

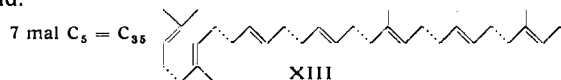
Kükentest nach *Dam* ausgewertet. Für jede Verbindung wurden ca. 15 Tiere verwendet. In beiden Serien wurde die äquimolare Menge Vitamin K_1 als Standard mitgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 in Form der mittleren Gerinungszeit zusammengestellt.

In beiden Versuchsserien wurde gefunden, daß die [DB²]-mono-cis-Verbindungen (cis-Doppelbindung in der Nähe des Naphthochinon-Ringsystems) eine signifikant geringere Wirkung besitzen als die all-trans-Formen. Dagegen entfalten die [DB³]- bzw. [DB⁵]-mono-cis-Verbindungen (cis-Doppelbindung weiter vom Naphthochinon-Ringsystem entfernt) praktisch die gleiche Wirksamkeit wie die entsprechenden all-trans-Formen und wie die äquimolare Menge des Standardpräparates Vitamin K_1 .

VIII. Besprechung der Ergebnisse

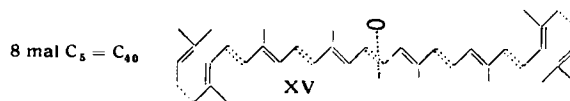
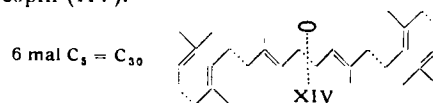
Das synthetisch sehr leicht zugängliche Vitamin K_1 eignet sich am besten für die Herstellung pharmazeutischer Gebrauchsformen und als Standardpräparat. Das von *Doisy* beschriebene, bei 54 °C schmelzende Vitamin K_2 besitzt nicht die Formel $C_{41}H_{56}O_2$, sondern die Formel $C_{46}H_{64}O_2$ und weist somit eine Seitenkette von 7 Isopren-Resten, d. h. 7 mal 5 = 35 C-Atomen auf. Bakterien produzieren neben der von *Doisy* beschriebenen Verbindung ein Isoprenologes von Vitamin K_2 vom Fp 50 °C der Formel $C_{41}H_{56}O_2$ mit einer Seitenkette aus 6 Isopren-Resten bzw. 30 C-Atomen. Einem Nomenklaturvorschlag von *Dam* folgend, dem auch *Doisy* zustimmte, sollen die beiden Verbindungen als Vitamin $K_{2(35)}$ und Vitamin $K_{2(30)}$ bezeichnet werden.

Neuartig für die gegenwärtigen Kenntnisse der Terpen-Chemie ist der Aufbau der Vitamin $K_{2(35)}$ -Seitenkette (XIII) aus einer ungeraden Zahl von 7 Isopren-Resten, die alle miteinander Schwanz zu Kopf (*tail to head*) verbunden sind.



Die bekannten höheren Terpen-Verbindungen bestanden nämlich alle aus einer geraden Zahl von 6 oder 8 Isopren-Resten, wobei die äußeren Isopren-Reste vorzugsweise

Schwanz zu Kopf (*tail to head*) und die mittleren Reste Schwanz zu Schwanz (*tail to tail*) verknüpft sind. Beispiele der großen Gruppen der Triterpene und Carotinoide sind die zentrosymmetrischen Kohlenwasserstoffe Squalen (XIV) und Lycopin (XV).



Der Nachweis der all-trans-Konfiguration der Vitamine $K_{2(35)}$ und $K_{2(30)}$ steht in gutem Einklang mit der all-trans-Konfiguration des Squalens und dem Umstand, daß die meisten Carotinoide in der lebenden Zelle als all-trans-Formen vorliegen.

Die biologische Prüfung ergab, daß die Wirksamkeit in der Vitamin- K_2 -Reihe weniger von der Länge der Seitenkette abhängt als in der K_1 -Reihe, und daß cis-Doppelbindungen in der Nähe des Naphthochinon-Ringsystems die Aktivität verringern. Um in der K_2 -Reihe optimal wirksame Präparate zu gewinnen, ist deshalb beim Aufbau der Seitenketten auf trans-Konfiguration aller Doppelbindungen zu achten. Es ist bemerkenswert, daß die all-trans-Formen der K_2 -Verbindungen mit C_{30} -Seitenkette gleiche und mit C_{35} -Seitenkette etwas höhere Wirksamkeit als Vitamin K_1 besitzen. Wir glauben, daß in der Natur bald weitere Isoprenologe der K_2 -Vitamine, sowie Verbindungen mit ähnlichen Seitenketten gefunden werden.

Unsere Befunde sind das Ergebnis einer sehr guten und ausdauernden Team-Arbeit. Die Synthesen des Vitamin K_1 wurden mit K. Doebel und H. Lindlar ausgeführt, diejenigen in der K_1 - und K_2 -Reihe mit R. Rüegg und G. Ryser. Die beiden K_2 -Vitamine wurden von A. Winterstein isoliert und von R. Rüegg synthetisiert. Die Absorptionsmessungen führte L. H. Chopard-dit-Jean aus, die tierexperimentelle Prüfung H. Pfaltz, A. Studer, R. Jürgens und O. Wiss.

Eingegangen am 25. August 1958 [A 904]

Chemische Wirkungen ionisierender Strahlen

1. Einführung: Kernstrahlen-Chemie einiger Gase und wäßriger Lösungen*)

Von Privatdozent Dr. ARNIM HENGLEIN

Institut für physikalische Chemie der Universität Köln**)

Chemische Wirkungen ionisierender Strahlen haben durch die rasche Entwicklung der Kernphysik steigend an Interesse gewonnen. „Kernstrahlen-Chemie“ ist zu einem neuen Gebiet der angewandten Radioaktivität geworden, das für die Strahlenbiologie, die präparative Chemie und die Reaktortechnik Bedeutung hat. Nach einer kurzen Einführung in die Grundlagen der Kernstrahlen-Chemie wird die Kernstrahlen-Chemie der Gase und wäßriger Lösungen behandelt und die Zersetzung des Moderator-Wassers in Reaktoren beschrieben.

Einleitung

Die Kernstrahlen-Chemie befaßt sich mit den chemischen Wirkungen von energiereichen Korpuskel- und Wellenstrahlen, die entweder durch Kernprozesse oder durch Beschleunigungsanlagen erzeugt werden. Obgleich *Becquerel* 1896 die natürliche Radioaktivität durch die chemische Wirkung der Strahlung eines Uran-Präparats (Photoplatte) entdeckt hatte, hat die Chemie energiereicher Strah-

len in den ersten Jahrzehnten danach nur wenig an Interesse gewonnen. Es hatte hauptsächlich die Aufklärung der Wirkung ionisierender Strahlen auf biologische Objekte Bedeutung. Die rasche Entwicklung der Kernphysik in den letzten 20 Jahren hat auch die Kernstrahlen-Chemie gefördert: Einmal sind durch die Herstellung immer stärkerer Strahlenquellen die Voraussetzungen gegeben, die die Anwendung ionisierender Strahlen in der präparativen Chemie und bereits bei einigen technischen Verfahren ermöglichen. Ferner ist wegen des Auftretens intensiver Strahlung bei Kernenergie-Anlagen das Bedürfnis nach

*) Nach einem Vortrag im Haus der Technik, Essen, Nov. 1957 und Vorlesungen an der Universität Köln und der Arbeitsgruppe für Radiochemie in Mainz, 1956 bis 1958.

**) Derzeit Mellon Institute, Pittsburgh, Pa. (USA).

genauer Kenntnis der Wirkung ionisierender Strahlung auf Materie entstanden. *Radiation Chemistry* ist deshalb zu einem intensiv untersuchten Arbeitsgebiet geworden.

Eine einheitliche Bezeichnungsweise für die chemischen Wirkungen ionisierender und anderer Strahlen besteht noch nicht. Das engl. „*radiation chemistry*“ kennzeichnet die chemischen Wirkungen ionisierender Strahlen im Gegensatz zur „*photo chemistry*“ (Wirkungen des sichtbaren und UV-Lichts); im erweiterten Sinn wird es aber auch als Sammelbegriff für die chemischen Effekte aller Strahlen benutzt. Im Deutschen haben sich „Strahlungschemie“ und „Strahlenchemie“, direkte Übersetzungen von „*radiation chemistry*“, für die Bezeichnung der chemischen Wirkungen ionisierender Strahlen eingebürgert; aber auch hier dienen diese Ausdrücke gleichzeitig als Sammelbegriff¹⁾. Für die Chemie ionisierender Strahlen sind die Bezeichnungen „Io-Chemie“ (*io-chemistry*)²⁾ und „Radiations-Chemie“¹⁾ vorgeschlagen wor-

den. Bei dem letzteren Ausdruck ist einzuwenden, daß ja das zu Grunde liegende „*radiation chemistry*“ schon in zweifacher Bedeutung angewandt wird. Eine klare Abgrenzung gegenüber dem Sammelbegriff „Strahlenchemie“ (*radiation chemistry*) und gegenüber der Photochemie ergibt sich bei der Bezeichnung „Kernstrahlen-Chemie“ (*nuclear radiation chemistry*) für die Wirkungen der ionisierenden Strahlen.

Von der Photochemie unterscheidet sich die Kernstrahlen-Chemie durch die wesentlich größere Energie, die die einzelnen Strahl-Quanten bzw. -Korpuskeln mit sich führen. Die Energien der Licht- und UV-Licht-Quanten sind von der Größe der chemischen Bindungsenergien. Infolgedessen vermögen sie chemische Bindungen zu sprengen, Molekeln anzuregen und auch einfach zu ionisieren. Doch reichen diese Quantenenergien nicht aus, um beliebige hohe Ionisationsstufen in Atomen oder Molekeln zu erzeugen. Die Strahlteilchen der Kernstrahlen stehen dagegen mit Anfangsenergien von Tausenden oder Millionen eV zur Verfügung, welche die chemischen Bindungsenergien und die verschiedenen Ionisationspotentiale der Atome beträchtlich übertreffen. Ein weiterer Unterschied besteht in der Zahl der von einem Strahlteilchen ausgelösten chemischen Elementar-Prozesse. Während in der Photochemie ein absorbiertes Quant einen Primärakt hervorruft,

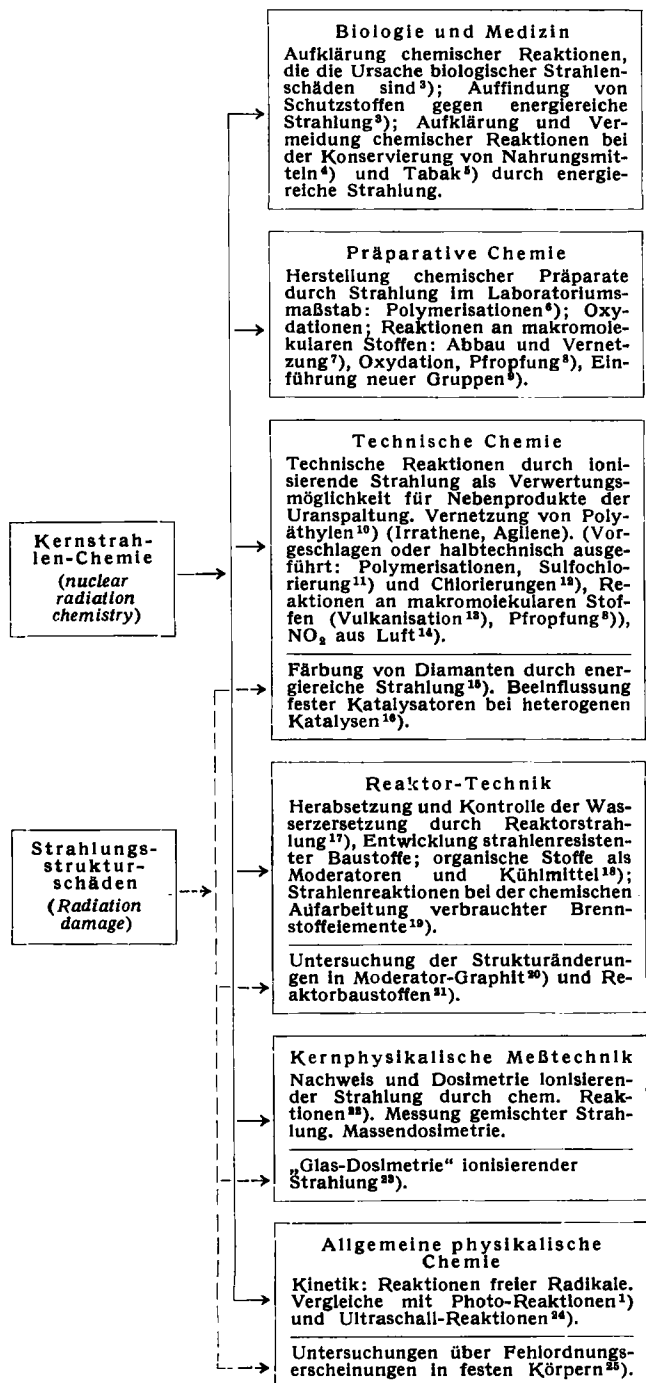


Abb. 1. Anwendungsgebiete der Kernstrahlen-Chemie

¹⁾ G. O. Schenck, diese Ztschr. 69, 579 [1957].

