettiger Verbindungen, wobei ursprünglich gebildete Produkte, z. B. die Dimeren selbst, angegriffen werden. Ein Teil der Produkte wird über molekulare Prozesse gebildet. Diese sind weitgehend unabhängig von der Temperatur. Auch lassen sich die Ausbeuten nicht durch Radikalfänger herabsetzen. Z. B. wird die H₂-Ausbeute durch Iodzusatzt nicht verändert. Es entsteht auch kein HI:



Zum Nachweis der Primärprodukte lassen sich verschiedene Substanzen verwenden. So eignet sich Tritium-markiertes HI als Radikalfänger:



Man erhält markierte Kohlenwasserstoffe, die gaschromatographisch und aufgrund ihrer Radioaktivität bestimmt und nachgewiesen werden können /60/.

In ähnlicher Weise läßt sich C-14-markiertes Methyljodid einsetzen /61/:



Das ¹⁴CH₃-Radikal kombiniert mit den verschiedenen Radikalen, wobei markierte stabile Kohlenwasserstoffe entstehen. Im Unterschied zur vorigen Methode

lassen sich auch Radikale in Olefinen damit nachweisen, da Wasserstoffradikale viel schneller als Alkyldradikale mit Alkenen abreagieren.

Auch C-14-markiertes Ethylen läßt sich zum Nachweis der Primärprodukte einsetzen /62/:



Hier wirkt $14CH_3CH_2$ als Radikalfänger. Nur ein kleiner Teil der erzeugten H-Atome werden von Ethylen abgefangen und bilden markierte Ethyldradikale, so daß andere Reaktionen unbeeinflußt bleiben.

Als Endprodukte entstehen markierte stabile Kohlenwasserstoffe, die durch kombinierte GC und Radioaktivitätsmessungen bestimmt und analysiert werden können. Auf diese Weise lassen sich die relativen Ausbeuten an freien Radikalen erhalten. Über die relativen Ausbeuten können schließlich die absoluten Ausbeuten ermittelt werden, wenn die absoluten Werte eines Radikals bekannt sind.

Besonders gut zum Nachweis der Primärprodukte eignet sich Iod als Radikalfänger /63, 64/:



Iod ist ein vorzüglicher Fänger für alle Arten von Alkyldradikalen. Es besitzt in Kohlenwasserstoffen eine starke Absorption bei 520 nm und kann deshalb gut spektroskopisch verfolgt werden. Alkyliodide lassen sich mit den heute erhältlichen Detektoren noch in sehr kleinen Konzentrationen nachweisen, besonders wenn I-131 verwendet wird. Um Aufschluß über die G-Werte der Radikale zu erhalten, können die Alkyliodide chromatographisch (GC) aufgetrennt und qualitativ, sowie quantitativ bestimmt werden /65 - 67/. Die Konzentrationen an Iod dürfen nicht zu groß sein, damit die Primärreaktionen nicht beeinflußt werden. Iod-Konzentrationen im Bereich von $1E-03$ mol/l sind üblich, aber auch unter $1E-05$ mol/l lassen sich die Radikal-Radikal-Reaktionen noch zugunsten der Radikalfänger-Reaktionen unterdrücken /59/.

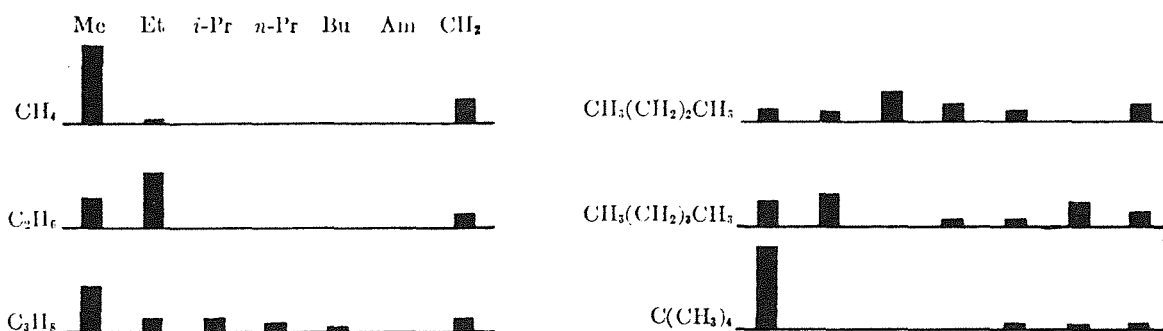


Abb. 5: Radiolyse von gesättigten Kohlenwasserstoffen /33/

3.2.1 Radiolyse von Methan

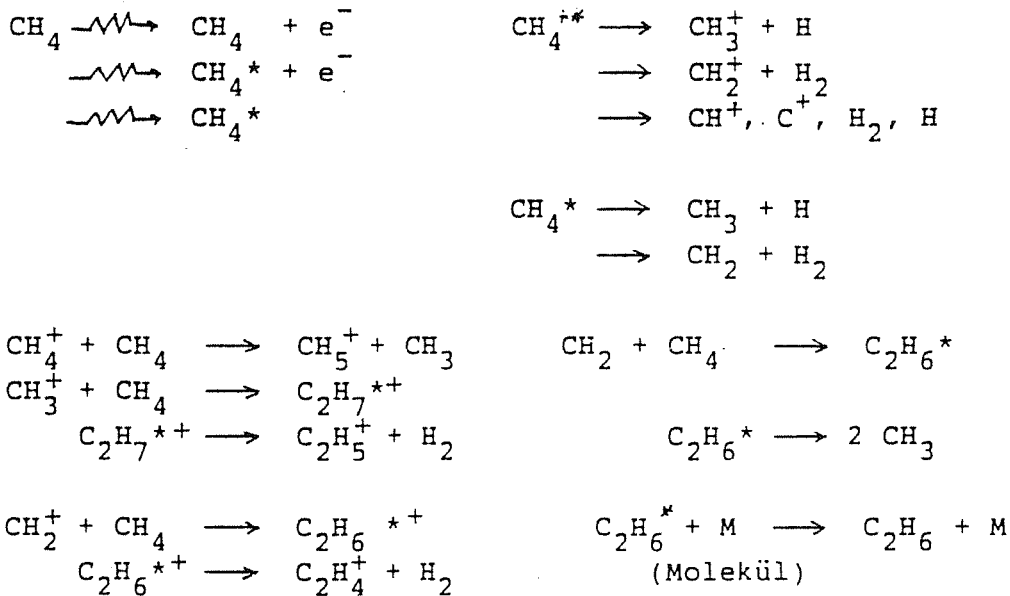
Nach der Bestrahlung von Methan lassen sich als gasförmige Produkte Wasserstoff, Ethan, Ethylen, Propan, Butan und auch Pentane nachweisen, ferner bildet sich eine ungesättigte schwerflüchtige Verbindung. Die Hauptprodukte bei der Radiolyse sind Wasserstoff und Ethan. Die Gasausbeuten sind am Beginn der Bestrahlung stark vom Umsatz abhängig. So nimmt $G(H_2)$ im Bereich zwischen 0 % und 0,10 % Umsatz auf 5,13 ab, um schließlich bei Umsätzen über 0,2 % konstant zu bleiben /68/. Die Ethanausbeute steigt im gleichen Bereich von etwa 1 auf einen konstanten Wert von 2,20 oberhalb von 0,2 % Umsatz. Die G-Werte der Produkte sind unabhängig vom Druck im Bereich 0,12 bar bis 1,2 bar /68/. Die Gesamtumsetzung beträgt etwa 0,20 % - 0,25 %. Wegen seiner einfachen Struktur und wegen seiner gut identifizierbaren (GC) Radiolyseprodukte ist Methan die am intensivsten untersuchte Verbindung. Methan besitzt relativ stabile C-H-Bindungen und ein relativ hohes Ionisationspotential, verglichen mit einigen seiner Radiolyseprodukte. Deshalb ist das Ausmaß seiner Sekundärreaktionen sogar bei sehr niedrigen Dosen beträchtlich und die Dosisabhängigkeit der Produktausbeuten groß /69/. Der Vergleich der G-Werte der Radiolyseprodukte des Methans (Tab. V) bei Verwendung von γ -Strahlen mit den Ausbeuten nach Bestrahlung durch α -Strahlen /47/ ist ein gutes Beispiel dafür, wie wenig die G-Werte von der Strahlenart abhängig sind. In Tab. V stehen dazu auch G-Werte, die nach der Bestrahlung des Methans mit γ -Strahlen und mit schnellen Elektronen ermittelt wurden. Norfolk /70/ hat die Ausbeuten der Primärprodukte bei der γ -Radiolyse des gasförmigen Methans abgeschätzt und gibt folgende G-Werte dafür an:

$G(CH_4)$: 1,75; $G(CH_3)$: 1,46; $G(CH_3^+)$: 1,4; $G(CH_2)$: 1,0

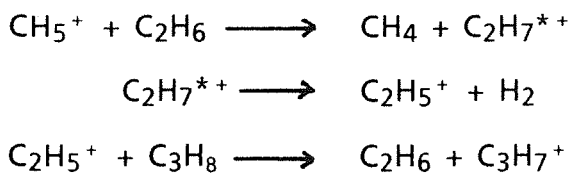
Verbindung	1,7-MeV-Elektronen	1,9-MeV-Elektronen	6-MeV-Rn- α -Teilchen	Radiation	Reference	
	/70/	/67/	/46/	**Co- γ	/67/	/71/
				Product	G, molecule/100 eV	
CH ₄	-7,6		-7,3	Hydrogen	5.73	
H ₂	5,7	5,73	5,5	Ethane	2.20	
C ₂ H ₆	2,1	2,20	1,1	Ethylene	0.004	
C ₃ H ₈	0,14	0,36	0,38	Acetylene		
C ₂ H ₄	0,05	0,04	--	Propane	0.36	0.36
C ₄ H ₁₀	0,04	0,114	0,22	Propene		
Polymeres		2,1		n-Butane	0.114	
				Isobutane	0.040	0.24
				Butenes		
				Pentanes	} 0.03	0.07
				Pentenes		
				Hexanes		
				'Polymers'	2.1	0.03

Tabelle V: G-Werte der Radiolyseprodukte des Methans

Freeman war einer der ersten, der sowohl radikalische Prozesse, als auch ionische zur Erklärung der Reaktionsmechanismen herangezogen hat /73/:



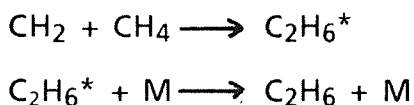
Bei höheren Dosen tragen die folgenden Reaktionen deutlich zur Bildung der Hauptprodukte bei:



Studien mittels Radikalfänger zeigen, daß etwa eine Hälfte der Methylenbiradikale durch Zerfälle ionischer Spezies gebildet wird und die andere Hälfte ihren Ursprung in angeregten Zwischenstufen hat /74/:

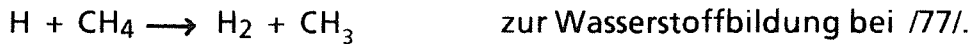


Ethan wird durch Kombination zweier Methylradikale und auch über die folgenden Reaktionen gebildet /75, 76/:

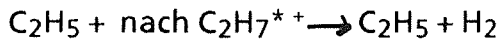


Die Wasserstoffabspaltung spielt bei der Entstehung der Methylradikale erwartungsgemäß nur eine geringe Rolle, da die C-H-Bindung sehr fest ist (427 kJ/mol).

$G(\text{H}_2)$ ist konstant zwischen 32 °C und 100 °C. Oberhalb dieser Temperatur wächst der G-Wert an und oberhalb von ungefähr 150 °C trägt die Reaktion:



Man nimmt an, daß die Bildung von



wichtig für die Ethylenbildung ist und betont auch die Bedeutung der C-,CH- und CH₃-Fragmente als wichtige Vorstufen für Ethylen und Acetylen /78-80/.

Tabelle VI: Ausbeuten der C₂-Produkte bei der Radiolyse von Methan

Radiation	Electron (pulse: 20 ns)	Electron (pulse: 20 ns)	⁶⁰ Co-γ	⁶⁰ Co-γ
Dose rate, eV·g ⁻¹ s ⁻¹	5.6 · 10 ¹⁶	1.6 · 10 ¹⁷		
Dose, 10 ¹⁸ eV g ⁻¹	1.12	3.2	100<	15.6
Reference			/68/	/81/
Product	G, molecule/100 eV			
Ethane	0.7	2.1	2.20	2
Ethylene	0.7	1.05	0.004	< 0.008
Acetylene	0.5	0.85		< 0.002

3.2 Radiolyse von Ethan

Ethan ist der einfachste Kohlenwasserstoff, bei dem sowohl C-C-Bindungen als auch C-H-Bindungen gespalten werden können, wodurch gegenüber Methan eine weitere Reaktionsfülle möglich ist. Nach der Bestrahlung von Ethan mit γ-Strahlen können als Hauptprodukte Wasserstoff, Methan, Ethylen, Propan, Acetylen und n-Butan nachgewiesen werden (Tab. VII und VIII). Bemerkenswert ist, daß die Methan- und Propanausbeuten unabhängig von der Dosis sind (siehe Tab. VII). Während die Wasserstoff- und Ethylenausbeuten bei steigender Dosis anwachsen, sinken im Gegensatz dazu die G-Werte für Butan unter diesen Bedingungen /82/.

Tabelle VII: G-Werte der Radiolyseprodukte von Ethan
(Bestrahlung mit Co-60- γ -Strahlung)

Dose rate, eV g ⁻¹ s ⁻¹	2.8 · 10 ¹⁸	1.8 · 10 ¹⁸	1.1 · 10 ¹⁸
Dose, 10 ¹⁸ eV g ⁻¹	1	1	15
Temperature, K	313	195	195
Pressure, bar	1.45		
Reference	/82/	/60/	/83/
Phase	Gaseous	Liquid	
Product	G, molecule/100 eV		
Hydrogen	8.7	3.68 ± 0.05	3.96
Methane	0.75	0.44 ± 0.05	0.39
Ethylene	1.2	0.67 ± 0.05	0.74
Propane	0.75	0.55 ± 0.05	0.52
n-Butane	2.5	2.6 ± 0.1	2.40

So wurde z. B. für C₂H₄ bei sehr hoher Dosis (6,6 E + 03 Gy) für G ein Wert von 0,7 ermittelt, während bei sehr niedriger Dosis im Vergleich dazu 2,96 gemessen wurde. Holland und Stone geben als Ursache für diese Differenz heiße H-Atome an, die durch Addition an Ethylen abreagieren können /60/.

Als Nebenprodukte entstehen (G ≤ 0,02) bei der Radiolyse des Ethans Propylen, iso-Pentan, n-Pentan, n-Butan, cis-2-Buten, trans-2-Butan, sowie Hexan und Penten /84/. Die G-Werte aller Produkte können aus Tab. VIII entnommen werden:

Tabelle VIII: Ein Vergleich der G-Werte von Radiolyseprodukten des Ethans

	/83/	/80/	/85/	/86/	/87/	/81/
Product	This Work	Yang and Manno	von Büнау	Peterson	Heckel and Niessner	Holland and Stone
H ₂	7.24	6.8	6.0	8.3	8.08	8.7
CH ₄	0.53	0.61	0.78	0.5	0.4	0.75
C ₃ H ₈	0.49	0.54	0.80	0.75	1.1	0.75
n-C ₄ H ₁₀	2.13	1.1	1.8	2.4	2.3	2.5
C ₂ H ₄	0.12	0.05	—	1.5	2	1.2
C ₂ H ₂	0.05	0	—	—	0.43	~.1
i-C ₄ H ₁₀	0.016	0.034	0.11	—	—	—
C ₃ H ₆	0.008	0	—	—	—	—
C ₅ H ₁₂	0.017*	—	0.1	—	—	—
C ₄ H ₈	0.024†	0	—	—	—	~.1
C ₆ H ₁₄	0.020‡	—	0.09	—	—	—
C ₅ H ₁₀	0.009‡	0.54	—	—	—	—
C ₇ H ₁₆	—	—	0.03	—	—	—

*Consisting of *c*-C₅H₁₂, G = 0.013 and *n*-C₅H₁₂, G = 0.004.

†Consisting of 1-C₄H₈, G = 0.007; *tr*-2-C₄H₈, G = 0.004; and *cis*-2-C₄H₈, G = 0.013.

