

# ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

65. Jahrgang · Nr. 9 · Seite 225-248 · 7. Mai 1953

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

## Physikalische und chemische Wirkung energiereicher Strahlung

Von Prof. Dr. W. HANLE, Gießen\*)

Physikalisches Institut der Justus-Liebig-Hochschule

Schnelle geladene Teilchen regen an, ionisieren und bringen chemische Veränderungen (Dissoziation und Polymerisation) hervor. Elektromagnetische Strahlung wirkt durch die von ihr erzeugten schnellen Elektronen. In dichten Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern treten Sekundärreaktionen (Stöße 2. Art, Energieleitung, Diffusion und Rekombination) ein. Diese Probleme sind von wachsender Bedeutung für die Meßtechnik der Kernstrahlung, das Verständnis ihrer biologischen Wirkung und die zukünftige industrielle Ausnutzung der Atomenergie.

Die Wechselwirkung energiereicher Strahlung mit Materie gewinnt ständig an Interesse, tritt doch bei allen kernphysikalischen Arbeiten Strahlung energiereicher Teilchen und Quanten auf. Wir unterscheiden Teilchenstrahlung und Wellenstrahlung, genauer, Strahlung aus bewegten Teilchen mit endlicher Ruhmasse (bewegte Atome, Ionen, Kerne, Elektronen, Mesonen, Neutronen, Neutrinos) und Strahlung von elektromagnetischen Wellen, die sich mit Lichtgeschwindigkeit fortpflanzen.

Bild 1 und die Tabelle 1 geben ein Schema der verschiedenen Arten der Wechselwirkung von Teilchen- und

Wellenstrahlung mit Elektronenhülle und Atomkern. Wir betrachten hier nur Wechselwirkung energiereicher Strahlung mit der Elektronenhülle, schließen also einerseits durch Absorption von Licht und UV-Strahlung oder langsamen Elektronen erzeugte (z. B. Photo-chemische) Prozesse aus, andererseits auch eigentliche Kernreaktionen, d. h. Wechselwirkung von Strahlung mit Atomkernen, wobei deren Struktur verändert wird.

Die Anregungs- und Ionisierungsenergie beträgt für die äußeren Elektronen der Atomhülle einige eV, für die inneren Elektronen einige 1000 bis 100000 eV,

für die Kernniveaus einige 10000 bis 1000000 eV. Um Ionisierung, Anregung, chemische Wirkung (Dissoziation) oder biologische Wirkung zu erzielen, ist Zufuhr einer Energie von einigen wenigen eV nötig. Wir wollen als energiereiche Teilchen oder Quanten nur solche bezeichnen, die wenigstens 10000 eV Energie besitzen. Die Teilchen müssen also eine Bewegungsenergie von mindestens 10000 eV haben, bzw. die Quantenenergie der elektromagnetischen Strahlung muß mindestens 10000 eV betragen, das entspricht Wellenlängen von der Größenordnung 1 Å und weniger, also Röntgen- und  $\gamma$ -Strahlung. Die bei Kernprozessen ausgesandte Teilchen- oder Quantenstrahlung besitzt Energien bis zu vielen Millionen eV.

Über die Quantenstrahlung ist zu sagen: die kurzwellige Wellenstrahlung wirkt im wesentlichen nur durch die von ihr erzeugten schnellen Sekundärelektronen. Die Strahlung löst von den Atomen oder Molekülen Elektronen ab. Dieser Prozeß spielt sich bei geringerer Energie des

Strahlungsquants in der Weise ab, daß das Quant seine ganze Energie dem Elektron überträgt (Photoelektronen). Mittelharte Röntgenstrahlung erzeugt außerdem durch unelastische Streuung an der Elektronenhülle der Atome sog. Compton-Elektronen. Mit wachsender Quantenenergie tritt die Zahl der Photoelektronen gegenüber der der Compton-Elektronen zurück. Bei sehr hoher Quantenenergie tritt ein weiterer Prozeß auf, die Paarbildung; hier wird das Quant in ein Elektron und ein Positron materialisiert.

Die Intensität der Röntgen- bzw.  $\gamma$ -Strahlung nimmt in der Schichtdicke  $d$  auf  $I = I_0 e^{-\mu d}$  ab. Der Schwächungskoeffizient  $\mu$  setzt sich aus den Koeffizienten der Schwächung

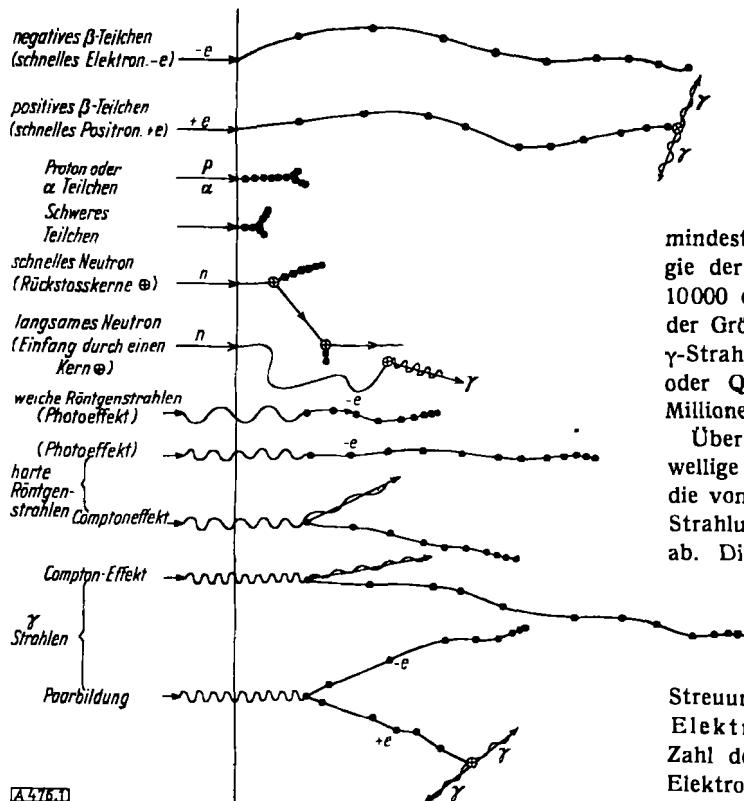


Bild 1

Schematische Darstellung der Wirkung schneller Teilchen und harter Quanten beim Durchgang durch Materie. • bedeutet Anregung und Ionisierung längs der Bahnen geladener Teilchen