²⁾ Vgl. H. Fricke, Ann. N. Y. Acad. Sci. 59, 567 [1955].

(Fußnoten von Abb. 1 s. rechte Spalte)

³⁾ Vgl. Z. M. Bacq u. P. Alexander: Fundamentals of Radiobiology, Butterworths Scientific Publ., London 1955; vgl. M. Ebert, diese Ztschr. 67, 169 [1955]; vgl. M. Burton u. J. L. Magee, Naturwissenschaften 43, 433 [1956].

⁴⁾ Vgl. J. Kuprianoff, Lebensmittel-Untersuch. u. -Forsch. 100, 275 [1955].

⁵⁾ J. A. Schmidt u. A. Henglein, Z. Naturforsch. 12b, 414 [1957].

⁶⁾ Vgl. A. Chapiro, Ind. Plast. mod. S. 67, Nov. 1956; vgl. P. O. Kinell, IVA, 6, 233 [1956].

⁷⁾ Vgl. A. Chapiro, Ind. Plast. mod. 1957 (Januar), 41; A. Charlesby, Nucleonics 12, No. 6, 18 [1954]; 14, No. 9, 82 [1956]; C. D. Bopp u. O. Sisman, ebenda 13, No. 7, 28 [1955]; 13, No. 10, 51 [1955]; 14, No. 3, 52 [1956]; F. A. Bovey: The effects of ionizing radiation on natural and synthetic high polymers, Interscience Publ., New York, London 1958.

⁸⁾ A. Chapiro, Ind. Plast. mod. 1957 (Februar), 34; W. K. W. Chen, R. B. Mesrobian, D. S. Ballantine, D. J. Metz u. A. Glines, J. Polymer Sci. 23, 903 [1957]; D. J. Metz, Nucleonics 16, No. 4, 73 [1958]; A. Henglein u. W. Schnabel, Naturwissenschaften 44, 376 [1957]; Makromolekulare Chem. 25, 119 [1957]; A. Henglein, W. Schnabel u. K. Heine, diese Ztschr. 70, 461 [1958].

⁹⁾ A. Henglein u. M. Boysen, Makromolekulare Chem. 20, 83 [1956]; A. Henglein, M. Boysen u. W. Schnabel, Z. physik. Chem., N. F. 10, 137 [1957].

¹⁰⁾ M. Dole, Rep. of Symposium IV: Chemistry and Physics of Radiation Dosimetry by the Army Chemical Center, Maryland, S. 120, Sept. 1950; A. Charlesby, Proc. Roy. Soc. [London] 215 A, 187 [1952]; F. J. Bockhoff u. J. A. Neumann, Chem. Engng. 26, 228 [1955].

¹¹⁾ A. Henglein u. H. Url, Z. physik. Chem., N. F. 9, 285 [1956].

¹²⁾ D. E. Harmer, J. I. Martin u. L. C. Anderson, J. Chim. physique 52, 667 [1955].

¹³⁾ S. D. Gehman u. I. Auerbach, Int. J. Appl. Radiation Isotopes 1, 102 [1956]; C. H. Stockman, D. J. Harmon u. H. F. Neff, Nucleonics 15, No. 11, 94 [1957].

¹⁴⁾ P. Harteck u. S. Dondes, ebenda 14, No. 7, 22 [1956].

¹⁵⁾ C. D. Clark, R. W. Ditchburn u. H. B. Dyer, Proc. Roy. Soc. [London] 234 A, 363 [1956].

¹⁶⁾ R. W. Clarke u. E. J. Gibson, Nature [London] 180, 140 [1957]; E. H. Taylor u. H. W. Kohn, J. Amer. chem. Soc. 79, 252 [1957].

¹⁷⁾ A. O. Allen, Chem. Engng. Progr. Symp. 50, 238 [1954].

¹⁸⁾ R. O. Bolt u. J. G. Carroll, Proc. Inter. Conf. Genf 1955, United Nations, 7, 546 [1956]; E. L. Colichman u. R. H. J. Gercke, Nucleonics 14, No. 7, 50 [1956]; E. L. Colichman u. R. Fish, ebenda 15, No. 2, 72 [1957].

¹⁹⁾ J. H. Goode, ebenda 15, No. 2, 68 [1957]; R. P. Hammond: Proc. inter. Conf. Genf 1955, United Nations, 7, 95 [1956]; J. G. Burr, Radiation Res. 8, 214 [1958]; G. I. Cathers, Proc. Inter. Conf. Genf 1955, United Nations, 7, 490 [1956].

²⁰⁾ W. K. Woods, L. P. Bupp u. J. F. Fietscher, Proc. Inter. Conf. Genf 1955, United Nations, 7, 455 [1956]; G. H. Kinchin, ebenda 7, 472 [1956]; G. R. Hennig u. J. E. Hove, ebenda 7, 666 [1956]; W. Primak, Nucl. Sci. Engng. 2, 49 [1957].

²¹⁾ S. T. Konobeevsky, N. F. Pravydyuk u. V. I. Kutaitsev, Proc. inter. Conf. Genf 1955, United Nations, 7, 479 [1956]; J. H. Kittel, Nucleonics 14, No. 9, 63 [1956]; C. R. Sutton u. D. O. Leeser, ebenda 12, No. 9, 8 [1954]; V. P. Calkins, ebenda 12, No. 9, 9 [1954].

²²⁾ Vgl. G. V. Taplin in G. J. Hine u. G. L. Brownell: Radiation Dosimetry, Acad. Press Inc. Publ., New York 1956; vgl. N. Miller in M. Haissinsky: Actions Chimiques et Biologiques des Radiations, Ser. 2, Masson et Cie, Paris 1956.

²³⁾ J. H. Schulman, C. C. Click u. H. Rabin, Nucleonics 13, No. 2, 30 [1955]; N. J. Kreidl u. G. E. Blair, ebenda 14, No. 3, 82 [1956].

²⁴⁾ P. Günther, diese Ztschr. 60, 75 [1948]; 63, 241 [1951]; M. Haissinsky u. R. O. Prudhomme, J. Chim. physique 47, 925 [1950]; A. Henglein, Makromolekulare Chem. 14, 15 [1954]; Naturwissenschaften 43, 277 [1956]; 44, 179 [1957]; A. Henglein u. R. Schulz, Z. Naturforsch. 8b, 277 [1953]; A. Henglein u. H. Mohrhauser, Z. physik. Chem., N. F. 18, 43 [1958].

²⁵⁾ Vgl. G. J. Dienes, Ann. Rev. nucl. Sci. 2, 187 [1953]; vgl. K. Lintner u. E. Schmid, Nukleonik 1, 29 [1958].

löst ein Teilchen von Kernstrahlung Tausende von Elementarprozessen aus, indem es durch aufeinanderfolgende Stöße mit den Molekeln der absorbierenden Materie allmählich seine kinetische Energie verliert. Während eine Photo-Reaktion nur möglich ist, wenn im Absorptionsspektrum des bestrahlten Materials eine Absorptionsstelle für das eingestrahlte Licht vorhanden ist, wird Kernstrahlung von allen Molekeln absorbiert, unabhängig vom Bindungszustand der in ihnen vorhandenen Atome. Zu unterscheiden ist ferner die Strahlenchemie von der Radiochemie, die definiert ist als die Chemie der Körper, die durch ihre Strahlung entdeckt werden (Paneth 1928) und von der angewandten Radiochemie, wo die Radioisotope nicht das Objekt, sondern Hilfsmittel der Forschung sind. Schließlich sei noch auf die „Hot atom-Chemie“ hingewiesen: Hier werden im Gegensatz zur Strahlenchemie nicht die im umgebenden Milieu hervorgerufenen chemischen Änderungen durch energiereiche Atomkerne aus Kernreaktionen untersucht, sondern die Änderungen im Bindungszustand der betreffenden Atome selbst.

Abb. 1 gibt einen Überblick über einige Anwendungsgebiete der Kernstrahlen-Chemie. Eng verwandt mit den Reaktionen der Kernstrahlen-Chemie sind die Strahlungs-Struktur-Schäden (vgl. Abb. 1), die bei der Einwirkung von Strahlung auf feste Substanzen neben den chemischen Veränderungen häufig zu beobachten sind. Es handelt sich hierbei um Versetzungen der Atome oder Molekeln im Gitter der bestrahlten Substanz sowie um Elektronen, die durch die Strahlung frei gemacht wurden und an Fehlstellen im Festkörper locker gebunden sind. Solche Fehlorderungserscheinungen verändern oft die optischen und mechanischen Eigenschaften, die elektrische und Wärmeleitfähigkeit und sogar die chemische Reaktionsfähigkeit.

Strahlenquellen

Die Erzeugung und Eigenschaften verschiedener Strahlen, die für strahlen-chemische Untersuchungen Verwendung finden, zeigt Tabelle 1. Beschleunigungsanlagen liefern energiereiche Elektronen, Röntgenstrahlen und leichte Atomkerne; natürlich und künstlich radioaktive Isotope sind eine weitere Quelle solcher Strahlen. Ferner läßt sich die Energie von Atomkernen, die bei Kernreaktionen entstehen, zur Auslösung chemischer Reaktionen verwenden. Z. B. entstehen die Spaltprodukte des Urans mit einer kinetischen Energie von insgesamt 160 MeV pro Zerfallsakt. Die Ladung dieser schweren Teilchen beträgt etwa 20, da sie nur einen Teil der Elektronenhülle des ursprünglichen Uranatoms mit führen. Die Art der Bestrahlung richtet sich nach der Eindringtiefe der betreffenden Strahlung in Materie (Tabelle 1). Die Wechselwirkung eines Strahlteilchens mit Materie ist um so größer, je größer seine Ladung und je geringer seine Geschwindigkeit (bei Teilchen gleicher kinetischer Energie: je größer seine Masse) ist. Ungeladene Teilchen, wie γ -Quanten und Neutronen, haben wegen ihrer relativ geringen Wechselwirkung mit Materie große Eindringtiefen. Sie üben nicht unmittelbar chemische Wirkungen aus, sondern dadurch, daß sie bei ihrer Absorption geladene Teilchen hoher Energie frei machen, die dann bei ihrer Abstopfung durch Ionisations- und Anregungsakte chemisch wirksam sind. γ - und Röntgen-Quanten erzeugen energiereiche Elektronen bei ihrer Absorption in Materie durch Photo- oder Compton-Effekt und durch Paarbildung²⁶⁾. Langsame Neutronen erzeugen durch Kernreaktionen mit Atomen der bestrahlten Materie energiereiche Folgekerne. Schnelle Neutronen

werden durch elastische Stöße mit Atomkernen abgebremst, insbes. durch Stöße mit den etwa gleich schweren H- und D-Atomen im bestrahlten Material. Hierdurch werden energiereiche Protonen bzw. Deuteronen erzeugt, die bei ihrer Abstopfung chemisch wirksam sind.