‡Two peaks, not further identified.

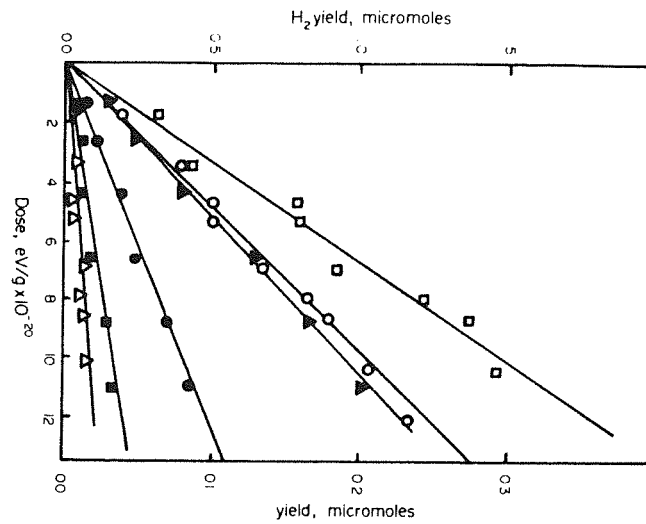
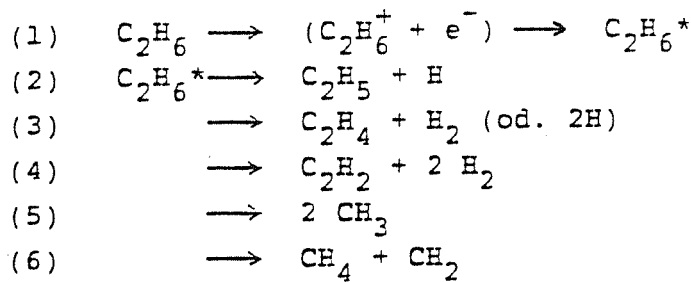
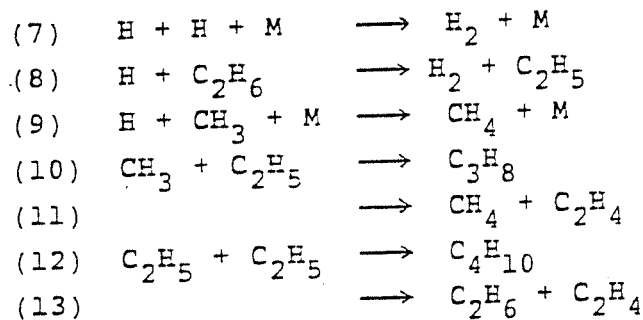


Abb. 6: Die Produktbildung bei der Radiolyse des Ethans als Funktion von der Dosis. Obere Skala: H₂ Ausbeute ○ rein und nach Zugabe von 10 % O₂ ●. Untere Skala: n-Butanausbeute □ rein und nach Zugabe von 10 % O₂ ■; Ethylenausbeute △ rein und nach Zugabe von ▲10 % O₂

Mit einem Mechanismus, der auf Fragmentierung von angeregtem Ethan basiert, kann die Bildung eines Großteils der Produkte erklärt werden /84/:



Bevor es zur Bildung von Olefinen kommt, reagieren die Radikalfragmente über Disproportionierung, Kombination oder durch Abstraktion vom Substrat ab.



Die Mengen an H_2 , CH_4 , C_3H_8 und $n-C_4H_{10}$, die über die Reaktionen (7)-(13) gebildet werden lassen sich durch Zugabe von Radikalfängern stark erniedrigen. Im Gegensatz dazu steigen die Acetylen- und Ethylenausbeuten nach der Zugabe von Radikalfängern, da Reaktionen von Radikalen, besonders von H-Atomen, mit C_2H_2 und C_2H_4 eine wichtige Rolle spielen.

Es kann also angenommen werden, daß die während der Radiolyse gebildeten ungesättigten Verbindungen bei hohen Umsätzen in die ablaufenden Reaktionen eingreifen und daß die dabei verbrauchten Radikale für weitere Reaktionen, wie z. B. für die Wasserstoffabspaltungsreaktion verloren gehen. Mittels ESR-Spektroskopie studierten Fessenden und Schuler bei der Flüssigphasen-Radiolyse des Ethans Ethyl-, Methyl- und Vinylradikale und ermittelten für das Verhältnis $G(CH_3)/G(C_2H_5)$ einen Wert $\leq 0,10$ /90/. Für die Mengenverhältnisse der Methyl-, Ethyl- und Vinylradikale geben sie 4:93:3 /90/ an und folgerten aus ihren Untersuchungen, daß die Wahrscheinlichkeit des C-C-Bindungsbruchs relativ zum C-H-Bindungsbruch im Bereich von 0,15 - 0,3 liegt /90/.

Das Methylen-Biradikal wurde in guten Ausbeuten bei der γ -Radiolyse nachgewiesen. Während der Bestrahlung einer 1:1 Mischung aus C_2H_6 - C_2D_6 bildeten sich eine Reihe von Produkten, die über Einschibereaktionen der Methylen-Biradikale in C-C- und C-H- Bindungen entstanden sein müssen /91/.

Gawlowski et al. /92/ erhielten bei der Radiolyse des Ethans in der Gasphase einen G-Wert von 1,07 für n-Butan im Gegensatz zu $G = 2,5$ in Tab. VIII. Sie führten ihre Experimente mit sehr reinem Ethan durch und schrieben die viel höheren Ausbeuten an $n-C_4H_{10}$, über die in der Literatur berichtet wird, der Anwesenheit von Wasserspuren in den Proben zu, welche von den Wänden desorbiert werden oder durch unzureichende Trocknungsmethoden zurückbleiben.

Die Ausbeuten bei der Radiolyse des Ethangases sind nur im geringen Maße vom Druck und der Dichte abhängig. Bei höherem Druck nähern sich die G-Werte den Werten, die nach der Bestrahlung in der Flüssigphase erhalten wurden. So hat man z. B. in der Gasphase bei einer Dichte von $0,529 \text{ g/cm}^3$ gleichgroße G-Werte wie in der Flüssigphase bei 195 K gemessen /93/.

In Tab. VIII sind Daten einiger Untersuchungen zur Radiolyse des Ethans gegenübergestellt. Alle Werte sind nicht unmittelbar miteinander vergleichbar, da sie nicht alle unter gleichen Reaktionsbedingungen ermittelt worden sind.

Während Peterson und Mitarbeiter /87/, Heckel und Niessner /88/ sowie Holland und Stone /82/ ihre Experimente bei sehr niedrigen Dosen durchführten, erfolgten die Untersuchungen von Yang und Manno /85/, sowie von Büнау /86/ als auch

von Scanlon und Hanrahan /84/ bei höherer Dosis. In Experimenten, bei denen mit höheren Dosen bestrahlt worden ist, liegen die Ausbeuten an Wasserstoff und besonders die der ungesättigten Verbindungen niedriger als in Arbeiten mit niedrigen Dosen, während die Ausbeuten an Verbindungen mit größerem Molekulargewicht im Gegensatz dazu höher liegen.

Wenn Radikalfänger wie z.B. O₂ oder Iod zugegeben werden (Abb. 6) wird die Wasserstoffausbeute um mehr als die Hälfte vermindert. Ferner werden die Ausbeuten an niedermolekularen gesättigten Verbindungen wie Methan, Propan und Butan drastisch reduziert und die gesättigten Verbindungen mit höherem Molekulargewicht eliminiert, während besonders bei höheren Dosen die ungesättigten Verbindungen in höheren Ausbeuten gebildet werden.

3.2.3 Radiolyse von Propan

Der Hauptprozeß ist die Wasserstoffbildung. Die G-Werte der C₁-C₂-Fragmente nach der Bestrahlung des Propans sind verglichen mit den Ausbeuten an Wasserstoff und Propylen (vergl. Tab. IX) sowohl in der Flüssigphase als auch in der Gasphase verhältnismäßig niedrig.

Tabelle IX: G-Werte der Radiolyseprodukte des Propans (Bestrahlung: Co-60-γ)

Temperature, °C	35	35	-78	-78
Reference	/94 /	/94 /	/95 /	/96 /
Phase	Gas (1 bar)		Liquid	
Product	G, molecule/100 eV			
Hydrogen			4.90	4.8
Methane	1.4	0.75	0.60	0.68
Ethylene	1.0	0.66	0.57	0.41
Ethane	2.2	0.50	0.56	0.37
Acetylene	0.31	0.09		
Propene	2.0	2.9	3.30	1.75
Isobutane	1.4	0.8		
n-Butane	0.33	0.3		
Isopentane	0.29	0.13		
n-Pentane	0.07	0.07	} 2.80	
2,3-Dimethylbutane	1.7	1.4		
2-Methylpentane	0.48	0.85		
n-Hexane	0.07	0.15		
G(-C ₃ H ₈) ^a	12.1	10.4		

^a These yields were estimated by taking into account the yields and carbon atom numbers products

Die G-Werte zur Radiolyse des Propans sind in Tab. IX zusammengefaßt. Alle G-Werte wurden bei Bestrahlung mit Co-60- γ -Strahlen bei relativ niedrigen Dosen ($5 \text{ E} + 08 \text{ Gy} - 2 \text{ E} + 04 \text{ Gy}$) erhalten. Gupta /97/ studierte die γ -Radiolyse von Propan bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und 100 Torr, sowohl mit O_2 als Radikalfänger als auch ohne Zusatz. Ohne O_2 fand er folgende Hauptprodukte und G-Werte: Wasserstoff 4,99; Methan 1,30; Ethan 1,95; iso-Butan 0,61 ; n-Butan 0,25; iso-Pentan 0,42; n-Pentan 0,14 und Hexane 0,88. Als Nebenprodukte erhielt er Heptane (0,082); Oktane (0,067); Nonane (0,088) und Dekane (0,033). Geringe Mengen Ethylen und Propylen ließen sich auch nachweisen. Die Ausbeuten nach Zugabe von 10 % Sauerstoff waren: Wasserstoff 1,87; Methan 0,87 und Ethan 1,22. Höhere gesättigte Kohlenwasserstoffe konnten nicht mehr gefunden werden.

Sieck et al. /98/ beobachteten eine starke Dosisabhängigkeit bei der Gasphasen-Radiolyse des Propans. Wei und Bone /99/ studierten dieses Phänomen an C_3H_8 - C_3D_8 -Mischungen und konnten zeigen, daß manche der Radiolyseprodukte, hauptsächlich ungesättigte Kohlenwasserstoffe, als interne Fänger von H-Atomen und positiven Ionen fungieren. Die G-Werte der Alkan- und Alkenprodukte sinken bei anwachsender Dosis während der Flüssigphasen-Radiolyse, wie durch Koob und Kevan /94/ gezeigt wurde. Dieses Phänomen kann in der gleichen Weise wie beim Prozeß in der Gasphase interpretiert werden.

Der Vergleich der Ausbeuten in der Gas- und in der Flüssigphase führt zu Folgerungen bezüglich der Mechanismen der Radiolyse /100/. Der Phaseneffekt bei der Radiolyse von Propan wurde bei $35 \text{ }^\circ\text{C}$ studiert und Gesamt-G-Werte von 12,1 für die Gasphase und 10,4 für die Flüssigphase gefunden. Koob und Kevan erklärten diese Differenz von 14 % mit dem niedrigeren Durchschnittsanregungsenergiegehalt bei den aktivierten Molekülen der flüssigen Phase, der durch das höhere Ausmaß an Desaktivierung durch Kollisionen verursacht wird /94/.

Koob und Kevan verwendeten Sauerstoff als Radikalfänger und konnten zeigen, daß die Hauptprodukte, Methan, Ethan, Ethylen und Propylen, hauptsächlich entweder über unimolekulare Zerfälle oder über Ionenmolekül-Reaktionen d.h. über nicht radikalische Prozesse gebildet werden.

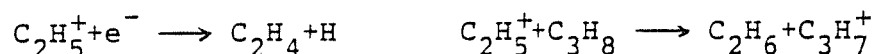
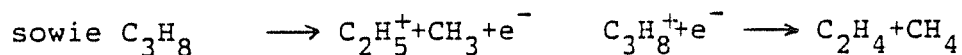
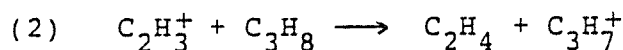
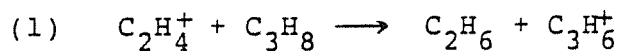
Tabelle X: Ausbeuten bei der primären Zersetzung von Propan (Bestrahlung: Co-60-γ). Nach Koob und Kevan /94, 100/

Temperature, °O	35	85	-78	-130
Phase	Gas (1 bar)	Liquid		
Reaction	G, molecule, radical or ion/100 eV			
$C_3H_8^{+*} \rightarrow C_2H_4^+ + CH_4$	0.34	0.15	0.19	0.16
$C_3H_8^{+*} \rightarrow C_2H_5^+ + CH_3$	1.3	0.27	0.14	0.09
$C_3H_8^{+*} \rightarrow C_3H_7^+ + H_2 + H$	0.28	0.13		
$C_3H_8^{+*} \rightarrow C_2H_5^+ + CH_3 + H_2$	0.27	0.13	0.12	0.08
$C_3H_8^* \rightarrow C_3H_7 + H_2$	0.60	0.75		
$C_3H_8^* \rightarrow C_2H_4 + CH_4$	0.16	0.10	0.10	0.07
$C_3H_8^* \rightarrow C_2H_5 + CH_3 + H$	0.45	0.28	0.28	0.18

Tabelle XI: Wasserstoffentstehung in der Gasphase im Vergleich zur Wasserstoffbildung in der flüssigen Phase bei der Radio-lyse des Propan. Nach Fujisaki et al. /101/

Source of hydrogen	Phase	Direct excitation and ionization	Neutralization
		G, molecule/100 eV	
Thermal H Hot H Molecular H ₂	Gaseous	2.5	} 1.9
		0.9	
		1.4	0.7
Thermal H Hot H Molecular H ₂	Liquid	0.9	0.6
		1.2	0.7
		0.4	1.0

Studien mit Deuterium als Tracer zeigten ferner, daß folgende Reaktionen beträchtlichen Anteil an der Ethylen- und Ethanbildung haben:



Koob und Kevan nehmen an, daß etwa 25 % der Gesamtmenge an Ethylen über die Reaktionen (1) und (2) entstehen und die verbliebenen 75 % durch den Zerfall angeregter Propanmoleküle gebildet werden. Unimolekulare und bimolekulare Reaktionen werden sowohl in der Gasphase, als auch in der Flüssigphasenreaktion für 80 % bzw. 20 % der Methanbildung verantwortlich gemacht. Die Autoren kommen zu dem Schluß, daß in der Gasphase 64 % des nachgewiesenen Methans /100/ über ionische Zwischenstufen und 36 % über elektronisch angeregte Zwischenstufen gebildet werden, während in der flüssigen Phase die unimolekulare Fraktion des gebildeten Methans gänzlich über ionische Prozesse entsteht.

Die Hauptprozesse bei der Radiolyse des Propans, die Ausbeuten und deren Temperaturabhängigkeit, sowie der Einfluß des Aggregatzustandes sind in Tab. X zusammengefaßt. Höhere Temperaturen begünstigen i. allg. Reaktionen mit höherer Aktivierungsenergie und erhöhen das Ausmaß der freien Radikalprozesse. Man hat den Temperatureinfluß auf die Gesamtausbeuten bei der Bestrahlung (9,98 E + 03 Gy) von Propan untersucht und bei -130 °C, -78 °C und +35 °C die Ausbeuten bestimmt und G-(C₃H₈)-Werte von 6,4, 9,3 und 10,4 gemessen. Die Temperaturveränderung hat Auswirkungen auf das Ausmaß der freien Radikalprozesse, hat jedoch keinen Einfluß auf ionische und molekulare Zersetzungsreaktionen, welche eine temperaturunabhängige Ausbeute von G = 1,6 /94/ ergeben.