\*) Bericht aus einem Seminar im Sommersemester 1952 des Physikalischen Instituts der Justus-Liebig-Hochschule, Gießen.

von	Streuung	mit Elektronenhülle		mit Atomkern		
		ohne Struktur- veränderung	mit Strukturveränderung	ohne veränderung	mit Strukturveränderung	gesamter Energie- verbrauch
			verbrauch		verbrauch	
Röntgen- bzw. $\gamma$ -Strahlung	Streuung	Comptoneffekt	Photoeffekt	Streuung	—	Kernanregung Kernphotoeffekt Paarbildung
Elektronen	Streuung	Anregung Ionisierung Dissoziation	—	Bremsstrahlung	(Kernanregung)	schwache Kernumwandlung
Positronen	Streuung	Anregung Ionisierung Dissoziation	Zerstrahlung	Bremsstrahlung	—	—
Protonen	—	Anregung Ionisierung Dissoziation Umladung	—	Streuung mit Impulsübertragung (schwach)	Kernanregung Kernumwandlung	Kernumwandlung
schweren geladenen Teilchen	—	Anregung Ionisierung Dissoziation Umladung	—	Streuung mit Impulsübertragung (stark)	Kernanregung Kernumwandlung	Kernumwandlung
Neutronen	—	—	—	Streuung mit Impulsübertragung (stark)	Kernanregung Kernumwandlung	Kernumwandlung

Tabelle 1  
Wechselwirkungen

durch Photoeffekt, Compton-Effekt und Paarbildung zusammen. Bild 2 zeigt, wie die Schwächungskoeffizienten in Blei von der Quantenenergie bzw. Wellenlänge

seits durch Ionenstoß. Langsame Neutronen erzeugen  $\gamma$ -Strahlen durch  $(n, \gamma)$ -Prozesse z. B. in Wasserstoff und Lithium oder  $\alpha$ -Teilchen durch  $(n, \alpha)$ -Prozesse z. B. in Beryllium<sup>2)</sup>.

Bewegte Teilchen haben nicht nur Korpuskeleigenschaften, sondern auch Welleneigenschaften. Ist die ihnen zuzuordnende *de Broglie*-Wellenlänge  $\lambda = \frac{h}{mv}$  ( $h = \text{Planck'sches Wirkungsquantum}$ ,  $m = \text{Masse}$ ,  $v = \text{Geschwindigkeit}$ ) von der Dimension der Atome bzw. Kerne, dann werden die Teilchen beim Zusammenstoß mit den Atomen bzw. Kernen gebogen. Man darf also den Zusammenstoß nur dann korpuskular nach der klassischen Mechanik betrachten, wenn die *de Broglie*-Wellenlänge genügend klein ist. Andernfalls muß der Stoß wellenmechanisch behandelt werden. Aus der Größe der *de Broglie*-Wellenlänge entnimmt man, daß im wesentlichen die Wechselwirkung der Elektronen mit der Hülle wellenmechanisch berechnet werden muß, während die Wechselwirkung der Ionen mit der Hülle klassisch behandelt werden kann.

### Anregung und Ionisierung

Für die Wahrscheinlichkeit eines unelastischen Stoßes mit Atomen bestehen zwischen Elektronen und schweren Teilchen starke quantitative Unterschiede. Elastische Stoße mit mehreren eVolt Energieübertragung finden nur beim Stoß schwerer Teilchen statt. Für die Häufigkeit eines unelastischen Stoßes, bei welchem Anregungs- oder Ionisierungsenergie übertragen wird, kommt es hauptsächlich auf die Geschwindigkeit (nicht die Energie) der stoßenden Teilchen an, d. h. schwere Teilchen von mehreren 100000 eVolt Bewegungsenergie sind etwa so wirksam wie Elektronen von 10 eVolt Bewegungsenergie, welche die gleiche Geschwindigkeit haben<sup>3)</sup>.

Unelastische Stoße von Elektronen führen zu Anregung oder Ionisierung. Solche Stoße sind nur mög-

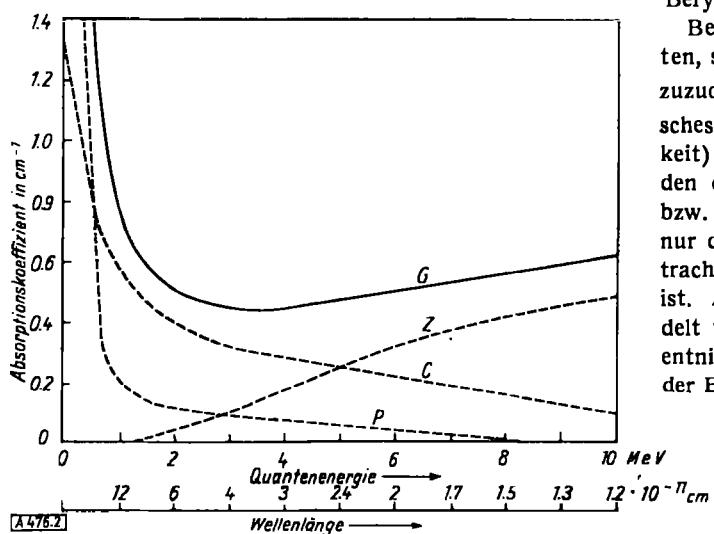


Bild 2

Absorptionskoeffizienten für  $\gamma$ -Strahlung verschiedener Quantenenergie bzw. Wellenlänge (G GesamtabSORption; P Absorption durch Photoeffekt; C Absorption durch Compton-Effekt; Z Absorption durch Paarbildung)

der Strahlung abhängen<sup>1)</sup>. Ein  $\gamma$ -Quant von 1 MeVolt Quantenenergie erzeugt beim Durchgang durch Materie über die von ihm ausgelösten Elektronen etwa 30000 Ionenpaare und größtenteils ebensoviel Lichtquanten. Der Energieaufwand pro Ionenpaar beträgt für die meisten Moleküle etwa 30 eVolt.