Abb. 2 gibt einen Überblick über Anwendungsmöglichkeiten des thermischen Reaktors als Strahlenquelle. Abgebrannte Brennstoffelemente sind eine Quelle intensiver γ -Strahlung. Sie enthalten mehrere radioaktive Isotope aus der Spaltung des Urans mit verschiedenen Halbwertszeiten, so daß sich die Zusammensetzung und Intensität dieser Strahlung rasch verändert. Die Veränderung der Strahlungsintensität der Spalt-Produkte läßt sich annähernd beschreiben nach:

$$A_t = A_0 t^{-a} \quad (1)$$

(A_t : Aktivität zur Zeit t ; A_0 : Aktivität für $t = 0$; a : ungefähr 1,2)

Bei der Aufbereitung der Brennstoffelemente lassen sich die radioaktiven Spaltprodukte vom Brennstoff abtrennen; sie dienen als gemischte Spaltprodukte oder weiter abgetrennt in die langlebigen Komponenten (z. B. ^{137}Cs , ^{90}Sr) und Abfallprodukte (waste) als γ - und β -Strahlenquellen. Aus Reaktoren mit flüssigen Brennstoffen lassen sich die radioaktiven Gase kontinuierlich extrahieren und in

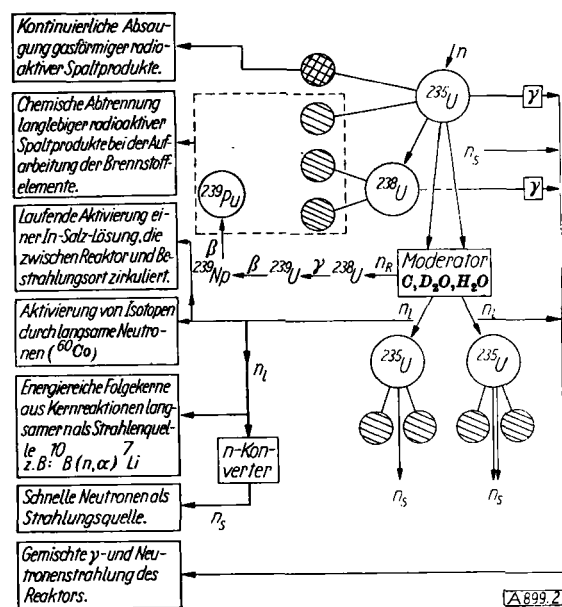


Abb. 2. Der thermische Reaktor als Strahlenquelle

	gasförmige radioaktive Spaltprodukte	n_s, n_l, n_R :
	kondensierte radioaktive Spaltprodukte	schnelle, langsame und thermische sowie Resonanz-Neutronen
	γ -Strahlung der Spaltung und Spaltprodukte im Reaktor	

eine Kammer leiten, in der sich ihre kondensierten, ebenfalls strahlenden Folgeprodukte niederschlagen, so daß diese Kammer zu einer Quelle intensiver γ -Strahlung mit konstanter Stärke wird. Unmittelbar nach der Spaltung liegen ca. 30% der Spaltprodukte als radioaktive Isotope der Edelgase vor, und theoretisch sollten so 0,5% der Gesamtenergie eines Reaktors als γ -Strahlenenergie extrahierbar sein²⁷⁾. Nach einem anderen Vorschlag soll laufend γ -Strahlung durch γ -strahlende Isotope kurzer Halbwertszeit, die durch Einfang von Neutronen mit sehr großem Wirkungsquerschnitt entstehen, extrahiert werden. So

²⁶⁾ Vgl. W. Hanle, diese Ztschr. 65, 225 [1953].

²⁷⁾ B. Manowitz, Chem. Engng. Progr. Symp. 50, 201 [1954].

wurde ein Reaktor konstruiert²⁸⁾, in dem eine Lösung von Indiumsulfat aktiviert wird und laufend zwischen dem Bestrahlungsort und Reaktor-Innern in Zirkulation gehalten wird. Indium liefert durch Neutroneneinfang den γ -Strahler ^{110}In (54 min Halbwertszeit). Schließlich gelingen Bestrahlungen mit der gemischten Neutronen- und γ -Strahlung im

Reaktor selbst. Langsame Neutronen werden in schnelle „konvertiert“, indem die Bestrahlungsprobe im Reaktor mit einem Mantel angereicherten Urans umgeben wird. Durch Beimengung von Li, B oder U zur Bestrahlungsprobe werden bei Einwirkung langsamer Neutronen auf das Gemisch die in Tabelle 1 angeführten Atomkerne als wirksame ionisierende Strahlung direkt in der Probe erzeugt.

²⁸⁾ D. T. Bray u. C. F. Leyse, *Nucleonics* 15, No. 7, 76 [1957]; E. O. Guernsey u. R. M. Ball, ebenda 15, No. 7, 80 [1957].

Strahl-Teilchen	Ladung	Ruhe-Masse	Erzeugung	Energie	Reichweite für 2 MeV-Teilchen in:		*)
					Luft	Wasser	
Röntgenquanten	0	0	Abbrem. energiereicher Elektronen	Bremsspektrum: Kontinuierl. Mannigfaltigkeit versch. Quantenenergien	viele m	Halbwertsdicke: 14 cm	A
γ -Quanten			Kernprozesse bzw. radioakt. Isotope: ^{60}Co (5,3a) dch. Aktivier. v. Co im Reaktor ^{137}Cs (33a) ^{106}Ru (330d) } Spaltprod. des Urans ^{144}Ce (310d) Ra(1590a) im Gleichgew. m. Folgeprod.	Quanten diskret. Energien: 1,1 + 1,3 MeV 0,66 MeV 1,25 MeV (5-10), 0,73 MeV (≈ 90) 0,51 (≈ 90) 2,60 MeV verschiedene Energien: RaC: 2,42 MeV (max.)			
Neutronen	0	1	Kernreakt.: ^{235}U (n, γ): Kernreaktoren (10^{10} – 10^{14} n/cm ² sec) ^9Be (d,n) ^{10}B : Hochspannungsanlagen, Cyklotron (10^8 – 10^9 n/cm ² sec)	im thermischen Reaktor hauptsächlich Neutronen thermischer Energien Gruppen versch. Energien, max: 6,13 MeV (1,8 MeV-Deutronen)	viele m	mehrere m	A
Elektronen	1	1/1824	Beschleunigungsanl.: Van de Graaff-Gener. Kaskadengener. Resonanztransform. Linearbesch. Capaziltron Betatron Künstl. radioakt. Isotope: reine β -Strahler: ^3H (12,5a) ^{35}S (88d) ^{32}P (14,1d) ^{86}Rb (19,5d) ^{90}Sr (19,9a) gemischte β - γ -Strahler: ^{106}Ru (330d) ^{144}Ce (310d)	1–3 MeV, bis 4 mA. energiehomogener, kontinuierl. Elektronenstrahl bis 1,5 MeV, 5 kW 1–3 MeV, bis 10 mA 2–10 MeV, bis 30 kW 5 MeV, 50 kW–30 Imp/min (Dauer: 10^{-8} sec) 30 MeV, 50–1000 Imp/sec Inhomogenes Energiespektrum: E _{max} E _{emittl.} 18,6 keV 5,65 keV 167 keV 45,75 keV 1,69 MeV 0,687 MeV 1,80 MeV 0,765 MeV 2,18 MeV 3,55 MeV 2,87 MeV	mehrere m	0,9 cm	A, B, C
Protonen	1	1	Beschleunigungsanl.: Cyclotron, Van de Graaff	30 MeV (Cyclotron) 0,3–3 MeV (Van de Graaff)	7,0 cm	74 μ	B, C
Deutronen	1	2	Cyclotron, Van de Graaff		4,5 cm	48 μ	B, C
α -Teilchen	2	4	Künstliche Beschleunigung: Cyclotron Radioaktive Isotope: ^{210}Po (138d): reiner α -Strahler ^{222}Rn (3,8d): nach Abtrennung vom Ra zunächst reiner α -Strahl. Im Gleichgew. m. Folgeprod. zusätzl. α -Strahlung: RaA, RaC' sowie β - u. γ -Strahl. (ca. 8 % der Gesamtstr.)	5,30 MeV 5,48 MeV 5,99 MeV (RaA) 7,68 MeV (RaC')	1,0 cm	12 μ	B, C
Energieriche Folgekerne aus Kernreakt. langs. Neutronen	2(1)	4(3)	^6Li (n, α) ^3H	2,06 MeV (α) 2,73 MeV (H)	~ 1 cm		C
	2(3)	4(7)	^{10}B (n, α) ^7Li	1,47 MeV (α) 0,85 MeV (Li)	$\sim 0,7$ cm		
	20(22)	98(138)	$^{235}\text{U} + n \rightarrow ^{88}\text{Sr} + ^{138}\text{Xe}$	97 MeV (Sr) 65 MeV (Xe)	~ 2 cm	$< 30 \mu$	

*) Bestrahlungsart: A: Zwischen Strahlenquelle und Bestrahlungsprobe befindet sich eine feste Trennwand ($> 0,5$ mm Dicke) oder einige cm Luft. B: Quelle und Probe sind durch sehr dünne Wand oder geringen Luftabstand getrennt. C: Die Strahlen werden innerhalb der Probe erzeugt.

Tabelle 1. Energieriche Strahlen für strahlenchemische Untersuchungen

Die am meisten angewandte Strahlenquelle ist das Isotop ^{60}Co , das durch Aktivierung von Kobalt mit langsamen Neutronen hergestellt wird; es läßt sich eine spezifische Aktivität von 70 Curie/g erreichen. ^{60}Co -Quellen sind gegenwärtig bis zu mehreren 10^4 Curie erhältlich. Zur Abschirmung werden starke ^{60}Co -Präparate oft in dickwandigen Blei-Gefäßen installiert²⁹⁾, in die die Bestrahlungsproben eingeführt werden können, ohne daß schädliche Strahlung nach außen gelangt. Solche Apparate lassen sich in einem Laboratorium ohne zusätzliche Schutzmaßnahmen aufstellen; sie werden bereits von mehreren Firmen geliefert. Bei anderen Konstruktionen ist die ^{60}Co -Quelle am Boden eines mehrere Meter tiefen Wasserbassins montiert³⁰⁾; die zu bestrahlenden Proben werden in das Wasser eingetaucht und in der Nähe der Quelle gehalten. Universeller läßt sich eine ^{60}Co -Quelle verwenden, wenn sie in einem abgeschirmten Raum frei montiert ist; beliebt sind hier Konstruktionen, bei denen sich die Quelle vor der Bestrahlung tief unter dem Erdboden befindet und zur Bestrahlung durch Fernbedienung in einen abgeschirmten Raum emporgeführt wird³¹⁾. Eine sehr einfache Montage nach diesem Prinzip wurde für die 100 Curie-Quellen des Kölner Instituts angewandt (Abb. 3). Abb. 4 zeigt einen Autoklaven für Strahlenreaktionen unter Gasdrücken bis 200 atm und Temperaturen bis 150 °C; die ^{60}Co -Quelle wird hier in das freie Zentrum des Gefäßes geschoben, so daß die nach allen Seiten ausgesandte Strahlung möglichst wirksam ausgenutzt wird.