3.2.4 Radiolyse von n-Butan

**Tabelle XII: Ausbeuten bei der Radiolyse von n-Butan
(Bestrahlung: Co-60-γ)**

Dose rate, eV g ⁻¹ s ⁻¹	1.5 · 10 ¹⁶						1.2 · 10 ¹⁶	1.3 · 10 ¹⁶
Dose, 10 ¹⁶ eV g ⁻¹	12.9						12.9	16.7
Temperature, °C	150						0	room
References	/102/						see below	
Phase	Gas						Liquid	
Density, g cm ⁻³	0.125	0.083	0.042	0.022	0.010	0.0018		
Product	G, molecule/100 eV							
Hydrogen							4.80	4.73 ^a /103/
Methane								0.52 /104/
Ethane	2.31	2.38	2.63	3.72	4.18	4.21	1.03	0.99 /104/
Ethylene	0.72	0.76	1.04	1.35	1.52	1.58	0.80	0.78 /104/
Propane	0.73	0.83	1.14	1.60	1.89	1.97	0.16	0.16 /104/
Propene	0.35	0.36	0.36	0.40	0.41	0.46	0.20	0.20 /103/
But-1-ene							} 2.63	0.88 ^a /103/
trans-But-2-ene								0.50 ^a /103/
cis-But-2-ene								0.48 ^a /103/

^a Dose rate: 0.9 · 10¹⁶ eV g⁻¹s⁻¹; extrapolated to zero dose

Tabelle XIII: Ursprung des Wasserstoffs bei der Bestrahlung von flüssigem n-Butan (Bestrahlung: Co-60- γ). Nach Shida et al. /101/

Sources of hydrogen	Direct excitation and ionization	Neutralization
	G, atoms (or molecules)/100 eV	
Thermal H	0.7 ± 0.2	0.5 ± 0.2
Hot H	1.4 ± 0.2	0.6 ± 0.2
Molecular H ₂	0.6 ± 0.2	1.0 ± 0.2

Die Ausbeuten der Radiolyse von n-Butan nach Bestrahlung unter verschiedenen Reaktionsbedingungen sind in Tab. III zusammengestellt. Die Werte sind analog zu denen anderer Alkane. So liegt das Verhältnis sekundärer gegenüber primärer C-H-Bindungsbrüche bei 1:3,2 im Vergleich zu 1:2,0 bei n-Hexan /105/. Für die Wasserstoffausbeuten wurden in der Flüssigphase bei Raumtemperatur $G(H_2) = 4,7-4,8$ /101,103,106/ gemessen.

Neben Verbindungen, die über C-H- und C-C-Bindungsbrüche gebildet werden, entstehen bei der Radiolyse des n-Butans angeregte und/oder ionisierte Moleküle als Primärprodukte. Die G-Werte aller Prozesse bei denen C-C-Bindungsbrüche erfolgen können wie folgt berechnet werden:

$$G(C-C) = \frac{G(C_1-C_3) + G(C_5-C_7)}{2} = 3,25 \quad /106/$$

Diese Berechnungsmethode ergibt einen annähernd korrekten Wert für G(C-C) wenn die sekundären Zerfälle von Fragmentationen und/oder Radikalen vernachlässigbar sind.

Die wichtigsten Zwischenstufen bei der Radiolyse des n-Butans und ihre Ausbeuten sind sowohl in der Gas-, als auch in der Flüssigphase studiert worden. Um mehr über den Mechanismus der Radiolyse zu erfahren, wurden Untersuchungen zur Abhängigkeit der Ausbeuten von der Dichte und der Anwesenheit von Radikalfängern durchgeführt.

Miyazaki /102/ hat Bestrahlungen von Butangas mit Cs-137- γ -Strahlen im Dichtebereich von $0,0018 \text{ g/cm}^3$ - $0,125 \text{ g/cm}^3$ (max. 40 bar), bei Dosisraten von $2,42 \text{ E-}01 \text{ Gy/s}$, einer Dosis von $20,8 \text{ E}+3 \text{ Gy}$ und einer Temperatur von $150 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt und berichtet, daß die G-Werte ionischer Zwischenstufen, die an der Propanbildung beteiligt sind, bei steigender Dichte (oder Druck) stark abneh-

men. Die Ausbeute an Propan, das über Ion-Molekülreaktion gebildet wird, fällt ebenso bei anwachsender Dichte.

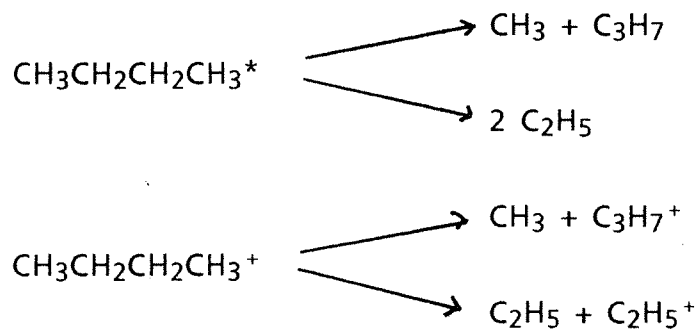
Die Zersetzung angeregter Butan-Molekülonen ist der vorherrschende Prozeß, der nach der Bestrahlung von Butangas zur Propanbildung führt /102/. Dabei entstehen als Zwischenprodukte zunächst Methylradikale sowie Propylradikal-Ionen und aus letzteren nach Hydridionenübertragung Propan.

Bei größeren Dichten (und höherem Druck) wird die Neutralisation von $C_3H_7^+$ -Ionen und die Desaktivierung angeregter $C_3H_{10}^+$ -Ionen durch Zusammenstöße und ihrer anschließenden radikalischen Zersetzung wichtiger.

Untersuchungen an C_4H_{10} - C_4D_{10} -Mischungen, in Anwesenheit von Radikalfängern unterstützen diesen Mechanismus der Propanbildung /107, 108/.

Tanno und Shida fanden heraus, daß in der Gasphase die Methanausbeuten um etwa 50 %, die C_2 -Ausbeuten um 20 % und die C_3 -Ausbeuten um etwa 70 % höher liegen als in der flüssigen Phase /96/. Miyazaki et al. /102/ verwendeten Iod als Radikalfänger und berichteten, daß etwa zweimal soviel Methyljodid wie Ethyljodid in der Gasphase gebildet wird, während in der flüssigen Phase die Ausbeute von Ethyljodid die Ausbeute von Methyljodid übertrifft.

Die angeregten und ionischen Butanmoleküle können über folgende Reaktionen zerfallen:



Ein bedeutsamer Teil der Produkte, die sich nach der Flüssigphasen-Radiolyse nachweisen lassen, dürften ihren Ursprung in Kombinationsreaktionen von Radikalen haben. McCauley und Schuler /109/ bestimmten die Ausbeuten wichtiger Alkylradikale und ermittelten die folgenden

$$\text{G-Werte: } G(\text{CH}_3) = 0,4; G(\text{C}_2\text{H}_5) = 0,94; G(1-\text{C}_3\text{H}_7) = 0,9.$$

Die Ausbeuten einzelner ionischer Zwischenstufen und ihre Hauptreaktionen in der Flüssigphasen-Radiolyse wurden durch Radikalfängerstudien bestimmt. Fujisaki et al. /110/ geben als Ausbeute für Ethylionen einen Wert von $G(\text{C}_2\text{H}_5^+) = 0,25$ an und betonen deren Bedeutung für die Ethanbildung. In ähnlicher Weise ist das C_3H_7^+ -Ion wichtig für die Propanbildung. Für die Ausbeuten an Propylionen wird $G(\text{C}_3\text{H}_7^+) = 0,15$ und für $G(\text{C}_4\text{H}_9^+)$ ein Wert von 0,6 angegeben.

3.3 Radiolyse von Alkyljodiden

Der Hauptprozeß bei der Radiolyse der Alkyljodide ist die Spaltung der C-I-Bindung (Abb. 9) /34,61/.

Tabelle XIV: G-Werte der Radiolyseprodukte einiger Alkyljodide bei der Einwirkung von Röntgenstrahlen /61/

Radiolyseprodukt	G-Werte			
	Methyljodid	Äthyljodid	n-Propyljodid	Isopropyljodid
H_2	0,08	0,20	0,26	0,25
CH_4	0,57	0,007	0,015	0,015
C_2H_6	1,05	1,12	0,005	0,004
C_3H_8	0,08	2,00	0,13	0,004
C_4H_{10}	0,03	0,11	0,04	0,00
C_5H_{12}	0,005	0,007	1,03	1,89
C_6H_{14}	0,001	0,00	1,27	2,25
I_2	1,20	2,03	1,44	2,65
CH_3^+	--	0,06	0,10	0,05
Isomeres	--	--	0,28	0,06

Tabelle XV: Iodausbeuten in Abhängigkeit von der Anzahl der β -H-Atome bei Einwirkung von Co-60- γ -Strahlen /111,112/

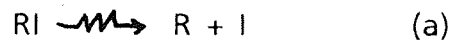
Jodid	Formel	Zahl der β -H-Atome je Molekül	$G\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right)$
Isobutyljodid	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{J}$	1	1,86
n-Butyljodid	$(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)_3\text{J}$	2	3,26
Äthyljodid	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{J}$	3	4,19
s-Butyljodid	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHJCH}_3$	5	5,00
Isopropyljodid	$(\text{CH}_3)_2\text{CHJ}$	6	6,20

Als Produkte erhält man neben elementarem Iod auch Wasserstoff, Iodwasserstoff und gesättigte sowie ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Tab. XIV) /113,114/. Die Iodausbeute hängt von der Struktur des Alkylrestes ab (Tab. XV). Je mehr H-Atome sich am β -Kohlenstoffatom befinden, desto mehr I_2 wird abgeschieden

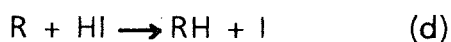
/96,111,112/. Bis zu einigen Zehntausenden Gray steigt die Iodausbeute mit der Strahlendosis linear an. Bei sehr hohen Dosen sinkt die Iodabscheidung und strebt einem konstanten Wert von ungefähr $G = 1$ zu, bei Anfangswerten für Methyljodid von 1,2 und 2-5 für höhere Iodide.

Dieses Verhalten kann durch die Reaktionen:

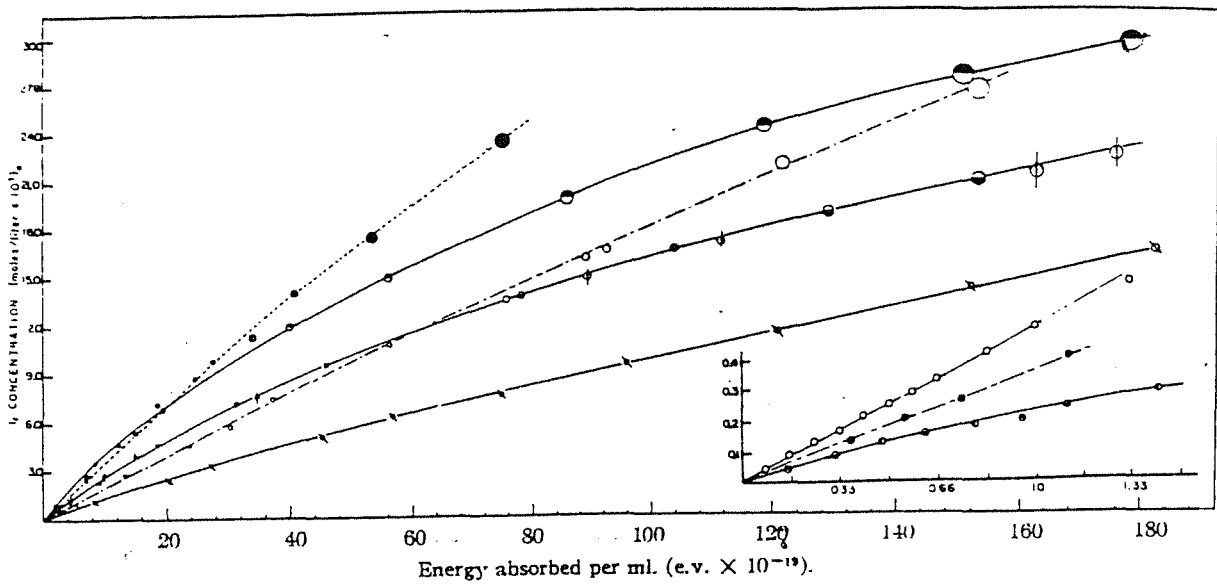
(a) und (b) allein



nicht zufriedenstellend erklärt werden, da Iod als Radikalfänger eine Rückreaktion bewirken würde, so daß die Abscheidung zum Stillstand kommen müßte. Man nimmt deshalb an, daß ein weiterer Mechanismus zur Iodbildung führt, wobei die Bildung von HI /111,112/ und Olefinen mit berücksichtigt werden muß:



Nach diesem Mechanismus konkurriert der gebildete Iodwasserstoff und das abgeschiedene Iod um die freien Radikale aus der Hauptreaktion und die beobachtete Iodausbeute ist die Differenz zwischen der Iodbildung und dem Iodverbrauch (siehe oben). Demnach bestimmt das HI/I₂-Verhältnis die Iodausbeute. Je größer das Verhältnis HI/I₂ in der Lösung ist, desto höher ist die Iodausbeute. Durch Zugabe von HI und I₂ vor der Bestrahlung läßt sich deshalb die Iodausbeute erhöhen oder erniedrigen (siehe Abb. 7). Bei hohen Strahlendosen kann das gebildete Olefin unter Rückbildung des Alkyljodids mit HI abreagieren. Dies hat eine verringerte Iodausbeute bei höheren Dosen zur Folge.



-Iodine production in the radiolysis of degassed alkyl iodides as a function of energy absorbed: O, methyl; ●, ethyl; ◐, n-propyl; ◑, isopropyl; ◒, n-butyl; ◓, isobutyl; ◔, s-butyl.

Abb. 7: Effekt der HI- und I₂-Zugabe bei der γ -Radiolyse /112/ des Ethyliodids. Punkte sind aus experimentellen Daten, Kurven sind berechnet

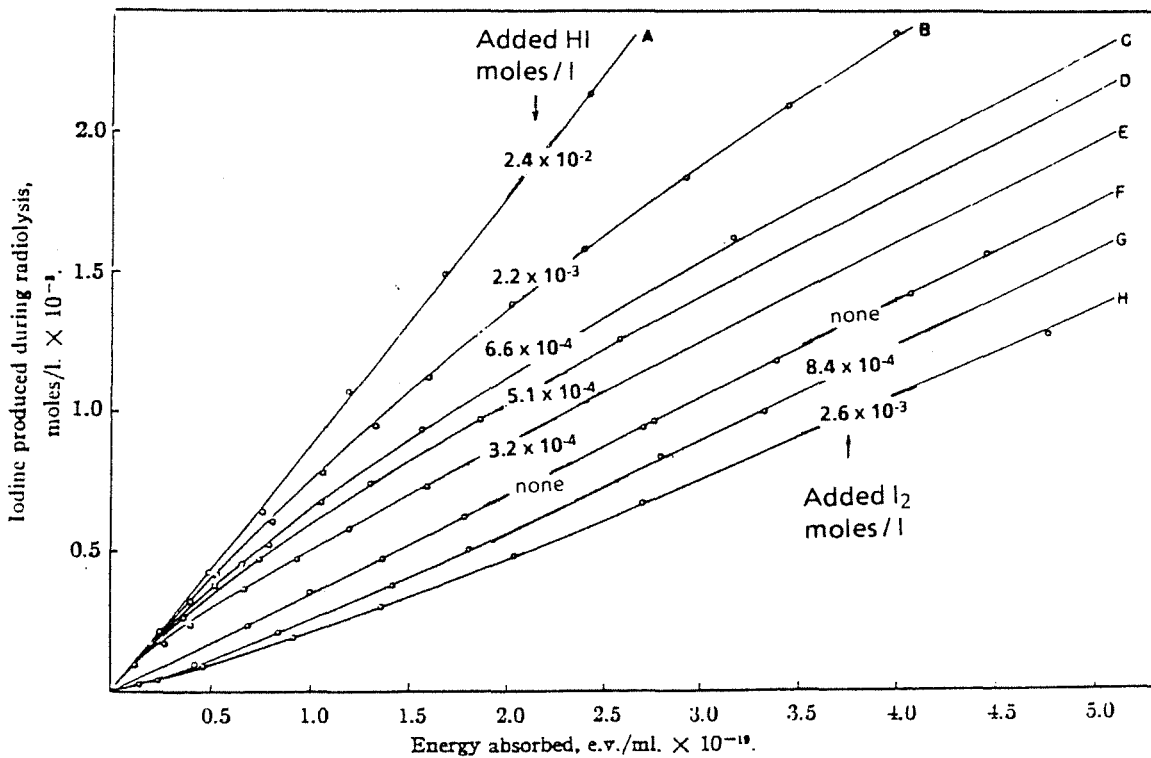


Abb. 8: Iodbildung bei der Radiolyse von entgasten Alkyljodiden als Funktion von der absorbierten Energie /111/

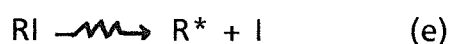
Die Wirkung der Iod-Zugabe auf die G-Werte der Iodbildung zeigen die Kurven G und H. Verglichen mit den Werten die ohne Radikalfänger gemessen wurden, wird eine Erniedrigung der I₂-Bildung beobachtet (G und H).