Neutronen können, da sie keine elektrische Ladung haben, primär nicht mit den Elektronenhüllen der Materie in Wechselwirkung treten. Schnelle Neutronen erzielen den Atomkernen bei direktem Stoß Bewegungsenergie; die so beschleunigten Atomkerne wirken nun ihrer-

<sup>1)</sup> Landolt-Bornstein: Zahlenwerte und Funktionen I. 5, S. 251ff. [1952].

<sup>2)</sup> Siehe etwa W. Riezler: Einführung in die Kernphysik. 4. Aufl. Berlin [1950]; W. Hanle: Künstliche Radioaktivität. 2. Aufl. Stuttgart [1952].

<sup>3)</sup> H. S. W. Massey u. E. H. S. Burhop: Electronic and Ionic Impact Phenomena. Oxford. At the Clarendon-Press [1952].

lich, wenn das stoßende Teilchen mindestens eine Bewegungsenergie von der Größe der Anregungsspannung bzw. Ionisierungsspannung hat. Die Anregungs- und Ionisierungswahrscheinlichkeit steigt von dieser Grenze

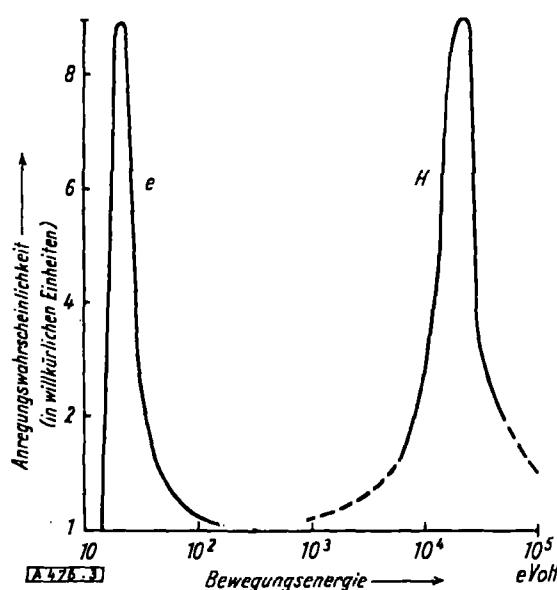


Bild 3  
Anregungsfunktion der Argonlinie 4259 Å bei Anregung durch Elektronen und H-Ionen<sup>4)</sup>

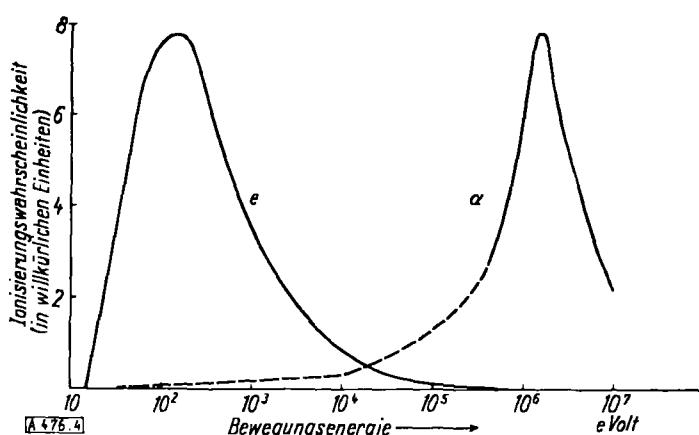


Bild 4  
Ionisierungsfunktion von Luft bei Ionisierung durch Elektronen und  $\alpha$ -Teilchen<sup>5)</sup>

mit wachsender Spannung an, erreicht ein Maximum und fällt wieder ab (Bild 3 und 4). Man bezeichnet diese Abhängigkeit als Anregungs- bzw. Ionisierungsfunktion<sup>6)</sup>.

Es gibt zwei Typen von Anregungsfunktionen, die in der Eigenart des Anregungsprozesses begründet sind. Ändert sich die Spinzrichtung, (Übergang von einem Singulett- zu einem Triplet-Zustand), so muß bei der Anregung der Spin des stoßenden Elektrons und eines Atomelektrons ausgetauscht werden. Dies ist nur möglich, wenn das stoßende Elektron eine kleine Geschwindigkeit besitzt. Daher haben solche Anregungsfunktionen ein scharfes Maximum, während die Anregungsfunktionen für optische erlaubte Übergänge zwischen gleichen Multiplettsystemen ein wesentlich flacheres Maximum haben.

Für die Ionisierung gelten ähnliche Betrachtungen<sup>3)</sup>. Das Maximum der Ionisierungsfunktion liegt für die Abtrennung der äußeren Elektronen bei rund 100 eV, für innere Elektronen bei höheren Spannungen. Die Ionisierungswahrscheinlichkeit im Maximum ist größer als die

<sup>4)</sup> O. Fischer, Z. Physik 86, 650 [1933]; W. Hanle u. R. Junkemann, Z. techn. Physik 18, 570 [1937].

<sup>5)</sup> Landolt-Börnstein: Zahlenwerte u. Funktionen S. 383-384 [1952].