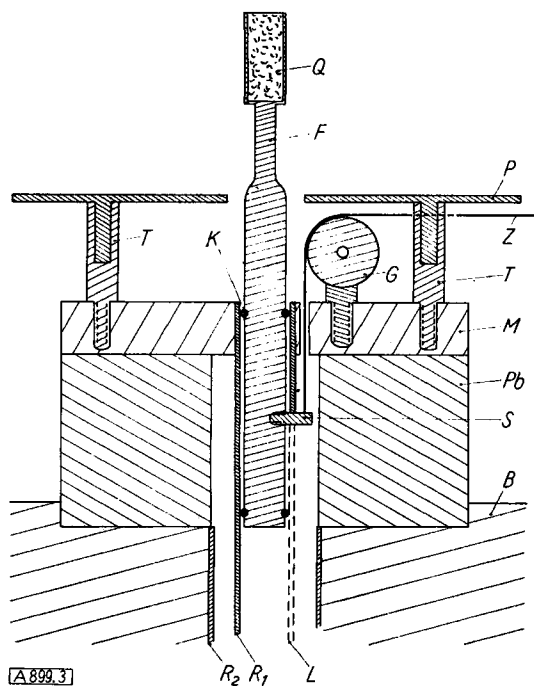


Abb. 3. Einfache Installation einer Co-60-Quelle von 100 Curie: Die Quelle Q ist im oberen Teil des schweren Führungsbolzens F eingelassen. F läuft in einem Führungsrohr R_1 , das in einem Klotz B aus Schwerepatbeton bis 2 m unter den Erdboden reicht. Die in F eingelassenen Kugeln K bewirken eine weitgehend reibungslose Bewegung von F im Rohr R_1 . Der Bolzen F wird mit Hilfe der Kette Z bewegt, die an der Madenschraube S befestigt ist. S läuft in dem Langschlitz L des Rohres R_1 . G = Gleitrolle, M = Metallflansch, Pb = Bleiklotz. Auf der austauschbaren Platte P werden die zu bestrahlenden Proben montiert. P wird reproduzierbar in die Traghülsen T bei heruntergelassener Quelle eingesetzt. Die Bedienung der Kette Z erfolgt hinter dicken Schutzmauern aus Beton. R_2 = einbetonierte Eisenröhre

²⁹⁾ J. A. Ghormley u. C. J. Hochanadel, Rev. sci. Instruments 22, 473 [1951]; R. A. Blomgren, E. J. Hart u. L. S. Markheim, ebenda 24, 298 [1953]; R. F. Firestone u. J. E. Willard, ebenda 24, 904 [1953]; E. L. Colichman, P. J. Mallon u. A. A. Jarrett, Nucleonics 15, No. 4, 115 [1957].

³⁰⁾ H. A. Schwarz u. A. O. Allen, ebenda 12, No. 2, 58 [1954].

³¹⁾ L. E. Brownell, W. W. Meinke, J. V. Nehemius u. E. W. Coleman, Chem. Engng. Progr. 49, 569 [1953]; A. Chapiro, M. Cottin, M. Haissinsky, M. Magat u. C. Vermeil, J. Physique Radium 14, 687 [1953].

Die Stärke einer aus einem radioaktiven Isotop bestehenden Quelle wird durch dessen Aktivität in Curie (1 Curie = $3,7 \cdot 10^{10}$ Zerfallsakte pro sec) angegeben. Unter der Energie einer Quelle versteht man im allgemeinen die

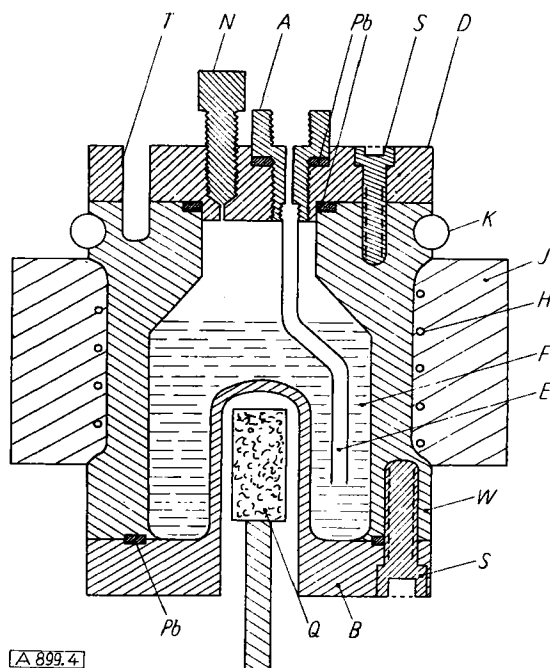


Abb. 4. Autoklav für Reaktionen unter γ -Bestrahlung bei hohem Druck. D = Deckel mit Anschluß A für die Druckleitung und Einleitung E für das Druck-Gas. N = Nadelverschluß. W = Wandstück mit Kühlschlange K, Heizwicklung H und Isollamasse J. B = Bodenteil. S = Schrauben. T = Einführung für Kontaktthermometer zur Temperatur-Regulierung. Pb = Bleidichtungen. F = bestrahlte Flüssigkeit. Q = Co-60-Quelle

Energie in MeV, die das einzelne Strahlteilchen mit sich führt. Die Leistung als Maß der pro Zeiteinheit abgestrahlten Gesamtenergie ist das Produkt beider: MeVCurie. Ein Watt entspricht 169 MeVCurie.

Besonders große Strahlintensität liefern Beschleunigungsanlagen für Elektronen (Tabelle 1). Gegenüber den ^{60}Co -Quellen haben Hochspannungsmaschinen den Vorteil konstanter Leistung und diskontinuierlichen Betriebs, so daß keine Strahlung nutzlos vergeudet wird. γ -Strahlen haben den Vorteil größerer Eindringtiefe, wodurch die Bestrahlungsproben besser „ausgeleuchtet“ werden; ferner lassen sich Reaktionen in dickwandigen Gefäßen in regelbarer Weise von außen einleiten (Abb. 4). Hohe Durchdringungsfähigkeit ist aber verknüpft mit schlechter Ausnutzung der Strahlenenergie, da ein großer Teil der Strahlung die Probe nutzlos durchsetzt. Reaktionsgefäße für Elektronen-Bestrahlungen unter Ausschluß von Luft sind mit einem dünnen Eintrittsfenster zu versehen³²⁾. Als elektronendurchlässige Reaktionsgefäße für Reaktionen unter hohem Druck eignen sich dünnwandige Titan-Röhre (300 atm Belastung bei 0,2 mm Wandstärke und $\frac{3}{8}$ Zoll Durchmesser).

Radioaktive Atomsorten werden durch γ - oder Elektronenbestrahlung in einer Bestrahlungsprobe erst erzeugt, wenn die Energie der Strahlteilchen die mittlere Bindungsenergie von 8 MeV der Nukleonen in den Atomkernen der Probe übertrifft.

Ökonomische Betrachtungen über die Auslösung chemischer Reaktionen durch ionisierende Strahlen haben Manowitz und Richman sowie Stockman und Bauman angestellt³³⁾.

³²⁾ Vgl. A. Henglein, H. Url u. W. Hoffmeister, Z. physik. Chem., N. F. 18, 26 [1958].

³³⁾ B. Manowitz u. D. M. Richman, Nucleonics 14, No. 6, 98 [1956]; C. H. Stockman u. R. G. Bauman, Chem. Engng. News 35, 16 [1957].

Ionisation und Anregung durch energiereiche Strahlung

a) Bahnen geladener energiereicher Teilchen in Materie

Geladene energiereiche Teilchen durchqueren Materie auf Bahnen (*tracks*), in denen sie ihre kinetische Energie durch Stöße allmählich verlieren. Als Stoßpartner wirken meist nicht die Atome oder Molekeln des absorbierenden Materials als Ganzes, sondern hauptsächlich die in ihnen gebundenen Elektronen. Energiereiche Elektronen beschreiben in Materie lange gekrümmte Bahnen, schwerere Teilchen kurze, weitgehend gerade Bahnen. Je nachdem, ob das energiereiche Teilchen ein Hüllenelektron in einem gewissen Abstand oder nahe passiert, wird wenig oder mehr Energie durch die elektrische Wechselwirkung zwischen beiden auf das gebundene Elektron übertragen. Dieses wird hierdurch entweder auf eine Bahn höherer Energie gehoben, so daß aus dem betreffenden Stoß eine angeregte Molekel hervorgeht; oder das gebundene Elektron erhält so viel Energie, bei dem Stoß, daß es aus der betreffenden Molekel herausgeschlagen wird (primäre Ionisation). Es entsteht dabei ein positiv geladenes Molekül-Ion und ein freies Elektron: Ionenpaar. Oft bekommt das herausgeschlagene Elektron genügend kinetische Energie mit, um seinerseits Ionisation und Anregung von Molekeln hervorzurufen (sekundäre Ionisation). Die meisten dieser Sekundär-Elektronen entstehen mit weniger als 100 eV kinetischer Energie; ihre Reichweite in Materie ist sehr gering, und sie erzeugen Ionisationen und Anregungen in unmittelbarer Nachbarschaft der Stelle, an der sie durch Ionisationswirkung des primären energiereichen Teilchens entstanden sind. D. h. ein großer Teil der Ionenpaare und angeregten Molekeln wird in der Bahn eines primären ionisierenden Teilchens in Gruppen (Ionen-Cluster, *spurs*) gebildet. Ein kleiner Teil der Sekundär-Elektronen entsteht mit kinetischen Energien von einigen Hundert oder Tausend eV. Diese Sekundär-Elektronen haben genügend große Reichweite, so daß sie eigene Bahnen mit Ionisations- und Anregungsgruppen außerhalb der Hauptbahn des primären ionisierenden Teilchens bilden (δ -Elektronen).

In der Bahn eines energiereichen Elektrons lassen sich jene Gruppen von Ionisationen und Anregungen voneinander unterscheiden, weil die Abstände der einzelnen Teilchen in einer Gruppe (in flüssigem Wasser 5–10 Å) kleiner als der Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Gruppen, d. h. benachbarter primärer Ionisationsakte, sind. Denn energiereiche Elektronen passieren viele Molekeln in Materie ohne nennenswerten Energieverlust. In den Bahnen schwerer Teilchen (α -Teilchen, Protonen) folgen die primären Ionisationen so

dicht aufeinander, daß sich die einzelnen Gruppen überlappen. Die Zahl der pro Bahnelement eines primären ionisierenden Teilchens erzeugten Ionenpaare (primäre plus sekundäre Ionisationen) ist die spezifische Ionisation (lineare Ionisationsdichte) des Teilchens. Elektronen haben geringe, schwere Teilchen große spezifische Ionisation (verglichen bei gleicher kin. Energie); die mittlere spezifische Ionisation in Wasser einiger häufig angewandter Strahlen ist in Tabelle 3 angegeben.

Die durch die Ionisations- und Anregungsakte gebildeten reaktionsfähigen Produkte rufen durch Reaktionen untereinander oder mit anderen Molekeln die chemischen Veränderungen im bestrahlten Material hervor. Diese reaktiven Zwischenkörper bilden sich also nicht wie bei normalen chemischen Reaktionen oder wie bei Photo-Reaktionen gleichmäßig in jedem noch so kleinen Volum-Element des bestrahlten Reaktionsgemischs, sondern jeweils unmittelbar in den Bahnen der ionisierenden Teilchen. Ihre Anfangs-Verteilung, die durch die spezifische Ionisation der Strahlung bestimmt ist, beeinflusst oft maßgeblich den Ablauf der chemischen Reaktionen. Reaktive Zwischenkörper in der Bahn eines Teilchens geringer spezifischer Ionisation haben größere Fähigkeit, aus der Bahn zu diffundieren und mit anderen Molekeln (z. B. gelösten Stoffen) zu reagieren; die Zwischenprodukte in der Bahn eines Teilchens hoher Ionisationsdichte haben dagegen große Wahrscheinlichkeit zu Reaktionen untereinander.