Durch Zugabe von HI vor der Radiolyse läßt sich ein hierzu gegensätzlicher Effekt erzielen. Man erhält eine erhöhte Iodabscheidung (A-E).

Die Kurven in Abb. 8 beschreiben die Veränderung der Iodkonzentration in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit für sieben Alkyljodide. Bei sechs davon kann keine Veränderung des Neigungswinkels der Kurven bis zu einer Bestrahlungsdosis von $4,5 \cdot 10^{19}$ eV/ml (siehe Insert) beobachtet werden, während bei viel höheren Bestrahlungsdosen, wie im Hauptbereich der Abb. dargestellt, alle Iodide mit Ausnahme des Methyljodids Kurven ergeben, die von der Linearität abweichen.

Durch Zugabe von viel Iod (Erniedrigung des HI/I₂-Verhältnisses) vor der Bestrahlung, sollte sich die Iodbildung bei der Radiolyse verhindern lassen. Dies gelingt aber nicht, denn es wird weiterhin Iod abgeschieden. Es müssen deshalb noch andere Mechanismen zur Erklärung der Iodabscheidung herangezogen werden.

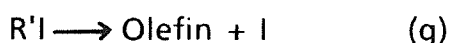
Nach Willard /115/ wird angenommen, daß nach Reaktion (e) "heiße" Radikale gebildet werden, d. h. Radikale, die in einem angeregten Zustand oder mit hoher kinetischer Energie entstehen:



Ein solches Radikal hat genügend Energie, um Reaktionen mit hoher Aktivierungsenergie einzuleiten, d. h. Reaktionen heißer Radikale haben keine Aktivierungsenergie z. B. die Entfernung von Wasserstoff nach:

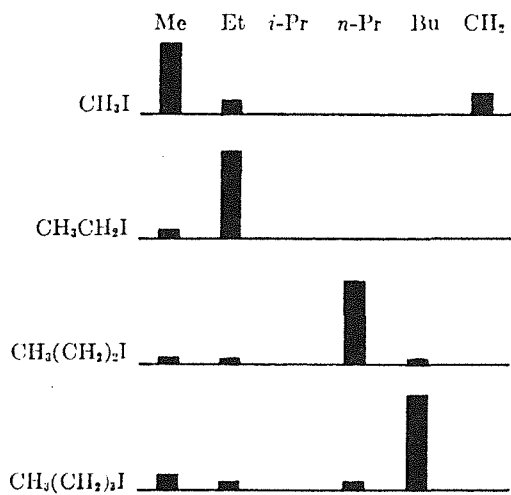


Das dabei gebildete Radikal R'I ist instabil und zerfällt unter Iodabgabe:



Es entsteht Iod, ohne daß eine Möglichkeit der Rückbildung des Alkyljodids besteht. Durch Zusammenstöße mit Lösungsmittelmolekülen werden die heißen Radikale rasch thermalisiert, deshalb finden diese Reaktionen nur in der unmittelbaren Nähe ihres Entstehungsortes statt. Solange die Radikale heiß sind, können die Reaktionen (g) und (d) wegen der niedrigen HI- und I₂-Konzentrationen nicht mit der Reaktion (f) konkurrieren.

Radiolyse von flüssigen Alkyljodiden



Radiolyse von gasförmigen Alkyljodiden

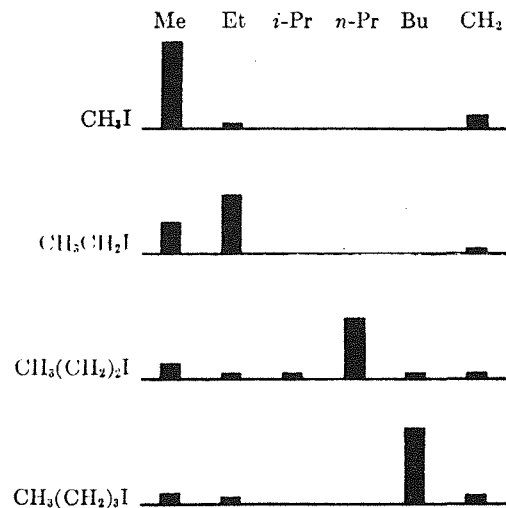


Abb. 9: Alkyljodidbildung bei der Radiolyse von Alkyljodiden /63/

Durch I-131 als Radikalfänger lassen sich die thermalisierten C-Radikale identifizieren.

Die nach $-R + I_2 \longrightarrow RI + I\cdot$

gebildeten Alkyljodide werden getrennt und identifiziert.

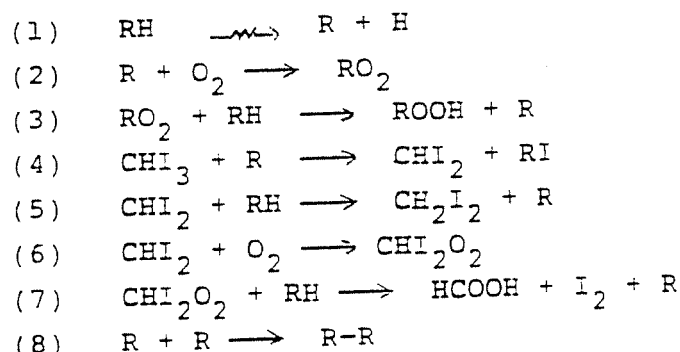
Das markierte Iodid des Edukts entsteht als Hauptprodukt wegen der bevorzugten Dissoziation der C-I-Bindung. Als Nebenprodukte lassen sich Iodide mit kleinerer C-Atomzahl sowie Methylenjodid nachweisen. In der Gasphase ist der relative Anteil der C-C-Dissoziationen i. allg. größer als in der flüssigen Phase. Weiterhin läßt sich zeigen: Je größer der Alkylrest, desto weniger CH₃I wird i. allg. gebildet.

3.3.1 Bestrahlung von Iodoform in Cyclohexan

Belapurkar und Iyer /116/ bestrahlten entgaste Iodoform-Lösungen in Cyclohexan mit γ -Strahlen und wiesen die Bildung von CH₂I₂ und Cyclohexyljodiden in vergleichbaren Ausbeuten nach.

Die G-Werte der beiden Produkte erwiesen sich als dosisabhängig. Sie variierten von etwa 300 bei 3,0 E16 eV/ml bis etwa 35 bei 8,8 E17 eV/ml, was ein Anzeichen für das Vorliegen einer Kettenreaktion ist. Durch Studien über die Wirkung von Radikal- und Elektronenfängern wurde auf einen radikalischen Ketten-

fortpflanzungsmechanismus geschlossen. Im Gegensatz zu entgasten Lösungen erhält man bei nichtentgasten Lösungen nur molekulares Iod und Cyclohexyl-iodid in vergleichbaren Ausbeuten als Produkte und kein CH_2I_2 . Die Autoren nehmen den folgenden Mechanismus bei der Radiolyse von Iodoform in Cyclohexan an:



Bei der Radiolyse der entgasten Lösungen wird die Produktverteilung durch die Reaktionen (4) und (5) bestimmt. Die Tatsache daß sich in nichtentgasten Lösungen kein CH_2I_2 nachweisen läßt, spricht dafür, daß Reaktion (6) gegenüber Reaktion (5) kinetisch begünstigt ist, während die Beobachtung, daß in nichtentgasten Lösungen I_2 und RI in vergleichbaren Ausbeuten erhalten werden, sich zwanglos mit dem obigen Mechanismus nach (4) und (7) vereinbaren läßt. Nach dem vorgeschlagenen Mechanismus müßte für jedes zerlegte CHI_3 -Molekül ein RI - und ein CH_2I_2 -Molekül gebildet werden, was auch beobachtet wird. Bei Radiolysen der entgasten Lösungen bekräftigen Studien mit Cyclohexen als Radikalfänger die Annahme für das Vorliegen eines radikalischen Fortpflanzungsmechanismus, da unter diesen Bedingungen eine Erniedrigung der CHI_3 -Zersetzung beobachtet wird. Die Zugabe von N_2O (Elektronen-Fänger) bewirkt keine Veränderung der Produktausbeuten. Dies führt zu der Annahme, daß in der flüssigen Phase der e-Einfang gefolgt vom Zersetzungsprozeß nur einen geringen Beitrag liefert. Die Kettenlänge ist dosisabhängig und wird bei einer Dosisleistung von $3,8 \text{ E} + 17 \text{ eV/min}$ auf 8 geschätzt.

3.3.2 Die Radiolyse von gasförmigem Methyljodid

J. Donovan und R. Hanrahan /117/ bestrahlten reinen Methyljodiddampf mit $\text{Co-60-}\gamma$ -Strahlen bei 300 Torr (40 kNm^{-2} und $25 \text{ }^\circ\text{C}$) und ermittelten folgende Hauptprodukte und G-Werte:

I₂ 0,16; HI 0,12; H₂ 0,55; CH₂I₂ 1,4; CH₄ 2,9; C₂H₂ 0,12; C₂H₄ 0,065. Nach der Zugabe von I₂ als Radikalfänger sank der anfängliche G-Wert für die Methanbildung auf 1,4. Im Gegensatz hierzu verursacht die Zugabe des Iods keine Änderung der G-Werte von H₂, CH₂I₂, C₂H₂ und von C₂H₄ (Tab. XVI).

Tabelle XVI: Ausbeuten der Radiolyseprodukte von Methyljoddampf bei 300 Torr (40 kNm⁻²) /117/

Product	G(product)		
	Pure CH ₃ I	Saturated with I ₂	1.6% in HI
I ₂	0.16 ± 0.02	—	≥ 2.6
HI	0.13 ± 0.02	0.3	—
CH ₄	2.90 ± 0.1	1.4	≈ 25
CH ₂ I ₂	1.4 ± 0.3	≈ 1.2	≈ 1.8
C ₂ H ₂	0.12 ± 0.01	0.11	0-0.4
C ₂ H ₄	0.065 ± 0.003	0.066	0.12
C ₂ H ₆	0.07 ± 0.01	0.006	(0.01)†
H ₂	0.55 ± 0.05	≈ 0.5	(0.5)†

† It was possible to measure these yields only at the largest dose used in the experiments with added HI, about 1 x 10²⁰ eV/g

Dies deutet an, daß an der CH₂I₂-Entstehung und an der Bildung von molekularem CH₄ heiße Methylradikale teilnehmen und daß für die Entstehung von mehr als 70 % der Produkte Molekularprozesse verantwortlich sein dürften. Ethan fanden sie als untergeordnetes Nebenprodukt, dessen anfängliche Ausbeute von etwa 0,07 pro 100 eV durch am Beginn zugegebene oder im Laufe der Radiolyse gebildete Fänger auf 0,0055 herabgesetzt wurde.

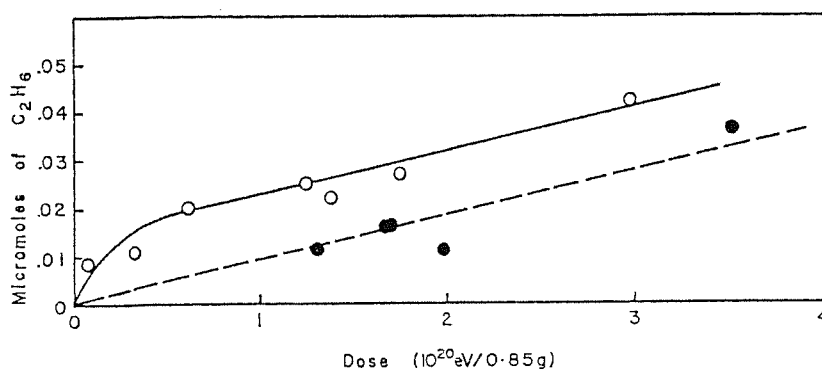


Abb. 10: Ethanbildung in Abhängigkeit von der Dosis O und der Zugabe von 0,1 % I₂ ● /117/

Die Ausbeute an CH_2I_2 ist im gemessenen Bereich unabhängig von der Dosis (Abb. 11). Jenseits von $5,7 \text{ E} + 04 \text{ Gy}$ jedoch beobachteten die Autoren einen starken Abfall der G-Werte, wobei in der Bestrahlungszelle ein gelbes Material sichtbar wurde, das sich nur schwer herausdestillieren ließ. Wie die Abb. 12 zeigt, ist die Ausbeute an HI unabhängig von der Dosis. Es läßt sich ferner entnehmen, daß die Ausbeuten an C_2H_2 und C_2H_4 durch die Zugabe von Iod als Radikalfänger nicht beeinflußt werden. Daten zu den Experimenten mit Iod als Radikalfänger sind in den Abb. 11 und Abb. 12 dargestellt. Die Methanausbeute ist anfänglich viel niedriger in Methyljodid mit I_2 als im reinen Methyljodiddampf, nähert sich aber oberhalb von ungefähr $4,2 \text{ E} + 04 \text{ Gy}$ dem Wert, der im System ohne Iod ermittelt wurde. Die Ergebnisse bei der Messung der Ausbeute an CH_2I_2 zeigen eine starke Streuung, jedoch scheinen die G-Werte durch die Zugabe von I_2 unverändert.

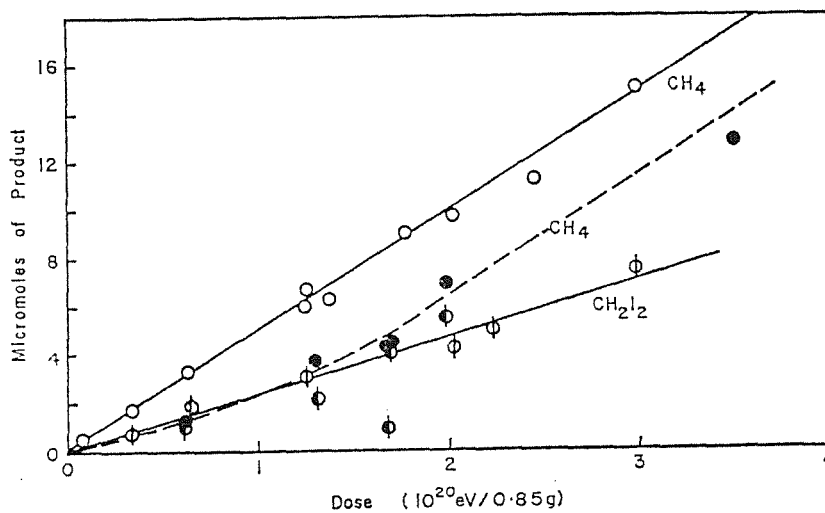


Abb. 11: Bildung von Methan (O) und Diiodmethan (∅) in Abhängigkeit von der Dosis und der Zugabe von 0,1 % I_2 (● und O) /117/

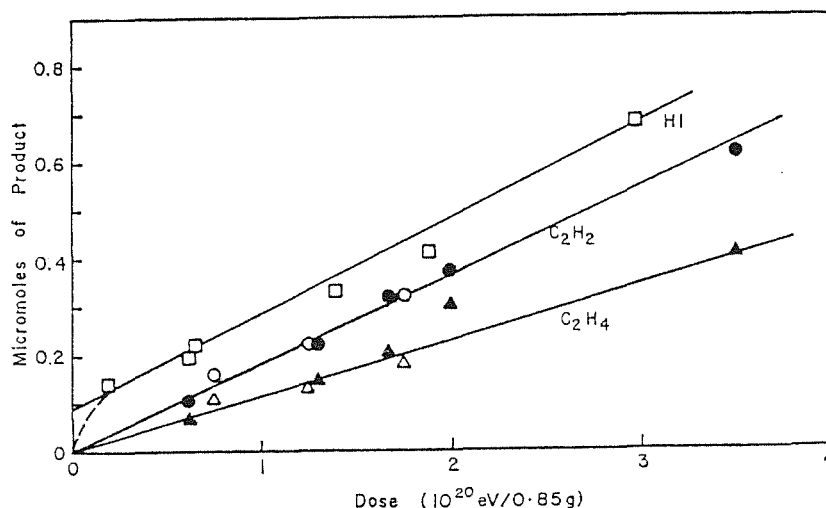


Abb. 12: Bildung von Acetylen (O), Ethylen (Δ) und HI (□) in Abhängigkeit von der Dosis und der Zugabe von 0,1 % I₂ (● und ▲)

3.3.3 Radiolyse wässriger Methyljodidlösungen

Bei der γ -Radiolyse wässriger Methyljodidlösungen entstehen als Hauptprodukte Wasserstoffperoxid, Iod und Methylhydroperoxid. Bemerkenswert ist auch die Bildung von Formaldehyd als Nebenprodukt. Die anfänglichen G-Werte dieser Produkte sind vereinbar mit den bekannten Ausbeuten der primären Spezies ($e^-_{(aq)}$, H und OH) bei der Radiolyse des Wassers. Die Zugabe von Iod verringert die Ausbeute an Methylhydroperoxid stark, während die Zugabe von Methanol zu einem Anwachsen der Hydroperoxidausbeute führt.