<sup>6)</sup> W. Hanle: Anregung der Spektren. Hand- und Jahrbuch d. chem. Physik 9, III, S. 1 [1936]. W. de Groot u. F. M. Penning: Anregung von Quantensprüngen durch Stoß. Handb. d. Physik Bd. 23, 1. Teil, S. 23 [1933].

Anregungswahrscheinlichkeit einer einzigen Linie. Für sehr hohe Bewegungsenergie der Elektronen wird ihre Geschwindigkeit nahezu konstant (gleich der Lichtgeschwindigkeit). Dann wächst die Ionisierungswahrscheinlichkeit wieder schwach an. Dies dürfte auch für die Anregungsfunktion gelten. Die Ionisierungswahrscheinlichkeit für innere Schalen ist viel kleiner als für äußere. Nach der Ablösung eines inneren Elektrons findet ein Übergang eines äußeren Atomhüllenelektrons in die freie Stelle statt, wobei gleichzeitig ein Röntgenquant ausgesandt wird. Die Anregungsfunktion dieses Röntgenquants ist gleich der Ionisierungsfunktion der betreffenden Schale. Bild 5 zeigt, wie diese von der Bewegungsenergie der Elektronen abhängt.

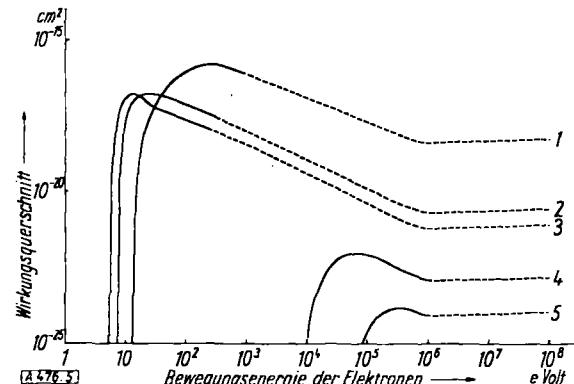


Bild 5  
Anregung und Ionisierung von Quecksilberdampf durch Elektronen. Aufgetragen sind die Wirkungsquerschnitte (Bereich, innerhalb dessen ein Elektron auftreffen muß, damit Ionisierung bzw. Anregung erfolgt.) 1) für Gesamtionisierung. — 2) für Anregung der Singulett-Linie 5789 Å. — 3) für Anregung der Triplet-Linie 4047 Å. — 4) für Ionisierung der L-Schale. — 5) für Ionisierung der K-Schale

Endlich besteht die Möglichkeit, daß das Elektron beim Vorbeifliegen in der Nähe eines Atomkernes seine Bewegungsenergie ändert. Die Differenz wird als Röntgenquant ausgestrahlt. Diese „Bremsstrahlung“ macht normalerweise einen erheblichen Teil der Gesamtintensität der Röntgenstrahlung aus. Bild 6 gibt eine Anschauung von den Energieverlusten von Elektronen verschiedener Bewegungsenergie beim Durchgang durch Materie<sup>7)</sup>.

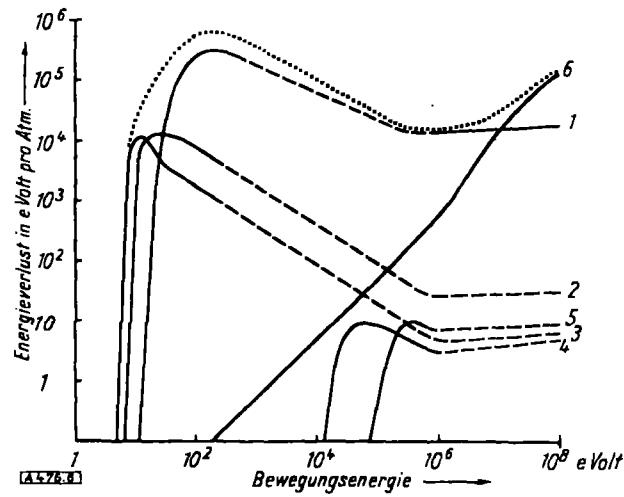


Bild 6  
Energieverlust von Elektronen in Quecksilberdampf. 1) durch Ionisierung aller Schalen. — 2) durch Anregung der Linie 5789 Å. — 3) durch Anregung der Linie 4047 Å. — 4) durch Ionisierung der L-Schale. — 5) durch Ionisierung der K-Schale. — 6) durch Erzeugung von Bremsstrahlung. Punktlierte Linie: Gesamtverlust.

<sup>7)</sup> N. F. Mott u. H. S. W. Massey: The Theory of atomic Collisions, Oxford. Clarendon Press [1949]. W. Heitler: The Quantum Theory of Radiation. Oxford University Press [1949]. A. Bohr, Kgl. Danske Videnskabernes Selskab. Mathematisk-Fysiske Meddelelser, 24, Nr. 19.

Viel komplizierter ist die Anregung und Ionisierung durch Stoß von Atomen und Ionen<sup>2, 8</sup>). Schnelle Atome geben beim Durchgang durch Materie einen Teil ihrer Elektronen ab, und zwar verlieren sie diejenigen Elektronen, deren Umlaufgeschwindigkeit kleiner ist als die Translationsgeschwindigkeit. Nach einer einfachen Überlegung ist zunächst ein Stoß solcher Ionen nur dann unelastisch (unter Anregung oder Ionisierung), wenn die Geschwindigkeit des stoßenden Teilchens von der Größenordnung der Umlaufgeschwindigkeit der Hüllelektronen ist. Dies ist bei leichten Ionen (z. B. Protonen) bei etwa 10000 eV der Fall, bei schweren (z. B. Spaltbruchstücken) erst bei einigen 100000 eV. Ist dagegen die Geschwindigkeit des stoßenden Teilchens kleiner als die Umlaufgeschwindigkeit der Elektronen, so kann sich beim Stoß vorübergehend eine Zwischenmolekel aus den beiden Stoßpartnern bilden und dann beim Auseinandergehen der eine der Stoßpartner sich in einem angeregten oder ionisierten Zustand befinden. Tatsächlich setzt die Anregung und Ionisierung schon bei Bewegungsenergien wenig oberhalb der Anregungsspannung ein, allerdings nur ganz schwach, und wird erst bei sehr hohen Bewegungsenergien ebenso stark wie bei Elektronen wenig oberhalb der Anregungsspannung<sup>9</sup>).