Die Abnahme der kinetischen Energie eines primären ionisierenden Teilchens pro Bahnelement (spezifischer Energieverlust, *linear energy transfer*; Bremsvermögen der Materie, *stopping power*) ist nach *Bethe*:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi e^4}{m_e} \cdot \frac{z^2}{v^2} \cdot N \cdot Z \cdot \ln \left(\frac{2m_e v^2}{I} \right) \quad (2)$$

Gas	Prim. Zersetzungsreaktionen als Folge von Ionisations- und Anregungsprozessen	Hauptreaktionsprod. (Folgereaktionen)	weitere Reaktionsprod. (Folgereaktionen)
NO ₂	NO ₂ $\xrightarrow{\text{Strahlung}}$ NO + O	NO ₂ O + NO ₂ \rightarrow NO + O ₂ 2 NO + O ₂ \rightarrow 2 NO ₂	N ₂ O NO ₂ + N \rightarrow N ₂ O + O
	NO ₂ $\xrightarrow{\text{Strahlung}}$ N + O + O	NO ₂ + N \rightarrow 2 NO 2 NO + O ₂ \rightarrow 2 NO ₂	N ₂ , O ₃ N ₂ O \rightarrow N ₂ + O NO ₂ + N \rightarrow N ₂ + 2 O(O ₂)
N ₂ /O ₂ -Gemische	N ₂ $\xrightarrow{\text{Strahlung}}$ 2 N O ₂ $\xrightarrow{\text{Strahlung}}$ 2 O	NO ₂ N + O ₂ \rightarrow NO + O 2 NO + O ₂ \rightarrow 2 NO ₂	N ₂ O NO ₂ + N \rightarrow N ₂ O + O
N ₂ O	N ₂ O $\xrightarrow{\text{Strahlung}}$ N ₂ + O (80 %) N ₂ O $\xrightarrow{\text{Strahlung}}$ N + NO (20 %)	N ₂ durch die prim. Zersetzungsreaktion	NO ₂ 2 NO + O ₂ \rightarrow 2 NO ₂ O ₃
CO ₂	CO ₂ $\xrightarrow{\text{Strahlung}}$ CO + O CO ₂ $\xrightarrow{\text{Strahlung}}$ C + O + O	CO ₂ CO + C \xrightarrow{M} C ₂ O C ₂ O + CO \xrightarrow{M} C ₃ O ₂ C ₃ O ₂ + O \xrightarrow{M} CO ₂ + C ₂ O	O ₃ und polymere Produkte durch Reaktion von C ₂ O und C ₃ O ₂

Tabelle 2. Kernstrahlenchemische Reaktionen in einigen Gasen (nach *Hartack* und *Dondes*)

Strahlung		mittl. Energie	mittl. spez. Ionisation (Ionenpaare pro μ)	Zersetz. des Wassers			Oxydat. v. Fe ²⁺ in 0,8 n H ₂ SO ₄ G(Fe ²⁺)
Art	Quelle			G(-H ₂ O)	G _R (-H ₂ O) in %	G _M (-H ₂ O) in %	
γ	⁶⁰ Co	1,2 MeV	10	3,88	77	23	15,45
β	³ H	5,65 keV	200	3,37	70	30	12,9
α	²¹⁰ Po	5,3 MeV	4000	3,57	12	88	6,1
α u. ⁷ Li	¹⁰ B (n, α) ⁷ Li	1,47 (α) 0,85 (Li) MeV	10000	3,20	8	92	4,2

Tabelle 3. Zersetzung des Wassers und Oxydation von Fe²⁺-Ionen durch Strahlen verschiedener spezifischer Ionisation (nach Zusammenstellungen von *Hart⁶⁴*) und *Donaldson* und *Miller⁶⁵*) sowie von *Schuler* und *Allen^{66, 67}*)

($z \cdot e$ und v = Ladung und Geschwindigkeit des ionisierenden Teilchens. N = Zahl der Atome der absorbierenden Materie pro cm^3 . Z = ihre Ordnungszahl. I = ihr mittleres Ionisationspotential. e und m_e = Ladung und Masse des Elektrons). Dies gilt für nicht-relativistische Teilchen; für Elektronen, deren Geschwindigkeit mit der Lichtgeschwindigkeit vergleichbar ist, sind Korrekturen erforderlich. Die Formel gibt die bei Tabelle 1 besprochene Tatsache wieder, wonach Teilchen umso rascher abgebremst werden, je größer ihre Ladung und je geringer ihre Geschwindigkeit sind. Da ein Teilchen längs seiner Bahn immer langsamer wird, wird sein spezifischer Energieverlust umso größer je mehr es bereits abgebremst ist. Die Ionisations- und Anregungsakte erfolgen deshalb gegen das Bahnende immer dichter aufeinander. Das Produkt $N \cdot Z$ ist die Zahl der gebundenen Elektronen in 1 cm^3 des absorbierenden Materials; es läßt sich leicht aus der Dichte und bei Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des Materials errechnen. I steigt mit größer werdender Ordnungszahl. Vergleicht man die Bremsvermögen von Stoffen miteinander, die aus Atomen etwa gleicher Ordnungszahl zusammengesetzt sind, läßt sich das logarithmische Glied in (2) praktisch vernachlässigen, und das Bremsvermögen wird dann nur durch $N \cdot Z$ bestimmt.

Einen geringen Teil ihrer kinetischen Energie verlieren energiereiche Teilchen auch durch elastische Zusammenstöße mit den Atomkernen der absorbierenden Materie. Solche Kern-Kollisionen treten hauptsächlich am Ende der Bahnen schwerer Teilchen auf. Atome des Materials, die einen solchen Stoß erfahren, werden oft aus ihrer ursprünglichen Position im Molekelverband oder Gitter des bestrahlten Stoffs herausgeschlagen. Wenn sie genügend kinetische Energie mitbekommen, rufen sie selbst bis zu ihrer Abbremsung auf thermische Energie einige Ionisationen oder Anregungen hervor. Die Häufigkeit solcher Kern-Kollisionen ist — abgesehen von der Absorption schneller Neutronen in Materie — wesentlich kleiner als die Häufigkeit von Ionisations- und Anregungs-Prozessen. Bei der Absorption von Protonen oder α -Teilchen in organischen Stoffen entfallen z. B. nur 0,05 bis 0,1 % der Energie dieser Teilchen auf elastische Zusammenstöße mit Kernen der absorbierenden Materie. Deshalb ist der Anteil von Kern-Kollisionen an der Auslösung strahlenchemischer Reaktionen vernachlässigbar. Kern-Kollisionen spielen aber eine wichtige Rolle bei den Strahlungs-Struktur-Schäden (Abb. 1)³⁴; sie lösen besonders wirksam Fehlorderungen in festen Stoffen aus, indem die getroffenen Atome in interstitiale Positionen im Gitter gebracht werden.

Bei der Absorption von Röntgen- und γ -Quanten überträgt das Photon in einem einzigen Prozeß entweder einen Teil seiner Energie (Compton-Effekt) oder seine gesamte Energie (Photo-Effekt) an ein gebundenes Elektron des absorbierenden Materials³⁵. Bei einer Quanten-Energie oberhalb 1,05 MeV tritt als weiterer Absorptionsprozeß die Paarbildung hinzu, wobei das entstehende Negatron und Positron die 1,05 MeV übersteigende Energie des Photons als kinetische Energie mitbekommen. Alle Absorptionsprozesse für Röntgen- und γ -Strahlen führen demnach zur Erzeugung energiereicher Elektronen, die dann als geladene Teilchen unmittelbar die chemischen Wirkungen in ihren Bahnen auslösen. Röntgen- und γ -Strahlen sind demnach auch Strahlen geringer spezifischer Ionisation. Negatronen und Positronen üben dieselben chemischen Wirkungen in ihren Bahnen aus, denn nach (2) ist ihr spezifischer Energie-Verlust unabhängig vom Vorzeichen ihrer Ladung.

b) Die Größe W

W , die zur Erzeugung eines Ionenpaares aufzuwendende Energie eines ionisierenden Teilchens, läßt sich für Gase durch Ionisations-Kammer-Versuche³⁶ bestimmen. W hängt von der Art und Energie des ionisierenden Teilchens wenig ab. Zur Erzeugung eines Ionenpaares in Luft durch γ - und Röntgenstrahlung bzw. energiereiche Elektronen sind nach Gray³⁶ 32,5 eV erforderlich; neuere Bestimmungen führten zu einem etwas größeren Wert: 34,0 eV³⁷. Für α -Teilchen in Luft beträgt W 35,0 eV³⁷. Bei anderen Gasen hat W Werte zwischen 27,5 eV und 42,7 eV³⁷. In

jedem Fall ist W erheblich größer als das Ionisationspotential des betreffenden Stoffs, das bei den meisten Gasen zwischen 8 und 15 eV liegt. Mehr als die Hälfte der in Materie absorbierten Energie ionisierender Strahlen wird demnach zur Anregung von Molekeln und nicht zu ihrer Ionisation verwandt. W bedeutet also die Energie, die zur Bildung eines Ionenpaares und einer gewissen Anzahl von Anregungsakten im Mittel aufzubringen ist. Methoden zur Bestimmung von W in flüssigen und festen Stoffen sind nicht bekannt. Man nimmt deshalb für kondensierte Stoffe oft den gleichen W -Wert wie für das betreffende Gas, doch sind alle Schlüsse, denen diese Annahme zugrunde liegt, mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

c) Art der gebildeten Ionen und angeregten Molekeln und ihre Reaktionen

Die meisten Molekeln befinden sich im Grundzustand in einem Singulettzustand 1M (Abb. 5), in dem die Spindrehimpulse der Valenz-Elektronen paarweise abgesättigt sind. Durch Licht und durch schnelle ionisierende Teilchen werden nur Zustände $^1M^*$ des Singulettsystems direkt angeregt; diese Zustände gehen nach einer Lebensdauer von ca. 10^{-8} sec durch Lichtaussendung (Fluoreszenz) in den Grundzustand über, wenn nicht zuvor ein anderer der auf der rechten Seite von Abb. 5 angeführten Prozesse eintritt. Es sind dies Dissoziationen, in deren Verlauf radikalische (selten geladene) Bruchstücke entstehen, ferner Prozesse, bei denen ein Stoßpartner N mitwirkt (Abb. 5). Anregungszustände $^3M^*$ des Triplettsystems der Molekel werden durch Licht und durch schnelle ionisierende Teilchen nicht direkt erreicht (verbotene Übergänge), sondern nur durch spontane Umwandlung angeregter Zustände des Singulettsystems. Der niedrigste Zustand des Triplettsystems $^3M^*_{\text{met}}$ (Abb. 5) hat meist große Lebensdauer (10^{-2} sec: metastabiler Zustand), weil der Übergang zum Singulett-Grundzustand durch Abstrahlung von Licht verboten ist. Solche metastabilen Zustände sind als sehr reaktionsfähige Zwischenprodukte in der Photo-Chemie wohl bekannt. Bei der Anregung einer Molekel durch langsame Elektronen kann es zum Spin-Austausch zwischen dem stoßenden Elektron und der angeregten Molekel kommen, so daß hier Zustände des Triplettsystems direkt erreicht werden. Da ein großer Teil der Anregungen in der Bahn eines ionisierenden Teilchens durch langsame Sekundärelektronen zustande kommt, werden metastabile Molekeln bei kernstrahlen-chemischen Reaktionen häufiger auftreten als bei den Prozessen der Photo-Chemie.

Die Ionisierung einer Molekel führt meist zum einfach positiv geladenen Ion M^+ . Doppelt geladene Molekül-Ionen M^{2+} werden durch Stoß eines ionisierenden Teilchens nur selten gebildet; auch der Auger-Effekt, der zur Bildung von vielfach geladenen Ionen führt, hat nur geringen Anteil an der Gesamtionisation (meist weniger als 1 %)³⁸.