Bei der Radiolyse wässriger Methyljodidlösungen findet eine Reaktion der Alkylhalogenide mit den unter diesen Bedingungen auftretenden solvatisierten Elektronen statt. Die resultierenden RX-Anionen haben nur eine kurze Lebensdauer und dissoziieren, wobei das entsprechende Alkylradikal und das Iodion entsteht:

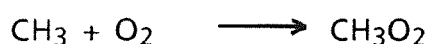
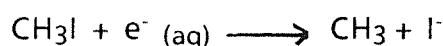


Tabelle XVII:
Ausbeuten von H₂O₂, I₂ und CH₃OOH bei der Radiolyse wässriger Methyliodidlösungen (O₂-Konz. = 2,4 E-04, Dosis = 1,58 E + 02 Gy, pH 6) /118/

Composition, M		G(H ₂ O ₂)	G(I ₂)	G(CH ₃ OOH)
[CH ₃ I]	[KI]			
10 ⁻⁴	10 ⁻³	0.70	0.05	0.10
5 × 10 ⁻⁴	0	0.70	0.28	0.80
5 × 10 ⁻⁴	10 ⁻³	0.60	0.60	0.80
10 ⁻³	10 ⁻³	0.65	1.10	1.15
1.5 × 10 ⁻³	10 ⁻³	0.40	1.35	1.70
4 × 10 ⁻³	10 ⁻³	0.40	1.70	2.05
10 ⁻²	10 ⁻⁴	0.35 ± 0.1	1.75 ± 0.1	2.10
10 ⁻²	10 ⁻³			
10 ⁻¹	0	0.75	2.05	2.00
10 ⁻¹	10 ⁻⁴	0.5 ± 0.1	2.9 ± 0.1	2.10
10 ⁻¹	10 ⁻³			
10 ⁻¹	10 ⁻²			
10 ^{-1 a}	10 ⁻³	0.23
10 ^{-1 b}	0	1.10	1.45	1.80

^a Saturated with iodine; i.e., [I₂] = 1.3 × 10⁻³ M, [I₃⁻] = 5 × 10⁻⁴ M, and [I⁻] = 5 × 10⁻⁴ M. ^b Contains 0.1 M MeOH.

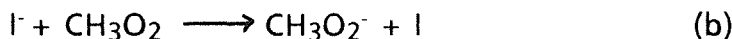
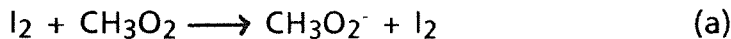
Tabelle XVIII:
Einfluß der Dosisrate auf die Ausbeuten von H₂O₂, I₂ und CH₃OOH bei der Radiolyse wässriger Methyliodidlösungen (CH₃I-Konz. = 0,1M, KI-Konz. = 1 E - 02, pH5) /118/

Dose rate, eV l. ⁻¹ min ⁻¹	G(H ₂ O ₂ + I ₂)	G(CH ₃ OOH)
6.72 × 10 ¹⁹	3.6	2.0
1.31 × 10 ²⁰	3.5	2.06
1.74 × 10 ²⁰	3.4	2.03
3.22 × 10 ²⁰	3.6	2.06
9.26 × 10 ²⁰	3.4	2.0

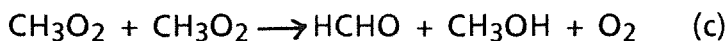
Man konnte zeigen, daß der Elektroneneinfang durch CH₃I dissoziativ wirkt, ohne daß eine Reaktion des Methyliodidanions selbst, z.B. nach:



stattfindet. Das Schicksal der Methylhydroperoxidradikale hängt stark von der Anwesenheit anderer Spezies ab. Man vermutet, daß entweder I₂- oder Iodionen die entstandenen Methylperoxidradikale unter Bildung von Methylhydroperoxid und Iod reduzieren:



und daß die restlichen CH₃O₂Radikale unter Bildung von Formaldehyd und Methanol disproportionieren:



Shankar et al. /118/ bestimmten die Ausbeuten von H_2O_2 , I_2 und CH_3OOH bei unterschiedlichen Dosisleistungen (Tab. XVIII) und fanden keine deutlichen Veränderungen der G-Werte. Sie folgerten, daß Reaktion (a) als Radikalreaktion besser mit den Resultaten vereinbar ist als Reaktion (b), bei der eine Abhängigkeit von der Dosisleistung vorliegen müßte.

In Tab. XVII sind die G Werte von H_2O_2 , I und CH_3OOH für unterschiedliche Konzentrationen an Methyljodid und Iodidionen zusammengestellt. Die Methylhydroperoxidausbeute erreicht einen Grenzwert bei $\text{CH}_3\text{I} = 0,004 \text{ M}$, wo alle solvatisierten Elektronen mit dem Gelösten abreagieren. Die intermediäre Teilnahme von Methyl- und Methylperoxidradikalen wird angezeigt durch die Bildung von Methylhydroperoxid als Endprodukt und durch die Unterdrückung seiner Bildung in Gegenwart von Iod, welches sogar in Anwesenheit von O_2 einen wirkungsvoller Radikalfänger darstellt. So wird die Ausbeute an Hydroperoxid bei der Radiolyse einer wässrigen mit Iod gesättigten Lösung, die 0,1 M Methyljodid und 0,001 M Kaliumiodid enthält, stark reduziert (Tab. XVII).

4. Bestrahlungsexperimente mit gesättigten Kohlenwasserstoffen

4.1 Zielsetzung

Es werden Bestrahlungen von verdünnten Gasmischen aus Kohlenwasserstoffen mit elementarem Iod durchgeführt. Als Parameter werden die Konzentrationen, sowie die Dosis verändert. Die durch Radiolyse erzeugten Substanzen werden in Hinblick auf schwer abscheidbare Iodverbindungen qualitativ und quantitativ analysiert.

4.2 Versuchsprogramm

1) Variation des Kohlenwasserstoffes:

Kohlenwasserstoff (KW): Methan Ethan Propan Butan

2) Einfluß der Iodkonzentration:

mol. Konz.-Verh.

(KW/Iod): 500 100 20 2

3) Variation der Konzentration an organischem Gas:

KW-Konz. (mol/ml): 3,80 E-07 1,14 E-06 3,80 E-06 1,90 E-05

4) Variation der Dosis:

Bestrahlungsdosis

(Gy): 1 E + 02 1 E + 03 1 E + 04 1 E + 05

Da bisher im Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK) keine derartigen Bestrahlungsversuche durchgeführt worden sind, mußten zuerst geeignete Experimentier-
vorrichtungen konzipiert und aufgebaut werden, die es ermöglichen, die vor-
handenen Möglichkeiten zu nutzen.

4.3 Allgemeines

Die Experimente lassen sich in drei Teilbereiche untergliedern:

1. Probenherstellung
2. Bestrahlung
3. Analyse

4.3.1 Probenherstellung

Die Eduktgasgemische wurden bei höherem Kohlenwasserstoffanteil nach der VDI-Richtlinie 3490 Bl.4 mit gravimetrischen Methoden zusammengestellt /28/. Bei niedrigen Gas- oder Dampfkonzentrationen wurde mit einer gasdichten Spritze über Quarzkapillaren zugemischt. Als Grundgase wurde natürliche sowie synthetische Luft verwendet und als Beimengungen doppeltsublimiertes Iod und Reingase in Druckgasdosen der Firma Messer Griesheim GmbH eingesetzt (z.B. Propan 3,5). Auch wurde eine Hochvakuumgasapparatur nebst Zusatzteilen konzipiert, installiert und weiterentwickelt, mit der gleichzeitig mehrere Sammler evakuiert und anschließend mit den gewünschten Gasen bzw. Iod beschickt werden können.

4.3.2 Bestrahlung

Als Radionuklidstrahlung wird in der Forschung hauptsächlich die γ -Strahlung des Co-60 verwendet. Co-60 geht mit einer Halbwertszeit von 5,26 Jahren in Ni-60 über und emittiert zunächst Elektronen von 0,31 MeV, der dabei entstandene angeregte Ni-60-Kern stabilisiert sich durch hintereinander erfolgende Aussendung

zweier Photonen von 1,17 MeV und 1,33 MeV. Letztere haben als elektromagnetische Strahlung ein sehr hohes Durchdringungsvermögen. Die Energie der γ -Strahlung ist gegenüber den Ionisationsenergien von Atomen oder Molekülen und im Vergleich zu allen Arten chemischer Bindungsenergien - bei organischen Molekülen liegen die Bindungsenergien zwischen 3 eV - 5 eV - groß. Im Vergleich zu den Kernbindungsenergien ist sie jedoch klein. Es treten deshalb durch die Bestrahlung keine induzierten Radionuklide auf. Da die Produktgase nicht stabil sind und sich beim Stehenlassen zersetzen, mußten die Bestrahlungen wegen der kürzeren Wege auf dem KfK-Gelände durchgeführt werden. Bei der einzigen Co-60-Quelle, die im Berichtszeitraum auf dem KfK-Gelände verfügbar war, handelte es sich um eine "Gammacell 220", die bei ihrer Installierung im Januar 1966 eine Anfangsaktivität von $8,42 \cdot 10^{14}$ Bq besaß und an der zur Zeit (1991) noch Dosisleistungen von ca. 12 Gy/min gemessen werden können. Das Gerät besitzt eine ausfahrbare zylindrische Bestrahlungskammer von relativ kleinen Ausmaßen, was Grenzen setzt (Abb. 13). Um dort gleichzeitig mehrere Gasmischungen bestrahlen zu können wurde ein Einschub hergestellt (Abb. 14) und weiterentwickelt, der vier 100 ml-Probengefäße aufnehmen kann. Dieser läßt sich in der Kammer so fixieren, daß alle Gefäße mit der gleichen Dosisleistung bestrahlt werden können. Als Bestrahlungsgefäße wurden speziell hergestellte Gasmäuse aus Borsilikat-, Pyrex- sowie Quarzglas mit 100 ml - 1400 ml Volumeninhalt maßgeschneidert.

4.3.3 Analyse

Für die Analyse wurde ein vorhandenes GC-MSD-FID-System umgerüstet und mit einem ECD-Detektor versehen. Der MSD wurde umgerüstet zwecks Empfindlichkeitserhöhung. Der ECD-Detektor verfügt über einen hohen Respons für Organiodverbindungen (reagiert auf Alkyljodide $1 \cdot 10^5$ -fach empfindlicher als auf Alkane) und erfüllt bestens die Anforderungen bezüglich der Empfindlichkeit.

Es wurden folgende Geräte eingesetzt: HP59970 Workstation (GC/MS) mit GC-HP5890A, MSD-HP5970B (HP9133-Comp.- HP913XC 1H Systems HG, 7030). In den Produktgasgemischen wurden die für Abscheideversuche relevant erscheinenden niedrigsiedenden Alkyljodide Methyljodid, Ethyljodid, n-Iodpropan sowie n-Iodbutan nachgewiesen und quantitativ analysiert.

4.3.4 Schwierigkeiten

Obwohl die Bestrahlungsexperimente in niedrigsten Konzentrationsbereichen durchgeführt worden sind, bereitete die Analytik keine größeren Probleme. Der

ECD-Detektor wurde ja speziell für diese Untersuchungen beschafft. Der Detektor erwies sich wegen seines hohen Responses für Halogenverbindungen als genügend empfindlich für diesen Einsatzbereich. Es wäre sogar möglich gewesen noch niedrigere Gasmengen zu messen.

Hauptproblem bei den Experimenten war das Iod. Ioddampf ist besonders nach der Strahlenwirkung, ein überraschend aggressives Gas, das selbst hochwertigste Edelmehle angreift. Wegen der niedrigen Iodkonzentrationen kam diesem Faktor eine besondere Bedeutung zu. Zusätzlich neigt es zur Adsorption, sogar an Teflonoberflächen. Auch waren die Gaszusammensetzungen der bestrahlten Proben nicht stabil. Selbst unter Lichtausschluß traten Veränderungen ein, nicht zuletzt eine Folge der Reaktionen von Gasbestandteilen besonders der relativ labilen organischen Iodverbindungen, mit den sehr reaktiven Gasen, die bei der Radiolyse gebildet worden sind (z.B. Ozon).

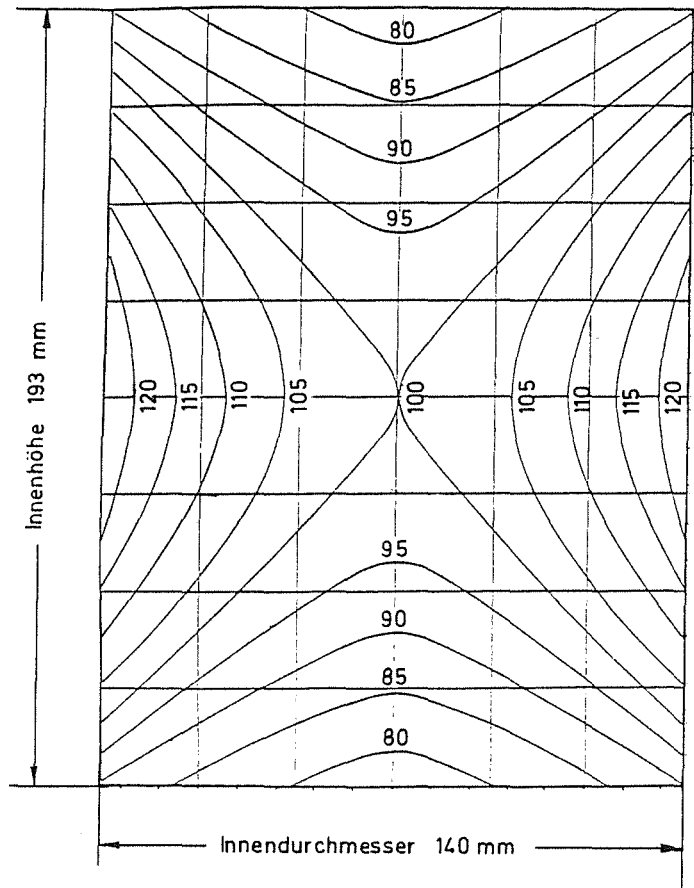


Abb. 13: Isodosiskurven und Abmessungen der Kammer

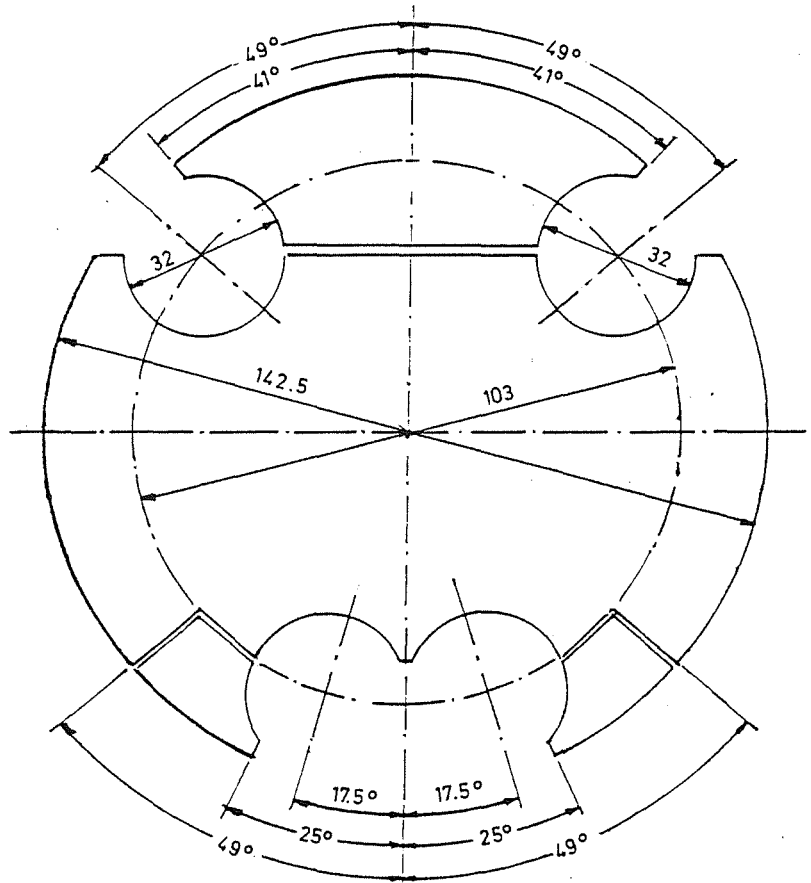


Abb. 14: Teil des Einschubs für die Bestrahlungskammer

4.4 Radiolysen mit verschiedenen gasförmigen Kohlenwasserstoffen

Die ersten vier Kohlenwasserstoffhomologe ($3,80 \text{ E-}06 \text{ mol/ml}$) und Iod ($3,43 \text{ E-}07 \text{ mol/ml}$) wurden in synthetischer Luft mit einer Dosis γ -Quanten von $1,4 \text{ E} + 04 \text{ Gy}$ bestrahlt. Das dadurch veränderte Gas ließ sich gaschromatographisch gut auf-trennen und analysieren. Dabei wurden die folgenden Resultate erzielt (Abb. 15 und Tab. XIX):