Stoßen angeregte Atome oder Moleküle mit anderen nicht angeregten zusammen, so können letztere selbst angeregt werden, falls ihre Anregungsspannung kleiner ist, oder es findet Dissoziation, Ionisation oder Molekelnbildung statt. Solche Stöße 2. Art spielen eine große Rolle als Sekundäreffekte.

### Komplexe Erscheinungen

Im allgemeinen hat man es beim Durchgang energiereicher Teilchen (Elektronen, Protonen,  $\alpha$ -Teilchen oder schwerer Teilchen) durch Materie mit einer Überlagerung der verschiedenen Elementarprozesse zu tun. Die Teilchen erleiden zahlreiche elastische und unelastische Stöße hintereinander.

Treten geladene Teilchen hoher Energie in Materie ein, so werden sie durch Stöße allmählich gebremst. Da die Anregungs- und Ionisierungsfunktion schwerer Teilchen bei viel höheren Spannungen abfällt als diejenige von Elektronen, erleiden schnelle schwere Teilchen viel höhere Energieverluste, werden also viel schneller gebremst als Elektronen. Ihre Bahn ist bei gleicher Anfangsenergie viel kürzer. Ein Strahl von Elektronen kann teilweise zurückgestreut werden. Schwere Teilchen wie Protonen oder  $\alpha$ -Teilchen sind wesentlich steifer. Sie werden nur bei den — seltenen — Stößen mit Atomkernen von ihrer Bahn abgelenkt. Nach völliger Abbremsung bleiben die Teilchen stecken (Reichweite). Anfangsenergie, Reichweite und Zahl der pro Wegeinheit gebildeten Ionenpaare hängen miteinander zusammen<sup>10</sup>).

Die Einwirkung energiereicher Strahlung auf Flüssigkeiten und Festkörper ist nicht so leicht zu übersehen wie diejenige auf Gase. Zudem verhalten sich die verschiedenen Arten von Festkörpern ganz unterschiedlich. In vielen Flüssigkeiten und Festkörpern kann man Leuchterscheinungen beobachten, in isolierenden Festkörpern Ionisierung und in vielen Flüssigkeiten und Festkörpern chemische Veränderungen.

Reine Flüssigkeiten werden durch energiereiche Strahlung zu einem schwachen Leuchten angeregt, das sehr häufig doch von irgendwelchen Verunreinigungen stammt.

<sup>8</sup>) W. Maurer, Physik. Z. 40, 161 [1939].

<sup>9</sup>) N. Bohr, Det. Kgl. Danske. Videnskabernes Selskab. 18, 8, S. 1 [1948].

<sup>10</sup>) W. Bothe: Durchgang von Elektronen durch Materie. Hdb. d. Physik. Bd. 22, Teil 2, S. 1 [1933]. H. Geiger: Durchgang von Elektronen durch Materie. Hdb. d. Physik., Bd. 22, Teil 2, S. 155 [1933]. W. Paul u. G. Schubert, Naturwiss. 37, 156 [1950].

So leuchtet z. B. reines Benzol nur sehr schwach im Ultravioletten. Setzt man ihm jedoch Spuren von Anthracen zu, so leuchtet die Lösung bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlung,  $\gamma$ -Strahlung oder Elektronen oder schweren Teilchen intensiv blau. Die durch die Flüssigkeit gehenden Teilchen übertragen den Benzolmolekülen Energie, welche diese jedoch nicht selbst ausstrahlen, sondern über viele 100 Benzol-Molekülen hinweg den Anthracen-Molekülen weitergeben, die dann mit dem ihnen eigenen Licht leuchten. Ähnliches gilt für zahlreiche andere Lösungen organischer Stoffe. Allerdings finden bei Energieübertragungen noch auslöschende Prozesse statt, teils im Inneren der Moleküle, teils durch Stöße benachbarter Moleküle. Die Lösung eines Stoffes kann also die Lumineszenz erhöhen, aber auch schwächen<sup>12</sup>).

Im festen Zustand können reine organische Stoffe gut lumineszieren. Z. B. sendet festes Anthracen unter der Einwirkung energiereicher Strahlung ein sehr intensives blaues Leuchten aus. Allerdings leuchtet selbst sog. reines Anthracen nicht blau, sondern grün. Es enthält Spuren von Naphthacen. Die vom Anthracen aufgenommene Energie wird dem Naphthacen zugeführt und von diesem ausgestrahlt. Nur extrem reines Anthracen luminesziert blau<sup>13</sup>).

Lumineszenzfähige anorganische Stoffe sind vor allem die sog. Kristallphosphore. Z. B. Zinksulfid, das mit Spuren von Silber oder Kupfer aktiviert ist. Auch hier findet bei Anregung mit energiereicher Strahlung eine Energiefortleitung der aufgenommenen Energie zu den Lumineszenzzentren statt. Gleichzeitig tritt elektrische Leitfähigkeit auf<sup>14</sup>). In Alkalihalogeniden können Farbzentren gebildet werden<sup>15</sup>).

Sowohl die Ionisierung als auch die Lumineszenzerregung kann zum Nachweis der energiereichen Strahlung dienen. Ionisationskammern und Zählrohre nutzen die Ionisierung<sup>2, 16</sup>, Scintillationszähler die Lumineszenz aus<sup>17</sup>). Als Lumineszenzstoff dienen Festkörper, Kristallphosphore wie Silber-aktiviertes Zinksulfid, Alkalihalogenide wie mit Thallium aktiviertes Natriumjodid, Wolframat oder organische Stoffe wie Anthracen oder organische Lösungen (etwa Anthracen in Benzol oder in Polystyrol).