In den Theorien der Kernstrahlen-Chemie spielt die Geschwindigkeit der Neutralisation der positiven Ionen mit den entstandenen freien Elektronen eine wichtige Rolle; denn hiervon hängt es ab, ob die Partner eines Ionenpaares als selbständige Teilchen chemische Reaktionen eingehen (Ionen-Reaktionen, vgl. Abb. 5 links). Die Geschwindigkeit der Neutralisation eines Ionenpaares ist sehr groß, wenn sich das herausgeschlagene Elektron nach seiner Abbremsung auf thermische Energie durch Stöße mit benachbarten Molekeln noch im elektrostatischen Anziehungsbereich des positiven Ions befindet (primäre Rekombination). In Gasen diffundiert das Elektron weit von der Stelle seiner

³⁴) F. Seitz, Discuss. Faraday Soc. 5, 271 [1949].

³⁵) Vgl. L. D. Marinelli, Ann. Rev. nucl. Sci. 3, 249 [1953].

³⁶) L. H. Gray, Proc. Roy. Soc. [London] 156 A, 578 [1936].

³⁷) Vgl. J. Weiss u. W. Bernstein, Radiation Res. 6, 603 [1957].

³⁸) R. L. Platzman in: Symposium on Radiobiology, The Basic Aspects of Radiation Effects on Living Systems. Herausgeg. v. J. J. Nickson, John Wiley & Sons, Inc., New York 1952, S. 97.

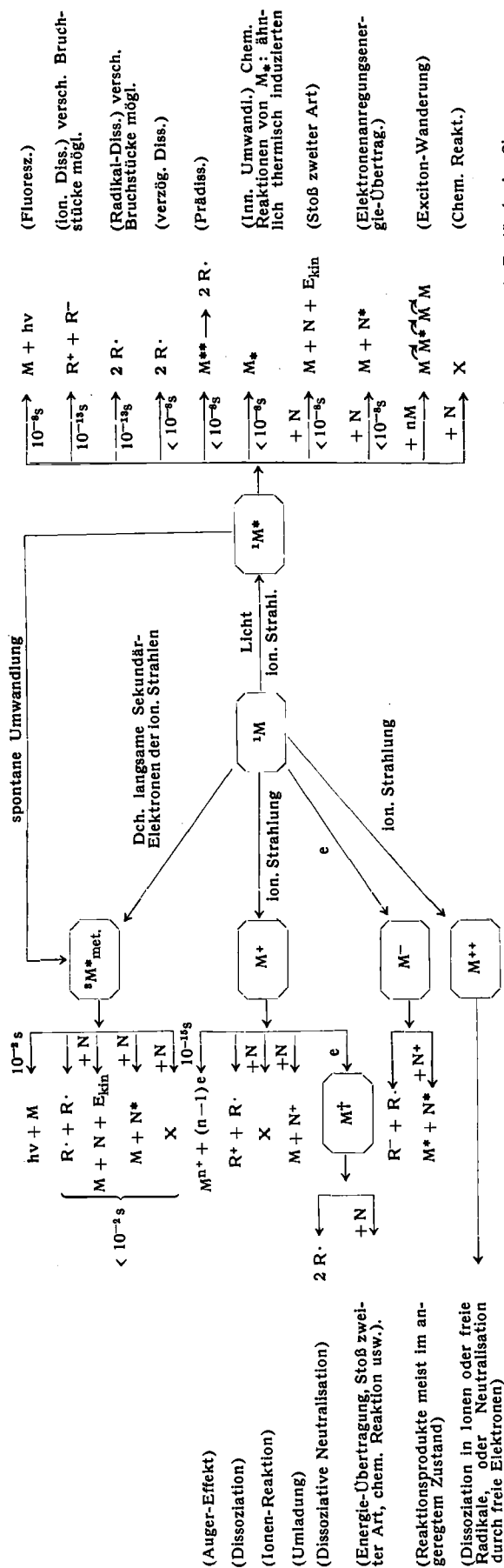
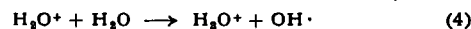


Abb. 5. Anregung und Ionisation von Molekülen durch Licht und durch ionisierende Strahlung. $1M^*$ = Singulett-Grundzustand; $1M^{*+}$ = Angeregte Zustände des Singulett-Systems; $1M^{*+}$ = metastabiler Zustand des Triplett-Systems; M^+ = Zustand sehr großer Anregungsenergie; M^+ = Molekül geringer Elektronenanregung und hoher Anregung der Oszillation; M^+ , M^{*+} , M^+ = einfach und doppelt positiv geladenes und negatives Molekül-Ion; N = Stoßpartner; X = Reaktionsprodukte

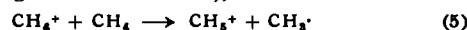
Entstehung weg, um schließlich mit einem positiven Ion aus einem anderen Ionisationsakt zu rekombinieren. In diesem Fall steht den Ionen genügend Zeit zur Verfügung um chemische Reaktionen einzugehen. Solche Ionenreaktionen in der Gasphase lassen sich in Massenspektrometern nachweisen. Z. B. beobachtet man bei der Ionisation von Wasserdampf durch Elektronenbeschuss in der Ionenquelle eines Massenspektrometers



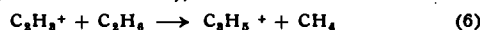
auch Ionen der Massenzahl 19; es handelt sich hierbei um H_3O^+ -Ionen, die durch die Reaktion der nach (3) gebildeten Molekül-Ionen mit neutralen Molekülen entstehen³⁹⁾:



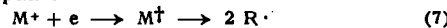
Solche „Onium“-Reaktionen sind auch bei Ionen der Kohlenwasserstoffe gefunden worden⁴⁰⁾, z. B.:



sowie Reaktionen organischer Ionen, bei denen C—C-Bindungen neu gebildet werden⁴¹⁾, z. B.



Solche Ionen-Reaktionen haben oft sehr großen Wirkungsquerschnitt und verlaufen bei jedem Stoß. Über das Schicksal der in Flüssigkeiten gebildeten Ionen und freien Elektronen lassen sich weniger sichere Aussagen machen. Nach *Burton, Magee und Samuel*⁴²⁾ tritt hier die Rekombination gebildeter Ionenpaare



so rasch ein (10^{-13} s nach ihrer Bildung), daß beide Partner keine chemische Reaktion eingehen können. Neutralisation eines Ionenpaares führt zu einem sehr hohen Anregungszustand M^+ der Molekel (Abb. 5), da ja bei diesem Vorgang die Ionisationsenergie der Molekel frei wird. Solche hoch angeregten Zustände haben große Wahrscheinlichkeit zur Dissoziation in freie Radikale, die dann zur Auslösung chemischer Reaktionen fähig sind. Tatsächlich weisen fast alle heute bekannten kernstrahlenchemischen Reaktionen in Flüssigkeiten die typischen Merkmale von Radikalreaktionen auf. Es scheint demnach, daß die wirksamen Zwischenkörper freie Radikale und angeregte Moleküle sind, während die geladenen Partner von Ionenpaaren wegen ihrer kurzen Lebensdauer nicht als selbständige Reaktionspartner auftreten, sondern durch ihre Rekombination zur Bildung ungeladener reaktiver Teilchen beitragen. Aber auch im Verlauf von Ionen-Reaktionen entstehen oft freie Radikale (evgl. (4) und (5)). Schließlich ist in Flüssigkeiten, die Stoffe mit großer Elektronenaffinität enthalten, mit einem Einfang freier Elektronen zu rechnen. Die entstehenden Ionen M^- stabilisieren sich durch Neutralisation mit positiven Ionen oder durch Dissoziations-Prozesse (Abb. 5). Die Deutung der Zersetzung einer Flüssigkeit durch diese verschiedenen Primärprozesse wird unten am Beispiel des Wassers behandelt.

Dosis- und Ausbeute-Masse

Dosis ist die pro Mengeneinheit der Bestrahlungsprobe absorbierte Strahlenenergie. Ihre Einheit ist das „rad“ (*radiation absorbed dose*): 1 rad entspricht 100 erg absorbiert Strahlenenergie pro g Materie. Dieses Maß gilt für alle Strahlen und ist unabhängig von den Eigenschaften

³⁹⁾ H. W. Washburn, C. E. Berry u. L. G. Hall: Mass Spectroscopy in Physics Research, National Bureau of Standards, Circular 522, 205 [1953]; F. W. Lampe, F. H. Field u. J. L. Franklin, J. Amer. chem. Soc. 79, 6132 [1957].

⁴⁰⁾ D. P. Stevenson u. D. O. Schissler, J. chem. Physics 23, 1353 [1955].

⁴¹⁾ D. O. Schissler u. D. P. Stevenson, ebenda 24, 926 [1956]; G. G. Meisels, W. H. Hamill u. R. R. Williams, ebenda 25, 790 [1956]; F. H. Field, J. L. Franklin u. F. W. Lampe, J. Amer. chem. Soc. 79, 2419, 2665 [1957].

⁴²⁾ M. Burton, J. L. Magee u. A. M. Samuel, J. chem. Physics 20, 760 [1952]; A. H. Samuel u. J. L. Magee, ebenda 21, 1080 [1953].

ten des bestrahlten Materials. Die pro Zeiteinheit zugeführte Dosis ist die Dosisleistung.

Die Intensität einer Strahlung ist die Strahlungsenergie, die pro sec durch 1 cm² einer Fläche senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Strahlung tritt. Die Begriffe „Dosisleistung“ und „Intensität“ werden oft im gleichen Sinn benutzt. Solange es sich um Strahlung handelt, die von der Bestrahlungsprobe vollständig absorbiert wird (z. B. weiche Röntgen-Strahlung), beschreiben beide Begriffe denselben physikalischen Vorgang. Im Falle harter Röntgen- und γ -Strahlung dringt dagegen meist der größte Teil der Strahlung ungehindert durch die Probe hindurch; streng genommen, sind jene beiden Begriffe hier nicht mehr synonym: „Dosisleistung“ beschreibt die Geschwindigkeit der Energie-Absorption, „Intensität“ die Geschwindigkeit der Energie-Einstrahlung.

Das Röntgen (r) ist die Dosis-Einheit für Röntgen- und γ -Strahlen für Quantenenergien bis 3 MeV; es beruht auf der leicht meßbaren Ionisationswirkung, die diese Strahlen in Luft ausüben. Durch 1 r werden in 0,001293 g (1 cm³ unter Normalbedingungen) Luft 2,082·10⁹ Ionenpaare erzeugt. (Zur genauen Definition des r und abgeleiteter Dosis-Maße vgl. *Hine und Brownell*⁴³.) Sind zur Bildung eines Ionenpaares in Luft W_L eV erforderlich, entspricht 1 r eine Energie-Absorption in Luft von 2,082·10⁹·W_L/0,001293 = 1,61·W_L·10¹² eV/g. Mit dem neuen Wert von 34,0 für W_L (vgl. oben) ergibt sich für 1 r eine Absorption von 5,47·10¹³ eV (87,7 erg) pro g Luft. Die Dosisleistung wird in Röntgen pro Zeiteinheit angegeben. Z. B. beträgt sie in Röntgen/h für eine punktförmige γ -Strahlenquelle der Stärke Q Curie im Abstand a Meter:

$$\text{Dosisleistung} = k \frac{Q}{a^2} \quad (8)$$

dabei hat k unterschiedliche Werte für die verschiedenen γ -strahlenden Isotope⁴⁴ (k für ⁶⁰Co = 1,35).