Tabelle XIX: Alkyljodidausbeuten nach Bestrahlung von verdünnten gasförmigen Alkanen und Iod

Alkyljodid-Konzentrationsangaben in mol / ml				
Kohlenwasserstoff	Methyljodid	Ethyljodid	Propyljodid	Butyljodid
Methan	$9,82 \text{ E-}12$	$2,40 \text{ E-}12$	$< 2,76 \text{ E-}14$	$< 2,51 \text{ E-}14$
Ethan	$4,09 \text{ E-}12$	$2,49 \text{ E-}11$	$< 2,76 \text{ E-}14$	$< 2,51 \text{ E-}14$
Propan	$1,01 \text{ E-}11$	$8,43 \text{ E-}12$	$2,62 \text{ E-}11$	$< 2,51 \text{ E-}14$
Butan	$1,32 \text{ E-}11$	$2,75 \text{ E-}11$	$1,74 \text{ E-}11$	$3,48 \text{ E-}11$

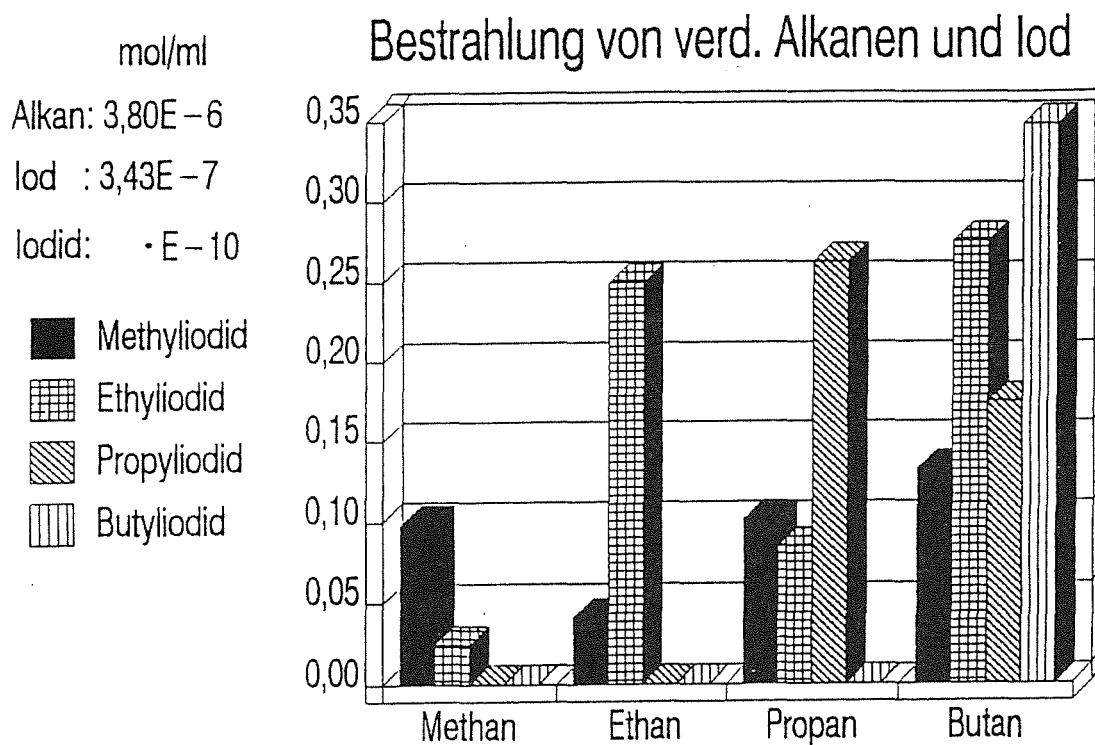


Abb. 15: Alkyljodidausbeuten nach Bestrahlung von verschiedenen gasförmigen Kohlenwasserstoffen und Ioddampf

Jeder Kohlenwasserstoff zeigt ein für ihn charakteristisches Ausbeuteprofil an Alkyljodiden. Die Verbindung mit der gleichen Anzahl an Kohlenstoffatomen wie der Eduktkohlenwasserstoff wird als Hauptprodukt unter den Alkyljodiden gebildet. Die molare Gesamtmenge an Alkyljodiden ist unter den untersuchten Substanzen bei Butan am größten, dem Kohlenwasserstoff mit dem größten Molekulargewicht.

4.5 Versuche unter Variation der Iodkonzentration mit Butan als Beimengung

Stellvertretend für die anderen hier interessierenden Kohlenwasserstoffe wurden jeweils 3,80 E-06 mol Butan/ml synthetischer Luft beigemischt und nach Zugabe von 6,85 E-09 mol/ml bis 3,43 E-06 mol/ml elementarem Iod mit 1,4 E + 04 Gy γ -Quanten bestrahlt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind Tab. XX zu entnehmen.

Tabelle XX: Alkyljodidausbeuten bei der Bestrahlung des Butans und Iod in Abhängigkeit von der Iodkonzentration

Menge an Iod (mol/ml):	6,85 E-09	7,68 E-09	3,43 E-08	1,71 E-07	1,70 E-06	3,43 E -06
mol.Konz.-Verhältnis Kohlenwasserstoff/I ₂ :	555	495	111	22,2	2,24	1,11
Alkyljodidausbeuten in mol/ml						
Methyljodid	8,33 E-13	1,20 E-12	1,20 E-11	1,23 E-11	1,51 E-11	1,23 E-11
Ethyljodid	5,41 E-12	5,80 E-12	2,82 E-11	3,16 E-11	2,85 E-11	2,40 E-11
Propyljodid	8,77 E-12	1,07 E-11	1,87 E-11	1,90 E-11	1,84 E-11	1,63 E-11
Butyljodid	4,43 E-12	4,90 E-12	3,31 E-11	3,78 E-11	3,57 E-11	3,34 E-11

Die Alkyljodidausbeuten streben konstanten Werten zu, die auch weit oberhalb einer Iodkonzentration von 3,43 E-08 mol/ml nicht mehr deutlich zunehmen.

4.6 Variation der Konzentration an organischem Gas

Als nächster Parameter wurden die Kohlenwasserstoffanteile der Gasgemische verändert. $3,62 \text{ E-}07 \text{ mol/ml}$ bis $1,81 \text{ E-}05 \text{ mol/ml}$ Methan sowie Butan wurden zusammen mit $3,43 \text{ E-}07 \text{ mol/ml}$ elementarem Iod wie oben mit $1,4 \text{ E} + 04 \text{ Gy}$ bestrahlt. Daraus resultierten die in Tabelle XXI zusammengestellten Alkyljodidausbeuten.

Tabelle XXI: Konzentrationsabhängigkeit der Alkyljodidausbeuten bei der Bestrahlung verschiedener verdünnter gesättigter Kohlenwasserstoffe und Iod

Methan-Konz. (mol/ml):	3,62 E-07	1,09 E-06	3,62 E-06	1,81 E-05
Alkyljodid-Konzentrationsangaben in mol/ml				
Methyljodid	7,51 E-12	8,29 E-12	9,82 E-12	1,61 E-11
Ethyljodid	1,85 E-12	2,25 E-12	2,40 E-12	6,79 E-12
Butan-Konz. (mol/ml):	3,80 E-07	1,14 E-06	3,80 E-06	1,90 E-05
Methyljodid	6,82 E-12	8,94 E-12	1,32 E-11	2,53 E-11
Ethyljodid	2,28 E-11	2,36 E-11	2,75 E-11	5,17 E-11
Propyljodid	5,62 E-12	9,75 E-12	1,74 E-11	4,42 E-11
Butyljodid	1,54 E-12	2,24 E-11	3,48 E-11	6,29 E-11

Je größer die Konzentration an Kohlenwasserstoff, desto höher die Ausbeuten an Alkyljodiden.

4.7 Variation der Bestrahlungsdosis

Weiterhin wurden mehrere Kohlenwasserstoffe unter sonst konstant gehaltenen Reaktionsbedingungen verschiedenen Dosen an γ -Strahlung ausgesetzt. $3,62 \text{ E-}06 \text{ mol/ml}$ Alkan und $3,43 \text{ E-}07 \text{ mol/ml}$ Iod wurden mit $4,45 \text{ E} + 02 \text{ Gy}$ bis $1,12 \text{ E} + 05 \text{ Gy}$ in synthetischer Luft bestrahlt. Dies führte zur Bildung von Alkyljodiden, deren Konzentration in Tab. XXII und Abb. 16 angegeben sind.

Tabelle XXII: Alkyljodidausbeuten bei der Bestrahlung verschiedener verdünnter Alkane und Iod in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis

Bestrahlungsdosis in Gy:	4,45 E + 02	1,42 E + 04	5,57 E + 04	7,57 E + 04	1,17 E + 05
Alkyljodid-Konzentrationsangaben in mol/ml					
Ethan					
Methyljodid	9,60 E-13	4,09 E-12	9,87 E-12	1,55 E-11	1,79 E-11
Ethyljodid	5,02 E-12	2,51 E-11	3,45 E-11	4,43 E-11	5,71 E-11
Butan					
Methyljodid	1,43 E-12	1,32 E-11	1,91 E-11	2,39 E-11	2,75 E-11
Ethyljodid	3,41 E-12	2,75 E-11	4,37 E-11	5,24 E-11	6,06 E-11
Propyljodid	6,12 E-12	1,74 E-11	2,01 E-11	2,09 E-11	2,23 E-11
Butyljodid	1,58 E-12	3,48 E-11	5,78 E-11	8,45 E-11	1,14 E-10

Dosisabhängigkeit
Butan

mol/ml
 Butan: $3,80E-06$
 Iod: $3,43E-07$

Methyljodid
 Ethyljodid
 Propyljodid
 Butyljodid

Iodid: $\cdot E-10$

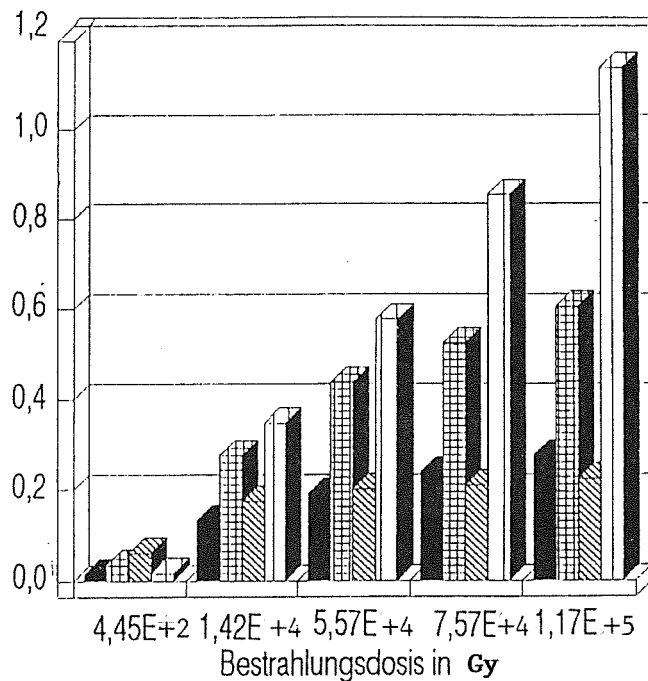


Abb. 16: Dosisabhängigkeit der Alkyljodidausbeuten bei der Bestrahlung von verdünntem Butangas und Iod

Eine Erhöhung der Bestrahlungsdosis um den Faktor 263 bewirkte somit folgende Erhöhungen der Ausbeuten an Alkyljodiden: Die Ethyljodidausbeuten waren bei der Bestrahlung von Ethan um den Faktor 11, bei Butan um einen Faktor von 18 höher. Die Ausbeute an Methyljodid war infolge der Dosiserhöhung bei der Bestrahlung von Ethan wie auch bei Butan um einen Faktor 19 größer. Die Bildung von Propyljodid wird am geringsten von einer Dosiserhöhung beeinflusst (Faktor 3,6). Butyljodid entstand bei der höchsten Dosis in über 73mal größerer Konzentration als bei der niedrigsten eingesetzten Bestrahlungsdosis. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß die Primärprodukte, die letztlich zur Bildung des Butyljodids führten, aufgrund ihres stabileren Elektronensystems länger in einem Zustand, in dem sie von Iod einfangen werden können, verbleiben.