Neben der Anregung zur Lichtemission und Ionisierung, wodurch die Struktur des Körpers nicht geändert wird, kann auch eine irreversible Schädigung der Materie durch die energiereiche Strahlung eintreten<sup>18</sup>). Z. B. sinkt die Leuchtfähigkeit eines Zinksulfidphosphors bei Anregung durch  $\alpha$ -Teilchen oder andere schwere Teilchen. Die Leuchtfähigkeit der organischen Stoffe wird nicht nur durch schwere Teilchen, sondern auch durch schnelle Elektronen verändert<sup>19</sup>). In photographischen Platten werden unter der Einwirkung geladener schneller Teilchen Keime gebildet, die weiterentwickelt werden können. Auf dieser Erscheinung beruht die Nachweismöglichkeit geladener Teilchen in den „Kernspurenplatten“. Auf den sehr verwickelten Elementarprozeß der Photographie kann hier nicht eingegangen werden<sup>1, 20</sup>).

Besonders starke Schädigungen treten bei Kernreaktoren mit ihrer intensiven Neutronenstrahlung auf<sup>21</sup>).

<sup>12</sup>) H. Kallmann u. M. Furst., Physic. Rev. 85, 817 [1952].

<sup>13</sup>) E. J. Bowen, Nature [London] 153, 653 [1944]. T. Förster, Fluoreszenz organischer Verbindungen. Göttingen [1951].

<sup>14</sup>) N. Riehl: Physik u. techn. Anwendung der Lumineszenz. Berlin [1941]. F. Bandow, Lumineszenz. Wiss. Verlagsges. Stuttgart [1950]. E. Mollwo, Ann. Physik. 3, 230 [1948].

<sup>15</sup>) F. Stöckmann, Naturwiss. 39, 226 [1952].

<sup>16</sup>) B. Rossi u. H. H. Staub: Ionization Chambers and Counters. New York, Toronto, London. McGraw-Hill Book Company, Inc. [1949].

<sup>17</sup>) W. Hanle, Naturwiss. 38, 176 [1951].

<sup>18</sup>) J. C. Slater: The Effects of Radiations on Materials. J. appl. Physics 22, 237 [1951].

<sup>19</sup>) W. Hanle u. K. H. Rau, Z. Physik 133, 297 [1952].

<sup>20</sup>) H. Pick, Naturwiss. 38, 323 [1951]. I. Egger, Physik. Blätter 6, 56 [1950]. E. Schopper, ebenda 6, 112 [1950].

<sup>21</sup>) Nucleonics 10, Nr. 7, S. 19 und Nr. 9, S. 11 [1952].

## Chemische Vorgänge

Es gibt zahlreiche chemische Vorgänge, die durch energiereiche Strahlung eingeleitet werden. Über diese Strahlungsschemie sind in den USA in den letzten Jahren eine große Zahl von Arbeiten erschienen<sup>22)</sup>. Energieriche Teilchen und Quanten rufen im allgemeinen sehr komplizierte chemische Änderungen wegen der Vielzahl der gleichzeitig möglichen Einwirkungen und Energieübertragungen hervor. Während in der Photochemie durch Lichtabsorption in der Regel nur eine bestimmte Elektronenbindung gelockert wird, können beim Durchgang energiereicher Teilchen und Quanten durch Materie eine große Zahl verschiedener Vorgänge gleichzeitig eingeleitet werden<sup>23)</sup>.

Chemische Vorgänge können auch eine Folge von Kernumwandlung sein. Die Kerne erhalten bei der Aussendung von Teilchen oder Quanten einen Rückstoß. Daher wird z. B. bei der Bestrahlung von Äthyljodid mit Neutronen das dabei durch Einfang eines Neutrons entstehende radioaktive Jod durch  $\gamma$ -Rückstoß aus dem Molekельverband gelöst und kann infolge seiner hohen Bewegungsenergie mit benachbarten Molekülen reagieren und andere Verbindungen mit radioaktivem Jod bilden. Vermutlich lassen sich in Stickstoff-Verbindungen durch die bei der Reaktion von Neutronen mit Stickstoff entstehenden schnellen Kohlenstoffatome neue bislang unbekannte Moleküle aufbauen. Diese „Hot Chemistry“ kann noch eine große Bedeutung erlangen<sup>23a)</sup>.

Beim Durchgang energiereicher Strahlung durch Materie kann Dissoziation und Abspaltung von Radikalen oder Polymerisation eintreten<sup>24)</sup>. Solche Veränderungen können durch langsame und schnelle Elektronen,  $\gamma$ -Strahlen, langsame und schnelle schwere Teilchen (Mesonen, Ionen, Atome) hervorgerufen werden. Die Wirkung der verschiedenen Strahlen kann recht unterschiedlich sein. Auch können die Reaktionen im Gaszustand (Dampfzustand), im flüssigen und festen Zustand recht verschieden sein. Im kondensierten Zustand ist die Abführung von Energie sehr viel besser möglich als im dampfförmigen Zustand<sup>25)</sup>.

Zur Untersuchung der gebildeten Reaktionsprodukte wird je nach Umständen die eine oder andere Methode benutzt. Bei genügend großer Ausbeute lassen sich die Reaktionsprodukte chemisch nachweisen, in Flüssigkeiten mitunter auch einfach durch den Gasdruck, falls das Reaktionsprodukt gasförmig ist. Ist es elektrisch geladen, so können die gebildeten Ionen sehr empfindlich im Massenspektrometer gemessen werden; ist es gleichzeitig angeregt, so kann es eventuell durch das von ihm ausgesandte Spektrum nachgewiesen werden.