Die Bestimmung einer Dosis in r geschieht definitions-gemäß durch die Messung der Ionisationswirkung der Strahlung in 1 g Luft. Die an derselben Stelle des Strahlungsfeldes in 1 g einer anderen Substanz eintretende Energie-Absorption hängt — je nach der Wellenlänge der Strahlung — in verschiedener Weise von den Eigenschaften der Probe ab. Einfach sind die Verhältnisse nur, wenn die Quanten-Energie der Strahlung zwischen 200 keV und 1,5 MeV liegt und wenn in der Bestrahlungsprobe keine Atome hoher Ordnungszahl vorhanden sind. Dies ist z. B. der Fall bei der Einwirkung der γ -Strahlung des ⁶⁰Co auf organische Substanzen. Denn unter diesen Bedingungen geschieht die Absorption der Strahlung praktisch nur durch Compton-Effekt, der von der Ordnungszahl der absorbierenden Atome unabhängig ist. Da die in der Probe vorhandenen Elektronen die „Reaktionspartner“ der γ -Quanten beim Compton-Effekt sind, ist die pro g absorbierte Energie proportional der Zahl der Elektronen in 1 g des Materials. Demnach ist die durch 1 r in 1 g Materie hervorgerufene Energie-Absorption:

$$E_{r,g} = 5,47 \cdot 10^{13} \cdot \frac{D_M}{D_L} \text{ [eV]} \quad (9)$$

(D_M und D_L: Zahl der Elektronen in 1 g Materie bzw. 1 g Luft; D_L: 3,01·10²³). Der Photo-Effekt hat an der Absorption der Strahlung umso mehr Anteil, je mehr die Quanten-Energie 200 keV unterschreitet und je größer die Ordnungszahl schwerer Atome in der Bestrahlungsprobe ist. Die Absorption durch Photo-Effekt ist stark abhängig von der Ordnungszahl der absorbierenden Atome. Zur Errechnung der durch 1 r dissipierten Energie sei hier auf die entsprechenden Anleitungen von *Lea*⁴⁵ hingewiesen.

⁴³) G. J. Hine u. G. L. Brownell: Radiation Dosimetry, Acad. Press Inc. Publ. New York 1956.

⁴⁴) Vgl. *Landolt-Börnstein*: Zahlenwerte u. Funktionen, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952, 1. Bd., 5. Teil (Atomkerne), S. 356 ff.

⁴⁵) D. E. Lea: Actions of Radiations on Living Cells, Univ. Press, Cambridge 1955.

Der G-Wert einer kernstrahlen-chemischen Reaktion ist die Zahl der pro 100 eV absorbierter Energie veränderten Molekeln:

$$G (\pm A) = \frac{\text{Zahl der gebildeten Molekeln} \cdot A \cdot 100}{\text{absorbierte Strahlenenergie in eV}} \quad (10)$$

Bei der Ionenausbeute wird die Zahl der umgesetzten Molekeln auf die Zahl der gebildeten Ionenpaare bezogen. Zwischen beiden Ausbeute-Maßen besteht die Beziehung:

$$\text{Ionenausbeute} = G\text{-Wert} \cdot \frac{W}{100} \quad (11)$$

Da W für gasförmige Stoffe gemessen werden kann (vgl. oben), ist die Angabe einer Ionenausbeute für Gasreaktionen exakt. Die Angabe von Ionenausbeuten für Reaktionen in kondensierter Phase ist wegen der ungenauen Kenntnis von W in solchen Stoffen mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Die Ionenausbeute besitzt keineswegs dieselbe theoretische Bedeutung wie die Quantenausbeute in der Photochemie. Mehr als die Hälfte der absorbierten Kernstrahlen-Energie wird ja nicht zur Erzeugung von Ionen, sondern zur Anregung von Molekeln verwandt, deren Anteil an der Auslösung chemischer Reaktionen nicht vernachlässigt werden darf.

Folgendes Beispiel vermittelt einen Überblick über die Größenordnung der Umsätze bei Kernstrahlen-Reaktionen: Die β -Strahlung von 1 Curie ³²P (mittl. Energie 0,687 MeV) werde vollkommen in einem Reaktionsgemisch absorbiert und es entstehe ein Reaktionsprodukt mit dem Molekulargewicht 200 und einem G-Wert von 3. Die pro h erzeugte Menge ist:

$$3,7 \cdot 10^{10} \cdot 3600 \cdot 0,687 \cdot 10^6 \cdot \frac{3}{100} \cdot \frac{200}{6,03 \cdot 10^{23}} \approx 1 \text{ mg} \quad (12)$$

Hieraus erkennt man: präparativ brauchbare Umsätze lassen sich erst erzielen, wenn man wesentlich stärkere Strahlenquellen verwendet, oder Reaktionen größerer G-Werte ausführt (Kettenreaktionen), oder solche, bei denen das Molekulargewicht des Endproduktes wesentlich größer ist (Reaktionen an Makromolekeln).

Kernstrahlen-Chemie einfacher Gase

a) Stickstoff-Sauerstoff-Mischungen und Kohlendioxyd

Luft und Kohlendioxyd werden in Reaktoren als Kühlmittel verwendet. Chemische Reaktionen durch Strahlung sind in diesen Gasen schon frühzeitig beobachtet worden⁴⁶). In Tabelle 2 sind die wichtigsten Reaktionen in vereinfachter Weise zusammengestellt, die nach *Hartek und Dondes*⁴⁷) in Verbindungen und Gemischen aus Stickstoff und Sauerstoff und in Kohlendioxyd als Folge von Ionisations- und Anregungsprozessen ablaufen. NO₂ wäre gegen ionisierende Strahlung völlig stabil, wenn als Folge der in Spalte 2 angeführten primären Zersetzungsprozesse nur die in Spalte 3 beschriebenen Folgereaktionen abliefen, die zur Regenerierung zersetzter NO₂-Molekeln führen. Durch die Reaktionen nach Spalte 4 wird jedoch in kleinerem Maße N₂O, N₂ und O₂ gebildet. N₂O wird durch ionisierende Strahlung mit G = 12 zersetzt. Diese Reaktion, die sich durch Gasanalyse oder optische Bestimmung des entstehenden NO₂ verfolgen läßt, wurde als chemisches Dosimeter für hohe Dosen (5·10⁴–10⁹ r) vorgeschlagen. Während die Oxyde des Stickstoffs unter Bildung von N₂ und O₂ zersetzt werden, entstehen bei Bestrahlung von N₂/O₂-Gemi-

⁴⁶) Vgl. S. C. Lind: The chemical effects of alpha particles and electrons, The Chemical Catalog Co., Inc., New York 1928.

⁴⁷) P. Hartek u. S. Dondes, J. chem. Physics 22, 953 [1954]; 24, 619 [1956]; 23, 902 [1955]; 27, 546 [1957]; Nucleonics 14, No. 3, 66 [1956].

schen Stickoxyde. Bei genügend langer Bestrahlung eines Systems aus diesen beiden Elementen wird ein strahlenchemisches Gleichgewicht erreicht; in N_2O tritt dieses nach 10^{10} r ein.

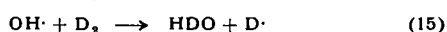
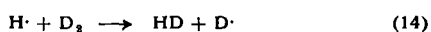
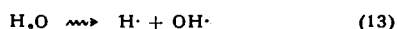
Besonderes Interesse verdient die Bildung von NO_2 aus Luft durch ionisierende Strahlung. Beste Ausbeute wurde von *Harteck* und *Dondes* bei $200^\circ C$ und 20 atm erzielt ($G(NO_2):5$, $G(N_2O):3$). Als Strahlenquelle dienten die energiereichen Spaltkerne des ^{235}U (vgl. Tabelle 1), indem das Reaktionsgemisch in Berührung mit fein verteiltem angereichertem Uran mit langsamen Neutronen bestrahlt wurde. Technisch läßt sich eine Verteilung von Uran in einem Gasgemisch dadurch erreichen, daß man in das Reaktionsgefäß uranoxyd-haltige Glaswolle gibt. Die einzelnen Glasfäden lassen sich so dünn herstellen ($1\ \mu$), daß die Spaltkerne ohne zu großen Energieverlust aus ihnen herauslaufen⁴⁸). Die Ionisations- und Anregungswirkung der Spaltkerne aus 1 Mol ^{235}U soll unter verwirklichtbaren Bedingungen zur Bildung von $5 \cdot 10^6$ Mol NO_2 ausreichen¹⁴).

Kohlendioxyd ist relativ stabil gegen ionisierende Strahlung. Dies wird darauf zurückgeführt, daß die Rückbildung zunächst zersetzter CO_2 -Molekeln durch eine Kettenreaktion sehr effektiv vor sich geht, wobei C_2O als Katalysator für die Rekombination von CO und O wirkt (Tabelle 2). Die direkte Rekombination von CO und O verläuft nur langsam⁴⁹). Bei Gegenwart geringer Mengen NO_2 im Kohlendioxyd wird seine Zersetzung zu Kohlenoxyd und Sauerstoff beschleunigt, weil das NO_2 die Kettenreaktion der Rückbildung von CO_2 unterbindet.

b) Wasserdampf

α -Teilchen machen in Wasserdampf molekularen Wasserstoff mit $G(H_2) = 0,06$ frei⁵⁰). Aus flüssigem Wasser entsteht Wasserstoff durch α -Teilchen mit viel größerer Ausbeute. *Duane* und *Scheuer* vermuteten deshalb bereits, daß Wasserdampf primär viel effektiver zersetzt, jedoch durch Rekombination reaktiver Zersetzungsprodukte weitgehend regeneriert wird. *Günther* und *Holzappel*⁵¹) fanden bei der Bestrahlung von Wasserdampf-Xenon-Gemischen mit Röntgenstrahlen einen recht hohen Wert für $G(H_2):>3$. Nach neueren Untersuchungen von *Firestone*⁵²) über die Zersetzung von Wasserdampf durch β -Strahlen des Tritiums ist $G(H_2)$ nur 0,02. Die Zersetzung des Wasserdampfs wird durch geringste Mengen von Verunreinigungen katalysiert; bei solchen Versuchen ist es erforderlich, die Wände von gläsernen Reaktionsgefäßen durch längeres Erhitzen im Vakuum von Gasresten zu befreien. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß bei den früheren Untersuchungen Spuren von Stoffen vorhanden waren, die die Rekombination primärer Zersetzungsprodukte des Wasserdampfs verhindern.

Die Zahl der primär zersetzten Wasserdampf-Molekeln läßt sich ermitteln, wenn man absichtlich solche Verunreinigungen in kleiner Menge zufügt, die kontrollierbar mit den primären Zersetzungsprodukten reagieren, bevor diese rekombinieren. Kleine Zusätze von Deuterium genügen, um alle gebildeten H-Atome und OH-Radikale aus der Zersetzung des Wasserdampfs abzufangen⁵³):



⁴⁸) P. Harteck u. S. Dondes, ebenda 15, No. 8, 94 [1957].

⁴⁹) W. Groth, Z. physik. Chem. 37 B, 307 [1937].

⁵⁰) W. Duane u. O. Scheuer, Le Radium 10, 33 [1913].

⁵¹) P. Günther u. L. Holzappel, Z. physik. Chem. 42 B, 346 [1939].

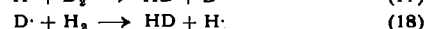
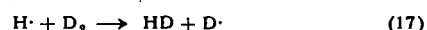
⁵²) R. F. Firestone, J. Amer. chem. Soc. 79, 5593 [1957].

Aus der HD-Bildung in H_2O - D_2 -Gemischen läßt sich deshalb auf die Ausbeute der primären Wasserzersetzung schließen. Denn $G(HD)$ ist nach dem Reaktionsschema 13–16 gleich $G(-H_2O)$. *Firestone* fand für diesen G-Wert 11,7. In reinem Wasserdampf rekombinieren demnach die primären Zersetzungsprodukte in sehr effektiver Weise. Besonders interessant sind diese Untersuchungen für den Vergleich der Radiolyse von flüssigem und gasförmigem Wasser durch ionisierende Strahlung (vgl. unten).

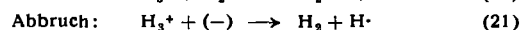
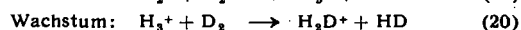
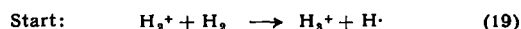
c) H_2 - D_2 -Austausch

Für den Austausch $H_2 + D_2 \rightarrow 2 HD$ durch ionisierende Strahlung ist vor kurzem ein Mechanismus über Ionenketten vorgeschlagen worden. Die Reaktion ist ein interessantes Beispiel für den Einfluß inerte Gase auf kernstrahlen-chemische Reaktionen in der Gasphase.