4.8 Radiolysen mit gasförmigen Propan als Beimengung in niedrigsten Konzentrationsbereichen

Verschiedene Konzentrationen ($3,85 \text{ E-}07 \text{ mol/ml}$ bis $3,72 \text{ E-}10 \text{ mol/ml}$) des Kohlenwasserstoffhomologen wurden zusammen mit Iod ($3,2 \text{ E-}08 \text{ mol/ml}$) in Luft wie oben mit γ -Quanten bestrahlt. Das dadurch veränderte Gasgemisch wurde gaschromatographisch aufgetrennt und analysiert. Dabei sind folgende Resultate erzielt worden (Tab. XXIII, Abb. 17):

Tabelle XXIII: Konzentrationsabhängigkeit der Alkyljodidausbeuten bei der Bestrahlung von verdünntem Propangas und Iod in niedrigsten Konzentrationsbereichen

Konzentrationsangaben in mol/ml				
Propan	$3,85 \text{ E-}07$	$3,84 \text{ E-}08$	$3,76 \text{ E-}09$	$3,72 \text{ E-}10$
Alkyljodidkonzentration				
Methyljodid	$3,96 \text{ E-}12$	$1,08 \text{ E-}12$	$5,80 \text{ E-}13$	$3,72 \text{ E-}13$
Ethyljodid	$3,03 \text{ E-}12$	$6,76 \text{ E-}13$	$2,33 \text{ E-}13$	$9,63 \text{ E-}14$
Propyljodid	$7,14 \text{ E-}12$	$2,77 \text{ E-}12$	$1,96 \text{ E-}12$	$9,38 \text{ E-}13$

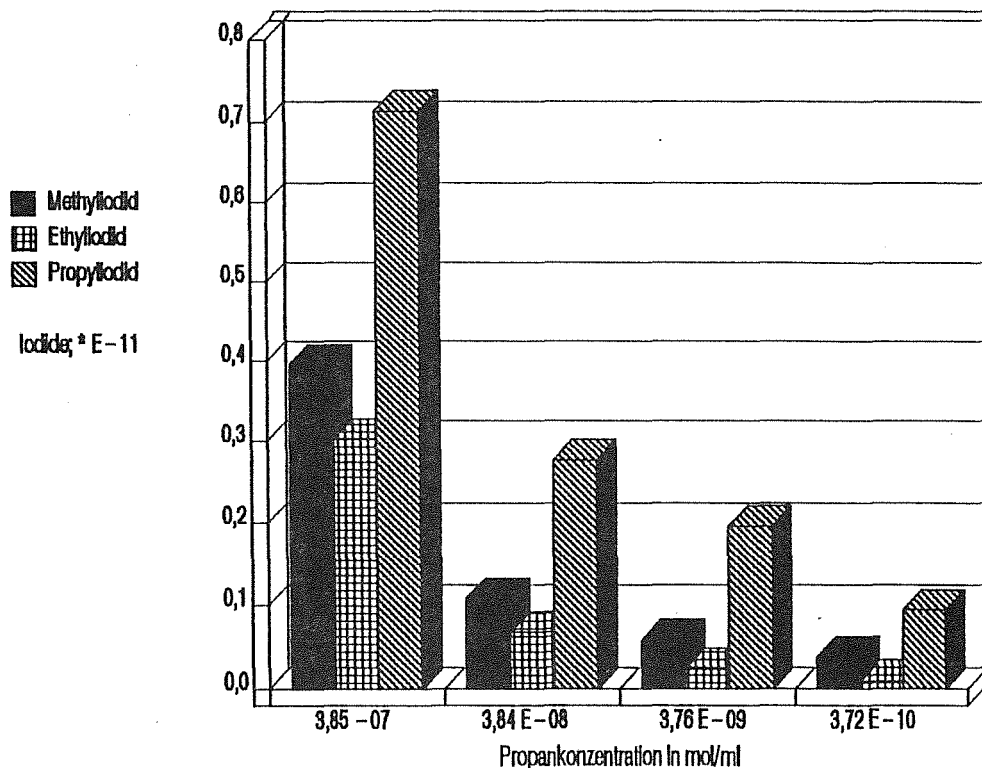


Abb. 17: Konzentrationsabhängigkeit der Alkyljodidausbeuten nach der Bestrahlung von verdünntem Propangas und Iod

4.9 G-Werte

4.9.1 Allgemeines

Im Gegensatz zum Primärakt in der Photochemie, wo eine selektive Anregung eines σ - oder π -Elektronensystems entsprechend der Energiedifferenzen der Energiezustände erfolgen kann, ist die Wechselwirkung in der Strahlenchemie insbesondere aufgrund der hohen Energie der Quanten sehr unselektiv und andersartig. Die absorbierte Energie der Quanten wird im Strahlenfeld einer Co-60-Quelle hauptsächlich durch die Elektronendichten der bestrahlten Moleküle bestimmt. Da ein γ -Quant viele chemische Reaktionen bewirkt (ca. 50 000 Ionisationen und elektrostatische Anregungen je Quant) ist es nicht sinnvoll, den Umsatz auf einen bestimmten Primärakt wie in der Photochemie zu beziehen. Dies hat zur Einführung des G-Wertes geführt [119]. Der G-Wert ist ein Maß für strahlenchemische Ausbeuten in Abhängigkeit von der absorbierten Dosis und gibt die Anzahl an Molekülen an, die pro 100 eV absorbiertes Strahlungsenergie gebildet werden.

$$G = \frac{c \cdot N_L \cdot 100}{D_a \cdot \rho \cdot 1000 \cdot 6,24 \cdot 10^{13}} = \frac{c}{D_a \cdot \rho} \cdot 9,66 \cdot 10^8$$

D_a : Absorbierte Strahlendosis in rad (Energiedosis), allgemein gilt

$$D_a = \int_0^t D_a dt$$

N_L : Loschmidtsche Zahl,

c : Konz. des Endproduktes in mol/l,

ρ : Dichte in g/cm³.

4.9.2 Tabellen

In den Tab. XXIV bis XXVII sind die Einflüsse von Ortsdosisleistung, der Konzentration an organischem Gas, sowie der Iodanteile auf die G-Werte der hier interessierenden iodtragenden Reaktionsprodukte im untersuchten Parameterbereich zusammengestellt. Die "100 eV-Ausbeuten" wurden aus der vom jeweiligen Kohlenwasserstoff absorbierten Strahlendosis und den Produktkonzentrationen mit der obenstehenden Formel rechnerisch ermittelt. Zunächst wurden die G-Werte (Tab. XXIV), die bei Radiolysen mit unterschiedlichen gasförmigen Kohlenwasserstoffen erhalten wurden, ermittelt. Die ersten vier Kohlenwasserstoffhomologe (3,80 E-06 mol/ml) und Iod (3,43 E-07 mol/ml) wurden in synthetischer Luft mit einer Dosis γ -Quanten von 1,4 E + 04 Gy bestrahlt (vgl. Tab. XIX).

Aus Tab. XXV läßt sich der Einfluß der Iodkonzentration auf die G-Werte der Alkyljodide im untersuchten Parameterbereich entnehmen. Es wurden Butan-Iodgemische bestrahlt. Die Iodkonzentration wurde variiert, die anderen Parameter wurden konstant gehalten. 3,80 E-06 mol/ml Butan wurden, als Beimengung in synthetischer Luft, nach Zugabe von 6,85 E-09 mol/ml bis 3,43 E-06 mol/ml elementarem Iod einer Dosis γ -Strahlung von 1,4 E + 04 Gy ausgesetzt (vgl. Tab. XX).

Tabelle XXIV: G-Werte bei der Bestrahlung mit verschiedenen verdünnten Kohlenwasserstoffgasen und Iod

Alkyljodid	Methyljodid	Ethyljodid	Propyljodid	Butyljodid
G-Werte = Zahl der Moleküle pro 100 eV absorbiertes Strahlungsenergie				
Methan	1,02 E-01	2,48 E-02	2,86 E-04	2,60 E-04
Ethan	2,35 E-02	1,43 E-01	1,59 E-04	1,44 E-04
Propan	4,02 E-02	3,36 E-02	1,04 E-01	9,99 E-05
Butan	4,02 E-02	8,37 E-02	5,30 E-02	1,06 E-01

Tabelle XXV: G-Werte der Alkyljodidbildung in Abhängigkeit von der Iodkonzentration mit Butan als Beimengung

Menge an Iod (mol/ml):	6,85 E-09	7,68 E-09	3,43 E-08	1,71 E-07	1,70 E-06	3,43 E-06
mol.Konz.-Verhältnis Kohlenwasserstoff/I ₂ :	555	495	111	22,2	2,24	1,11
G-Werte der Alkyljodide						
Methyljodid	2,54 E-03	3,65 E-03	3,65 E-02	3,74 E-02	4,59 E-02	3,74 E-02
Ethyljodid	1,65 E-02	1,77 E-02	8,58 E-02	9,62 E-02	8,67 E-02	7,30 E-02
Propyljodid	2,67 E-02	3,26 E-02	5,69 E-02	5,78 E-02	5,60 E-02	4,96 E-02
Butyljodid	1,35 E-02	1,49 E-02	1,01 E-01	1,15 E-01	1,09 E-01	1,02 E-01

Als nächster Parameter wurden die Kohlenwasserstoffanteile der Gasgemische verändert. 3,62 E-07 mol/ml bis 1,81 E-05 mol/ml Methan sowie Butan wurden zusammen mit 3,43 E-07 mol/ml elementarem Iod wie oben mit 1,4 E+04 Gy bestrahlt. Daraus resultierten die in Tab. XXV zusammengestellten G-Werte (vgl.Tab.XX).

Tabelle XXVI: Konzentrationsabhängigkeit der G-Werte bei der Radiolyse von Alkangasen und Ioddampf

G-Werte der Alkyliodidbildung				
Methan-Konz. (mol/ml):	3,62 E-07	1,09 E-06	3,62 E-06	1,81 E-05
Methyliodid	8,16 E-01	2,99 E-01	1,07 E-01	3,50 E-02
Ethyliodid	2,01 E-01	8,12 E-02	2,61 E-02	1,48 E-02
Butan-Konz. (mol/ml):	3,80 E-07	1,14 E-06	3,80 E-06	1,90 E-05
Methyliodid	2,08 E-01	9,07 E-02	4,02 E-02	1,54 E-02
Ethyliodid	6,94 E-01	2,39 E-01	8,37 E-02	3,15 E-02
Propyliodid	1,71 E-01	9,89 E-02	5,29 E-02	2,69 E-02
Butyliodid	4,69 E-02	2,27 E-01	1,06 E-01	3,83 E-02

Ferner wurde der Einfluß der Bestrahlungsdosis auf die G-Werte der iodtragenden Radiolyseprodukte untersucht (Tab. XXVII). Es wurden mehrere Kohlenwasserstoffe unter sonst konstant gehaltenen Reaktionsbedingungen verschiedenen Dosen an γ -Strahlung ausgesetzt. 3,62 E-06 mol/ml Ethan sowie 3,65 E-06 mol/ml Butan und 3,43 E-07 mol/ml Iod wurden mit 4,45 E + 02 Gy bis 1,12 E + 05 Gy in synthetischer Luft radiolysiert. Dies führte zur Bildung von Alkyliodiden und zu den in Tab. XXVII angegebenen G-Werten (vgl. Tab. XXII).

Tabelle XXVII: Dosisabhängigkeit der G-Werte bei der Radiolyse von verdünntem Alkangas und Ioddampf

Bestrahlungsdosis in Gy	4,45 E + 02	1,42 E + 04	5,57 E + 04	7,57 E + 04	1,17 E + 05
G-Werte der Alkyliodidbildung					
Ethan					
Methyliodid	1,81 E-01	2,41 E-02	1,48 E-02	1,71 E-02	1,28 E-02
Ethyliodid	9,44 E-01	1,48 E-01	5,18 E-02	4,90 E-02	4,08 E-02
Butan					
Methyliodid	1,37 E-01	3,96 E-02	1,46 E-02	1,35 E-02	1,00 E-02
Ethyliodid	3,27 E-01	8,25 E-02	3,34 E-02	2,95 E-02	2,21 E-02
Propyliodid	5,86 E-01	5,22 E-02	1,54 E-02	1,18 E-02	8,12 E-03
Butyliodid	1,51 E-01	1,04 E-01	4,42 E-02	4,81 E-02	4,15 E-02

Interessanterweise werden die G-Werte in Richtung höherer Dosis kleiner, obgleich die absoluten Mengen an Alkyljodiden deutlich zunehmen. Ein Grund dafür dürfte in der relativ geringen Strahlenstabilität der Alkyljodide liegen, was bei ihrer Radiolyse auch durch die hohen Ausbeuten der Hauptprodukte, das sind Iod und Kohlenwasserstoffe, zum Ausdruck kommt /15/.

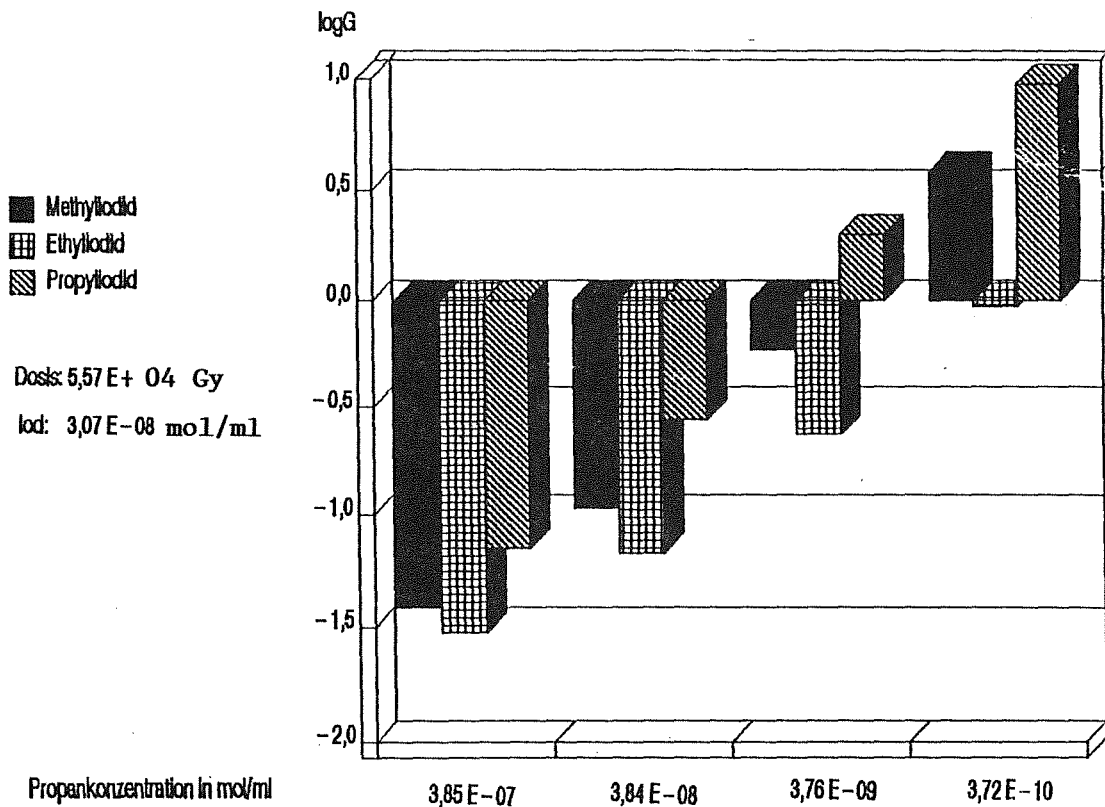


Abb. 18: Konzentrationsabhängigkeit der G-Werte bei der Radiolyse von Propangas und Ioddampf in niedrigsten Konzentrationsbereichen

Tabelle XXVIII: G-Werte bei der Bestrahlung des Propan in niedrigsten Konzentrationen

Propan-Konz. (mol/ml):	3,86 E-07	3,84 E-08	3,76 E-09	3,72 E-10
G-Werte der Alkyljodide				
Methyljodid	3,91 E-02	1,07 E-01	5,85 E-01	3,80
Ethyljodid	2,99 E-02	6,69 E-02	2,33 E-01	0,94
Propyljodid	7,05 E-02	2,76 E-01	1,98	9,58

Die Erniedrigung der Alkankonzentrationen führt zu einer deutlichen Zunahme der G-Werte, im Gegensatz zur Abnahme bei den Alkyljodidkonzentrationen. Für n-Propyljodid wurden die höchsten, für Ethyljodid die niedrigsten G-Werte festgestellt.

4.10 Zusammenfassung - gesättigte Kohlenwasserstoffe

Es wurden Bestrahlungen von stark verdünnten Kohlenwasserstoffen mit elementarem Iod als Beimengung durchgeführt. Als Parameter wurden die Konzentrationen der Edukte (Iod: 6,85 E-09 mol/ml bis 3,43 E-06 mol/ml; Kohlenwasserstoffe: 3,72 E-10 mol/ml bis 1,90 E-05 mol/ml) sowie die Bestrahlungsdosis (4,45 E + 02 Gy bis 1,17 E + 05 Gy) variiert. Die durch Radiolyse erzeugten Substanzen wurden in Hinblick auf schwer abscheidbare Iodverbindungen qualitativ und quantitativ analysiert.

Nach der Strahleneinwirkung auf Gasmischungen, die Iod und als organische Beimengungen Kohlenwasserstoffe enthalten, lassen sich unter den Reaktionsprodukten Methyljodid, Ethyljodid und andere leichtflüchtige organische Iodverbindungen nachweisen. Die Ausbeuten liegen im Bereich zwischen 9,63 E-14 mol/ml und 1,14 E-10 mol/ml in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen. Dies entspricht einer chemischen Ausbeute von 6,0 E-03 % bzw. 1,7 E-02 % in bezug auf Iod. Neben Methyljodid, einer allgemein verwendeten Modellsubstanz zur Prüfung der Abscheideleistung von Sorbentien für organische Radioiodverbindungen, kann somit durch Bestrahlung auch Ethyljodid erzeugt werden, das ein deutlich ungünstigeres Abscheideverhalten im Vergleich zu Methyljodid zeigt.