Wir müssen primäre und sekundäre Vorgänge unterscheiden. Primäre Dissoziation ist im allgemeinen nicht möglich, sondern nur in Verbindung mit Ionisation, als Folge von Ionisation oder als Folge von Anregung. Dabei werden häufig freie Radikale gebildet, welche dann weiter mit Molekülen reagieren<sup>26)</sup>.

Beim Durchgang von Elektronen durch Gase erhält man verschiedene ionisierte Bruchstücke, die erst von ganz bestimmten Spannungen ab (*appearance potential*) erzeugt werden, z. B. beim Durchgang durch Methan

<sup>22)</sup> S. C. Lind, J. Physic. Colloid Chem. 52, 437 [1948]. J. O. Hirschfelder, ebenda 52, 447 [1948]. G. Glockler, ebenda 52, 451 [1948]. J. A. Hippel, ebenda 52, 456 [1948]. M. Burton, J. Physic. Chem. 56, 545 [1952].

<sup>23)</sup> R. Steacie, J. Physic. Colloid Chem. 52, 441 [1948].

<sup>23a)</sup> W. F. Libby, Scient. Amer. 1950, März, S. 44.

<sup>24)</sup> A. Chapiro, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 228, 1490, 229, 827. Annette Prevot, ebenda 230, 288.

<sup>25)</sup> J. L. Magie, J. Physic. Colloid Chem. 56, 555 [1952].

<sup>26)</sup> J. P. Marion u. M. Burton, ebenda 56, 560 [1952].

$\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CH}^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{H}_2^+$ , und  $\text{H}^+$  ab 13,1; 14,4; 15,7; 23,2; 26,7; 23,5; 27,9; bzw. 29,4 eV<sup>27)</sup>.

Die Zerstörung von aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol, Toluol und Cyclohexan durch schnelle Elektronen wurde eingehend untersucht. Besonders interessant ist die Zersetzung von Mischungen solcher Verbindungen. Der primäre chemische Prozeß hängt charakteristisch von der Komponente des niedrigeren Ionisationspotentials ab. Für die Anregung gelten ähnliche Überlegungen<sup>28)</sup>.

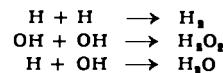
Negative Ionen werden im allgemeinen nicht primär gebildet, sondern durch Anlagerung von Elektronen besonders in elektronegativen Gasen wie Sauerstoff oder durch Übertragung negativer Ladungen besonders in wässrigen Systemen. Sekundäre chemische Wirkungen sind möglich über Ionen, über angeregte Moleküle und über metastabile Moleküle oder freie Radikale.

Besonders wichtig ist die Zersetzung von Wasser und wässrigen Lösungen wegen ihrer biologischen Bedeutung.

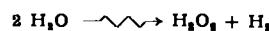
Die Reaktionen verlaufen etwas verschieden bei verschiedener Art von Bestrahlung. Durch  $\alpha$ -Teilchen und Rückstoßprotonen schneller Neutronen erhält man eine große Konzentration von Zersetzungspunkten. Es kommt als Folge davon zur Bildung von  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Durch schnelle Elektronen erhält man eine geringere Konzentration und als Folge davon viele Reaktionen mit gelösten Stoffen. Im einzelnen findet bei der Bestrahlung von Wasser und wässrigen Lösungen primär folgende chemische Reaktion statt<sup>29)</sup>:



Im Bereich hoher Ionisationsdichte spielen sich weiter die Reaktionen

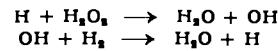


ab. Dies kann in Verbindung mit den oben dargestellten Reaktionen geschrieben werden:

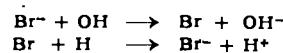


Im Bereich niederer Ionisationsdichte diffundieren die meisten Radikale weg und können mit gelösten Stoffen reagieren.

Im reinen Wasser spielen sich folgende rückläufige Reaktionen ab:



Dadurch werden die Zersetzungspunkte entfernt und es kommt zu einem Gleichgewicht. Viele gelöste Stoffe verhindern die rückläufige Reaktion durch Rekombination von Radikalen z. B.:



## Ausblick

Wie gezeigt, sind die Erscheinungen der Anregung und Ionisierung durch schnelle Teilchen und kurzwellige Strahlung in Gasen experimentell und theoretisch schon weitgehend geklärt. Hingegen stehen bei der Lumineszenz und Erregung von Leitfähigkeit in kondensierten Systemen

<sup>27)</sup> G. C. Elton: The Mass-Spectrometric Detection of Free Radicals. Ebenda 52, 436 [1948].

<sup>28)</sup> C. Rosenblum, J. Physic. Colloid Chem. 52, 474 [1948]. A. Breger, ebenda 52, 551 [1948]. E. Willard, ebenda 52, 585 [1948].

<sup>29)</sup> A. O. Allen, C. J. Hochnadel, J. A. Chormley u. T. W. Davis, ebenda 56, 575 [1952]. E. J. Hart, ebenda 56, 594 [1952]. C. J. Hochnadel, ebenda 56, 587 [1952].

noch manche Fragen offen. Anorganische Festkörper, organische Festkörper und Flüssigkeiten verhalten sich hinsichtlich der Wechselwirkung der Bausteine ganz verschieden. Vielfältiger und schwieriger zu untersuchen und zu überblicken als Lumineszenz und Ionisierung sind die chemischen Veränderungen durch energiereiche Strahlung.

Das angeschnittene Gebiet wird stark bearbeitet. Wenn mitunter vom Beginn des Atomzeitalters gesprochen wird, so ist damit gemeint, daß wir mit einer starken Ausweitung der Atomphysik, genauer der Kernphysik rechnen. In USA und anderen Ländern werden gewaltige Investitionen für eine zukünftige Ausnutzung der Atomenergie

gemacht. Dabei treten zahlreiche Probleme der Wechselwirkung von Strahlung aller Art mit Materie auf. Die ganzen Meßmethoden der Kernstrahlung beruhen ja letzten Endes auf Ionisierung, Lumineszenz oder chemischer Veränderung. Die biologischen Wirkungen — beabsichtigte Strahlenbeeinflussungen und Strahlenschädigungen — sind ohne die physikalischen und chemischen Wirkungen nicht zu verstehen. Industrielle Anlagen, mit intensiver Kernstrahlung, wie Kernreaktoren, erfordern eine möglichst genaue Kenntnis des Verhaltens der verschiedenen Materialien gegenüber Kernstrahlung.