Jeder Kohlenwasserstoff zeigt ein für ihn charakteristisches Ausbeuteprofil an Alkyljodiden. Die Verbindung mit der gleichen Anzahl an Kohlenstoffatomen wie der Eduktkohlenwasserstoff wird als Hauptprodukt unter den Alkyljodiden gebil-

det. Die molare Gesamtmenge an Alkyljodiden ist unter den untersuchten Substanzen bei Butan am größten, dem Kohlenwasserstoff mit dem größten Molekulargewicht. Je größer die Konzentrationen an Kohlenwasserstoff, desto höher die Ausbeuten an Alkyljodiden.

Eine Erhöhung der Bestrahlungsdosis um den Faktor 263 bewirkte folgende Erhöhungen der Ausbeuten an Alkyljodiden:

Die Ausbeuten an Ethyljodid waren bei der Bestrahlung von Ethan um den Faktor 11, bei Butan um den Faktor 18 höher. Die Ausbeute an Methyljodid war infolge der Dosiserhöhung bei der Bestrahlung von Ethan wie auch bei Butan um einen Faktor 19 größer. Bei der Bestrahlung des Butans wird die des Propyljodids am geringsten von einer Dosiserhöhung beeinflusst. Butyljodid entstand bei der höchsten Dosis in über 73mal größerer Konzentration als bei der niedrigsten eingesetzten Dosis. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß die Primärprodukte, die letztlich zur Bildung von Butyljodid führten, aufgrund ihres stabileren Elektronensystems länger in einem Zustand, in dem sie von Iod eingefangen werden können, verbleiben.

Interessanterweise werden die G-Werte in Richtung höherer Dosis kleiner, obgleich die absoluten Mengen an Alkyljodiden deutlich zunehmen. Die Gründe dafür dürften mit der Zersetzung durch reaktive Gase (z. B. Ozon), die bei der Radiolyse gebildet werden und mit der relativ geringen Strahlenstabilität der Alkyljodide /34, 61/ zusammenhängen.

5. Literaturstellen

- /1/ Deuber, H., Wilhelm, J.G.
KfK-Ext. 30/78-1 (1978)
- /2/ Wilhelm, J.G.
V/1531/76-D (1976)
- /3/ Deuber, H.
KfK 3207 (1981)
- /4/ Deuber, H., Wilhelm, J.G.
CONF-780819, S. 446-474 (1979)
- /5/ Till, H.
Symposium Management of Gaseous Wastes from Nuclear Facilities,
Wien, 18.-22.2.1980
STI/PUB/-561, S. 123-138 (1980)
- /6/ Pelletier, C.A. et al.
EPRI NP-937 (1978)
- /7/ Kühne, J. et al.
Kernenergie 24, 231 (1980)
- /8/ Papadopoulos, D., Thomas, P.
KfK 2544 (1977)
- /9/ Cline, J.E. et al.
EPRI NP-1389 (1980)
- /10/ Pelletier, C.A. et al.
EPRI NP-495
- /11/ Pelletier, C.A. et al.
EPRI NP-939
- /12/ Cline, J.E. et al.
GEND-005
- /13/ Pelletier, C.A. et al.
EPRI NP-534 (1977)
- /14/ Deuber, H., Gerlach, K.
KfK 3746 (1984)
- /15/ Schuler, R., Petry, R.
J. Amer. Chem. Soc. 78, 3954 (1956)
- /16/ Mishima J.
Nuclear Safety, 9(1). p. 35-42, Jan.-Feb., 1968
- /17/ Petrov, I.Ya., Karpov, V.L.
Proceedings of the First All-Union Conference on Radiation
Chemistry, 1957 English translation, Consultants Bureau,
New York 1959

- /18/ Deuber, H.
"Filter für kerntechnische Anlagen"
Informationstagung, Karlsruhe, 29. Oktober 1984
- /19/ Deuber, H.
KfK 3666 (1984)
- /20/ Deuber, H., Wilhelm, J.G.
CONF-801 038 (1981) 1354
- /21/ Hartwell, J.K., Mandler, J.M., Duce, S.W., and Motestes, B.G.
GENE-005, May 1981
- /22/ Clough, R.L., Gillen, K.L.
Nucl. Technol. 59, 344 (1982)
- /23/ Diaion Manual of Ion-Exchange Resins, E.V. Egorov u. P.D. Novikov (1965) Mitsubishi Chem. Ind. Lim., 1973. Atomizdat, Moscow
- /24/ Roginskaya, B.S., Bychkov, N.V., and Kasperovich, A.
Khim. Vys. Energij, 6, 146 (1972)
- /25/ Myron, J.J., Freeman, G.R.
Can. J. Chem. 39, 1836 (1961)
- /26/ Deuber, H., Giraud, V.
19th DOE/NRC Nuclear Air Cleaning Conference
- /27/ Bennett, R.L., Slusher, R., Adams, R.E.
ORNL TM-2760, Oak Ridge Natl. Lab., 1970
- /28/ Hall, G.R., Streat, M.
J. Chem. Soc. 1963, 5202
- /29/ Bartonicek, B., Habersbergerova, A., Janovsky, I., Kysela, J.
Radiat. Phys. Chem. 22,3-5, S.545 (1983)
- /30/ Graedel, T.E., Crutzen, P.J.
Scientific American Sept. 1989, S. 33
- /31/ Friedrich, R., Obermeier, A., Voss, A.
Forschungsbericht PEF 22
- /32/ Barnes, R.H., McFarling, J.L., Kircher, J.F., Townley, C.W.
BMI-1829, Battelle-Columbus, Columbus, Ohio, 1967
- /33/ Gevantman L.H., Williams R.R.
J. Phys. Chem. 56, 569 (1952)
- /34/ Vilenchich, R., Hodgins, J.W.
Can. J. Chem. Engr., 48 p. 588-590 (1970)

- /35/ Bopp, C.D., Sisman, O.
USAEC Report ORNL-928, Oak Ridge National Laboratory, June 1951;
USAEC Report ORNL-1373, Oak Ridge National Laboratory, July 1953;
and *Nucleonics*, 13(7): 28 (July 1955), 13(10): 50 (Oct. 1955) and 14(3): 52
(March 1956)
- /36/ Petrov, I.Y., Karpov, V.L.
Proceedings of the First All-Union
Conference on Radiation Chemistry, 1957,
English translation, Consultants Bureau, New York, 1958
- /37/ Durant, W.S., et al.
P-1071, E.I. Du Pont De Nemours & Co., Aiken, S.C., 1966
- /38/ Denschlag, J.O.
Doctoral Dissertation, Mainz, 1965
- /39/ Theard, L.M.
J. Phys. Chem., 69, 3292 (1965)
- /40/ Charamathieu, A., et al.,
Note CEA-N-1246, Centre d'Etudes Nucleaires de Fontenay-aux-Roses,
Janvier, 1970
- /41/ Croft, J.F., Isles, R.S., Davis, R.E.
AEEW-R-265, UKAEA, Winfrith, England (1963)
- /42/ Stinchomb, R.A., Goldsmith, P.
J. Nuclear Energy Parts A/B, 20, pp 261-275 (1966)
- /43/ Parker, G.W., Martin, W.J.
LOFT Assistance Program
ORNL Nuclear Safety Research and Development Program Bimonthly
Report for Sept. - Oct. 1970. ORNL-TM-3212, Oak Ridge National
Laboratory, Oak Ridge, Tenn., Jan. 1971
- /44/ Meisel, G.G., Hamill, W.H., Williams, R.R.
J. Phys. Chem., 61, pp 1456-1461 (1957)
- /45/ Zittel, H.E.
Nuclear Safety Annual Progress Report for Period Ending
Dec. 31, 1969.
ORNL-4511, pp 74-80, Oak Ridge National Laboratory,
Oak Ridge, Tenn, 1970
- /46/ Barnes, R.H., McFarling, J.L., Kircher, J.F., Townley, C.W.
BMI-1816, Battelle-Columbus, Columbus, Ohio, 1967
- /47/ Lind, S., Bardwell, D.
J. Amer. Chem. Soc. 48, 2335 (1926)
- /48/ Prevost-Bernas, A., Chapiro, A., Cousin, C., Landler, T., Magat, M.
Discuss. Faraday Soc. 12, 98 (1952)

- /49/ Weber, E., Forsyth, P., Schuler, R.
Radiat. Res. 3, 68 (1955)
- /50/ Güsten, H.
Chemikerzeit. 96, 279 (1973)
- /51/ Magat, M., Viallard, R.
J. Chim. Physique 48, 385 (1951)
- /52/ Schuler, R., Kuntz, R.
J. Phys. Chem. 67, 1004 (1963)
- /53/ Lucchesi, P., Baeder, D., Langwell, J.
in: World Petroleum Congress, 5th, Proceedings, New York 1959, S. 97
- /54/ Lampe, F.
in: World Petroleum Congress, 5th, Proceedings, New York 1959, S. 109
- /55/ Lampe, F.
Nucleonics (New York) 18, Nr. 4, 60 (1960)
- /56/ Freeman, G.R.
The Radiolysis of Aliphatic and Alicyclic Hydrocarbons,
Radiation Research Reviews, herausgegeben von G.O. Phillips
und R.B. Cundrall, Elsevier Publishing Company,
Amsterdam, Vol. 1, No. 1, March 1968, S. 1
- /57/ Allen, A.O.
Current Topics in Radiat. Res., Vol. IV,
North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1968
- /58/ Swallow, A.
Radiation chemistry of organic compounds,
International Series of monographs on radiation effects in materials,
Vol. 2, Pergamon Press, London, New York 1960
- /59/ Hardwick, T.
J. Phys. Chem. 66, 1611 (1962)
- /60/ Perner, D., Schuler, R., zitiert in R. Schuler und R. Fessenden
in Radiation Research, herausgegeben von G. Silini,
North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1967, S. 99
- /61/ Holroyd, R., Klein, G.
J. Phys. Chem. 69, 194 (1965)
- /62/ Holroyd, R., Klein, G.,
J. Amer. Chem. Soc. 84, 4000 (1962)
- /63/ Gevantman, L., Williams, R.
J. Phys. Chem. 56, 569 (1952)
- /64/ Schuler, R.
J. Phys. Chem. 62, 37 (1958)

- /65/ Castello, G., D'Amato, G., Biagini, E.
J. Chromatogr. 41, 313 (1969)
- /66/ Castello, G., D'Amato, G.
J. Chromatogr. 58, 127 (1971)
- /67/ Castello, G., D'Amato, G.
J. Chromatogr. 54, 157 (1971)
- /68/ Sieck, L., Johnsen, R.
J. Phys. Chem. 67, 228 (1963)
- /69/ Bansal, K., Schuler, R.
J. Phys. Chem. 74, 3924 (1970)
- /70/ Norfolk, D.J.
A review of the radiolyses of methane Central
Electricity Generating Board,
Berkeley Nuclear Labs, Aug. 1975
- /71/ Lampe, F.
J. Amer. Chem. Soc. 79, 1055 (1958)
- /72/ Scott, W., Wilson, H.
Org. Mass Spectrom. 1, 519 (1968)
- /73/ Freeman, G.
Radiat. Res. Rev. 1, 1 (1968)
- /74/ Ausloos, P., Lias, S.
J. Chem. Phys. 38, 2207 (1963)
- /75/ Braun, W., Bass, A., Pilling, M.
J. Chem. Phys. 52, 5131 (1970)
- /76/ Rebbert, R., Lias, S., Ausloos, P.
Chem. Phys. Lett. 12, 323 (1971)
- /77/ Bone, L., Firestone, R.
J. Phys. Chem. 69, 3652 (1965)
- /78/ Rebbert, R., Ausloos, P.
J. Res. Natl. Bur. Stand. 77 A, 101 (1975)
- /79/ Bosnali, M., Firestone, R.
Z. Naturforsch. A 26, 1768 (1971)
- /80/ Rebbert, R., Ausloos P.
J. Photochem. 1, 171 (1972/73)
- /81/ Cahill R., Seeler, A., Class, R.
J. Phys. Chem. 71, 4564 (1967)
- /82/ Holland, P., Stone, J.
Can. J. Chem. 52, 221 (1974)

- /83/ Bakale, G., Gillis, H.
J. Phys. Chem. 73, 2178 (1969)
- /84/ Scanlon, M., Hanrahan, R.
Radiat. Phys. Chem. 16 (4), 201 (1980)
- /85/ Yang, K., Manno, P.
J. Amer. Chem. Soc. 81, 3502 (1959)
- /86/ Bünau, G. von
Ber. Bunsenges, Physik Chem. 69, 16 (1965)
- /87/ Wodetzki, C., McCusker, P., Peterson, D.
J. Phys. Chem. 69, 1049 (1965)
- /88/ Niessner, Thesis M.
Radiolytic Processes in Gaseous Mixtures of Ethane and
Perfluoromethane, East Carolina University, 1972
- /89/ Fessenden, R.
J. Phys. Chem. 68, 1508 (1964)
- /90/ Fessenden, R., Schuler, R.
J. Chem. Phys. 33, 935 (1960)
- /91/ Ausloos, P., Rebbert, R., Sieck, L.
J. Chem. Phys. 54, 2612 (1971)
- /92/ Gawlowski, J., Niedzielski, J., Sabkowski, J.
J. Proc. 4th, Tihangy Symp. Rad. Chem.
(Eds P. Hedvig and R. Schiller), Akademiai kiado, Budapest, 1977
- /93/ Bennet, S., Lias, S., Field, F.
J. Phys. Chem. 76, 3919 (1972)
- /94/ Koob, R., Kevan, L.
Trans. Faraday Soc. 64, 422 (1968)
- /95/ Zhitneva, C., Kozhemyakina, L., Psezheckii, S.
Khim. Vys. Energ. 8, 181 (1974)
- /96/ Tanno, K., Shida, S.
Bull. Chem. Soc. Jpn. 42, 2129 (1969)
- /97/ Gupta, A.
University Microfilms Order No. 84-20.330
Thesis (Ph. D) Florida Univ. Gainesville, USA (1983)
- /98/ Sieck, L., Futrell, J.
J. Phys. Chem. 69, 900 (1965)
- /99/ Wei, L., Bone, L.
J. Phys. Chem. 75, 2272 (1971)
- /100/ Koob, R., Kevan, L.
Trans. Faraday Soc. 64, 706 (1968)

- /101/ Shida, S., Fujisaki, N., Hatano, Y.
J. Chem. Phys. 49, 4571 (1968)
- /102/ Miyazaki, T.
J. Phys. Chem. 71, 4282 (1967)
- /103/ Miyazaki, T., Arai, S., Shida, S., Sunohara, S.
Bull. Chem. Soc. Jpn. 37, 1352 (1964)
- /104/ Fujisaki, N., Shida, S., Hatano, Y., Tanno, K.
J. Phys. Chem. 75, 2854 (1971)
- /105/ Dewhurst, H.
J. Phys. Chem. 61, 1466 (1957)
- /106/ Miyazaki, T., Shida, S.
Bull. Chem. Soc. Jpn. 38, 2114 (1965)
- /107/ Lias, S., Ausloos, P.
J. Chem. Phys. 43, 2748 (1965)
- /108/ Lias, S., Rebbert, R., Ausloos, P.
J. Amer. Chem. Soc. 92, 6430 (1970)
- /109/ McCauley, C., Schuler, R.
J. Amer. Chem. Soc. 79, 4008 (1957)
- /110/ Fujisaki, N., Wada, T., Shida, S., Hatano, Y.
J. Phys. Chem. 77, 755 (1973)
- /111/ Hornig, E., Willard, J.
J. Amer. Chem. Soc. 79, 2429 (1957)
- /112/ Hanrahan, R., Willard, J.
J. Amer. Chem. Soc. 79, 2434 (1957)
- /113/ Lefort, M., Bonet-Maury, P., Frillueg, M.
C.R. hebd. Seances Acad. Sci 226, 1904 (1948)
- /114/ Schuler, R., Hamill, W.
J. Amer. Chem. Soc. 74, 6171 (1952)
- /115/ Willand J. in:
Fundamental Processes in Radiation Chemistry,
Interscience, p. 599, New York 1968
- /116/ Belapurkar, A., Iyer, R.
Radiat. Eff. Lett. 43(1), 25 (1979)
- /117/ Donovan, J., Hanrahan, R.
Radiat. Phys. Chem. 3, 491 (1971)
- /118/ Shankar, J., Rama, Rao L., Shastri, L.
Phys. Chem. 73, 52 (1969)