Eingeg. am 22. November 1952 [A 476]

## Die Verwendung von Randlochkarten für die Dokumentation organischer Verbindungen

Von Dr. W. GRUBER, Burghausen/Oberbayern

Die Registrierung organischer Verbindungen mit Hilfe von Hollerithkarten ist wegen der komplizierten und teuren Apparaturen nur für ganz große Unternehmungen wirtschaftlich. Die Randlochkarten, die sich bereits bei der Dokumentation von UR-Spektren bewährt haben, erfordern dagegen nur einen unbedeutenden apparativen Aufwand. Die Arbeitsweise mit den Randlochkarten und die so erzielbaren Ergebnisse werden dargelegt.

In der Arbeit „Die Genfer Nomenklatur in Chiffren.“<sup>1)</sup> wurde unter den Vorteilen, die dieses Chiffre-System gegenüber den bisherigen Namen hat, die Übertragbarkeit auf Lochkarten und damit die mechanische Sortierbarkeit genannt. Da sich bisher nur wenige Chemiker mit diesen Problemen beschäftigten, soll gezeigt werden, welche großen Vorteile die mechanische Sortierung bringt und wie diese vorgenommen werden kann.

Es gibt zwei Systeme, die sich dadurch grundsätzlich unterscheiden, daß in einem Fall in ungelochte Karten Löcher gestanzt (Hollerith, I. B. M.), im anderen vorhandene Löcher vergrößert bzw. bis zum Rand ausgeschnitten werden (Randlochkarten), damit die gewünschte Karte herausfallen kann (Bild 1 und 2)<sup>2)</sup>. Beide Systeme haben ihre Vorteile.

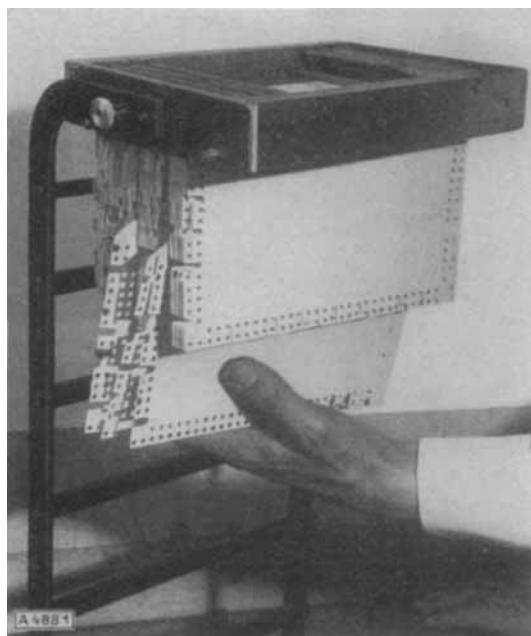


Bild 1

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 61, 429 [1949] sowie die Monographie Nr. 58 zu dieser Zeitschrift: „Die Genfer Nomenklatur in Chiffren“. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1950.

<sup>2)</sup> Rustonscher Sortierapparat. Nachr. Dokument. 3, H. 1 [1952].

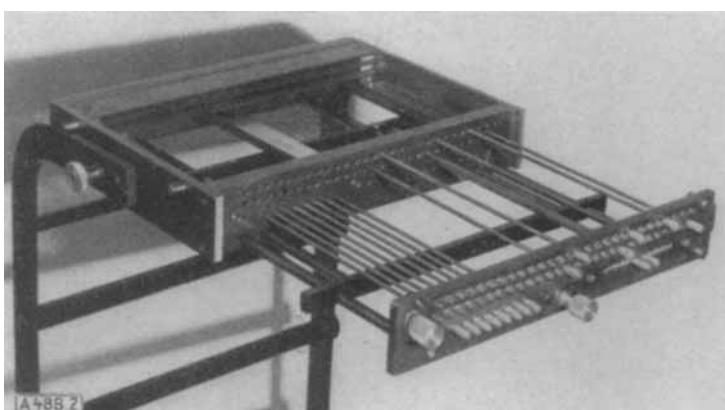


Bild 2

Beim Hollerith-System werden nach einer Vorlage die gewünschten Karten vollautomatisch aussortiert und es kann u. U. der Inhalt gleich im Klartext zusammengestellt werden. Bei der Randlochkarte wird von Hand sortiert, indem man Nadeln durch diejenigen Löcher steckt, welche die gewünschten Fragen charakterisieren; dann wird der Apparat mit dem Kartenpack umgedreht, worauf die an diesen Stellen bis zum Rand geschlitzten Karten herausfallen.

Für die Hochschulen und kleineren Werke, zumindest in Deutschland, werden die Kosten für Hollerithmaschinen (Leihgebühr) zu hoch sein. Deshalb wurde untersucht, ob die Randlochkarte, die im Gmelin-Institut für die Sortierung anorganischer Verbindungen bereits verwendet wird, auch bei der Sortierung organischer Verbindungen befriedigende Ergebnisse erwarten läßt. Ein großer Vorteil dieser Karten ist der große freie Innenraum. Die Löcher sind, wie der Name schon andeutet, am Rande. Strukturangaben, physikalische Daten, Literaturstellen, Reaktionen usw. können auf die Karte selbst gedruckt werden, auf eine eigene Literaturkarte kann u. U. verzichtet werden.

Mit einem Chiffresystem, wie dem oben genannten, bei welchem die Struktur der Verbindungen klar herausge-