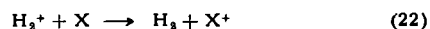
Die thermische und photochemische Reaktion verläuft über Radikalketten, bei denen



die Schritte des Kettenwachstums sind. Edelgase in kleiner Menge beeinflussen die Radikalkette nicht. Nach *Thompson* und *Schaeffer*⁵⁴) sind bei der durch Kernstrahlung ausgelösten Reaktion hauptsächlich Ionenketten wirksam. Durch Ionisation wird in Wasserstoff im wesentlichen H_2^+ gebildet, das in der Massenspektroskopie schon lange als stabiles Ion bekannt ist. Er startet folgende Kette:



Auch das H_3^+ -Ion ist durch massenspektroskopische Beobachtungen seit langem bekannt. ($-$): Negatives Ion oder Elektron oder Gefäßwand). Die Kettenlänge der Ionenreaktion ist viel größer als die der Radikal-Reaktion. Xenon und Krypton in sehr kleinen Mengen setzen den G-Wert der HD-Bildung auf weniger als $1/100$ des ursprünglichen Wertes herab. Die anderen Edelgase sind unwirksam. Dies deutet darauf hin, daß Xenon und Krypton Ionen aus dem Schema 19–21 durch Umladung desaktivieren:



Dieser Prozeß kann nur stattfinden wenn X ein niedrigeres Ionisationspotential hat als H_2^+ . Dies ist bei Krypton und Xenon der Fall. Edelgase spielen demnach bei kernstrahlen-chemischen Reaktionen nicht immer die Rolle des inerten Reaktionsmediums wie bei normalen chemischen Prozessen.

Kernstrahlen-Chemie wäßriger Lösungen

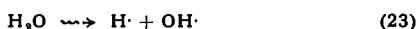
a) Radiolyse des reinen Wassers

Die Zersetzung des flüssigen Wassers war eine der ersten beobachteten Reaktionen durch ionisierende Strahlen. *Curie* und *Debierne*⁴⁶) sowie *Ramsay* und *Soddy*⁴⁶) fanden 1901 eine kontinuierliche Gasentwicklung aus Radiumsalzlösungen. Die Analyse ergab Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserstoffperoxyd als Reaktionsprodukte. Es schien eine „Elektrolyse des Wassers ohne Elektroden“ stattzufinden; diese Vorstellung schien dadurch bestätigt zu werden, daß die Ionenausbeute bei der Zersetzung des flüssigen Wassers durch α -Strahlen etwa gleich 1 ist. Die Zersetzung des Wassers durch α -Strahlen wird durch gelösten Sauerstoff kaum beeinflusst. (Tabelle 4). In reinem Wasser wird durch Strahlung geringer spezifischer Ionisation (Elektronen, γ - und Röntgen-Strahlung) weder Wasserstoff noch

⁵⁴) S. O. Thompson u. O. A. Schaeffer, ebenda 80, 553 [1958].

Wasserstoffperoxyd frei gemacht; dies geschieht hier nur, wenn Sauerstoff im Wasser vorhanden ist. Die Bildung von molekularem Wasserstoff wurde jedoch von *Günther* und *Holzappel*⁵⁴⁾ bei der Bestrahlung von reinem Wasser mit Röntgenstrahlen unter vermindertem Druck beobachtet.

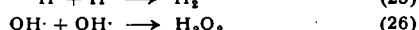
Bereits *Debierne* (1914) diskutierte die Möglichkeit, daß als Zersetzungsprodukte des Wassers freie OH-Radikale auftreten. Als man später zahlreiche Oxydationen und Reduktionen an gelösten Stoffen durch Bestrahlung fand, wurde diese Theorie für einige Zeit von *Risse*⁵⁵⁾ vertreten in einer Epoche, in der freie Radikale immer mehr als wichtige Zwischenkörper bei photochemischen und thermischen Reaktionen erkannt wurden. Allgemein anerkannt wurde die Radikal-Theorie der Wasserzersetzung durch Kernstrahlung jedoch erst nach der Argumentation von *J. Weiss*⁵⁶⁾:



Die Radikale verschwinden entweder durch Rekombination:

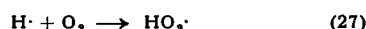


oder durch Kombinationen:

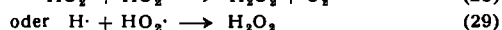
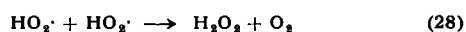


Freie OH-Radikale und H-Atome als Zersetzungsprodukte sind durch mehrere Methoden nachgewiesen: OH-Radikale durch ihren Einbau in polymeres Acrylnitril⁵⁷⁾, dessen Polymerisation sie in wäßriger Lösung auslösen sowie durch die Hydroxylation gelöster aromatischer Verbindungen⁵⁸⁾ und viele andere chemische Reaktionen; H- und OH-Radikale durch ihre paramagnetische Resonanz-Absorption in bestrahltem Eis⁵⁹⁾. Die Einstellung eines stabilen Potentials an einer Pt-Elektrode in saurer Lösung durch γ -Bestrahlung wurde ebenfalls als Beweis für das Auftreten freier H-Atome angeführt⁶⁰⁾.

Bei Anwesenheit von Sauerstoff im Wasser tritt die rasch verlaufende Reaktion

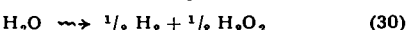


ein und es kommt zur zusätzlichen H_2O_2 -Bildung nach

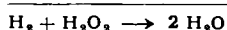
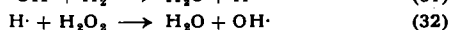
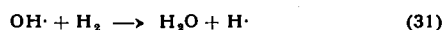


Die Voraussetzung für den Ablauf von (27) ist jedoch, daß die H-Atome aus der Bahn des ionisierenden Teilchens diffundieren bevor sie nach (25) kombinieren. Deshalb findet eine wesentliche Beeinflussung der H_2O_2 -Bildung durch gelösten Sauerstoff nur bei Einwirkung von Strahlen geringer spezifischer Ionisation auf Wasser statt.

Ein wesentlicher Beitrag zum Verständnis der Kernstrahlen-Chemie wäßriger Lösungen war die Erkenntnis, daß neben dem radikalischen Zersetzungsmechanismus (23) (R-Reaktion) ein weiterer Mechanismus abläuft, der direkt zu molekularen Zersetzungsprodukten führt (F-Reaktion)⁶¹⁾:

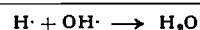
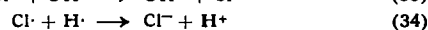
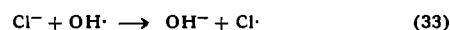


Die freien Radikale aus der R-Reaktion reagieren im reinen Wasser mit den molekularen Produkten aus der F-Reaktion^{62, 63)}:



Durch diese Kettenreaktion werden die molekularen Zersetzungsprodukte des Wassers zu Wasser rekombiniert, wobei die freien Radikale als Katalysator wirken. Nun sind die relativen Anteile der R- und F-Reaktion an der Zersetzung des Wassers abhängig von der spezifischen Ionisation der Strahlung. Bei Strahlen geringer spezifischer Ionisation tritt radikalische Zersetzung häufiger ein als nach dem molekularen Mechanismus; es stehen deshalb hier genügend freie Radikale zur Verfügung, um H_2 und H_2O_2 so weitgehend zu Wasser zu regenerieren, daß solche Strahlen Wasser scheinbar nicht zu zersetzen scheinen. Bei Strahlen hoher spezifischer Ionisation ist dagegen die Zersetzung des Wassers nach dem molekularen Mechanismus häufiger; es werden zu wenig Radikale gebildet um alles $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2$ zu regenerieren. Deshalb ist reines Wasser durch α -Strahlen zersetzbar.

Enthält das Wasser Stoffe, die mit den freien Radikalen reagieren, z. B. Halogen-Ionen:



so wird der Ablauf der Kette (31–32) unterbunden, so daß sich nun auch die molekularen Zersetzungsprodukte, die durch Strahlung geringer spezifischer Ionisation gebildet werden, beobachten lassen. Voraussetzung für den Ablauf der Kette (31–32) ist, daß der gebildete molekulare Wasserstoff in der flüssigen Phase verbleibt. Entweicht er, so wird die Geschwindigkeit der Rückreaktionen durch die erniedrigte stationäre H_2 -Konzentration im Wasser geringer; wahrscheinlich ist hierauf der positive Befund von *Günther* und *Holzappel* über die Zersetzung von Wasser durch Röntgenstrahlen unter vermindertem Druck zurückzuführen.

Quantitativ wird die Wasser-Zersetzung durch den G-Wert beschrieben, der sich aus dem $G_M(-\text{H}_2\text{O})$ - und dem $G_R(-\text{H}_2\text{O})$ -Wert zusammensetzt (Zahl der pro 100 eV molekular bzw. radikalisch zersetzten Wasser-Molekeln). Setzt man dem Wasser Stoffe zu, deren Reaktionen mit den verschiedenen Zersetzungs-Produkten bekannt sind, so lassen sich jene Werte aus dem 100 eV-Umsatz dieser Stoffe ableiten. Während der G-Wert der Wasser-Zersetzung für verschiedene Strahlen praktisch konstant (etwa 3,6) ist, sind die Anteile, die G_M und G_R daran haben, von der spezifischen Ionisation der Strahlung abhängig (Tabelle 3).

Im flüssigen Wasser führen demnach die Ionisations- und Anregungs-Prozesse mit kleinerer Ausbeute zu reaktiven Teilchen, die mit zugesetzten Stoffen chemisch reagieren, als im Wasserdampf. Diese geringere Zersetzbarkeit des flüssigen Wassers ist wohl auf den „Käfig-Effekt“⁶⁴⁾ zurückzuführen, der bei Reaktionen in kondensierter Phase oft zu beobachten ist: Die H- und OH-Radikale von den 11,7 Wasser-Molekeln, die zunächst pro 100 eV absorbierter Energie zersetzt werden (vgl. oben), diffundieren in der Gasphase ungestört auseinander und können alle mit zugesetzten Stoffen reagieren. In der Flüssigkeit werden manche Radikal-Paare durch Stöße mit den umgebenden Molekeln für eine gewisse Zeit wie in einem Käfig am Orte ihrer Entstehung zusammengehalten, so daß sie rekombinieren (primäre Rekombination) bevor sie aus ihrer gegenseitigen Wirkungssphäre gelangt sind und mit gelösten Stoffen reagieren.

H-Atome und OH-Radikale als Zwischenkörper der Radiolyse des Wassers sind also durch chemische Untersuchungen erkannt worden und nachdem es gelungen ist, die G_M - und G_R -Werte für die verschiedenen Strahlen zu bestimmen, lassen sich die meisten Reaktionen in wässrigen Lösungen qualitativ und quantitativ verstehen. Jedoch bestehen unterschiedliche Auffassungen über die Primär-Vorgänge, durch die diese Radikale in den Bahnen ionisierender Teilchen entstehen. Ionisation im gasförmigen Was-

⁵⁴⁾ P. Günther u. L. Holzappel, Z. physik. Chem. 44 B, 374 [1939].

⁵⁵⁾ O. Risse, Strahlentherapie 34, 578 [1929].

⁵⁶⁾ J. Weiss, Nature [London] 153, 748 [1944].

⁵⁷⁾ F. S. Dainton, J. physik. Chem. 52, 490 [1948].

⁵⁸⁾ G. Stein u. J. Weiss, J. chem. Soc. [London] 1949, 3245; H. Loeb, G. Stein u. J. Weiss, ebenda 1950, 2704; G. R. A. Johnson, G. Stein u. J. Weiss, ebenda 1951, 3275.

⁵⁹⁾ M. S. Matheson u. B. Smaller, J. chem. Physics 23, 521 [1955].

⁶⁰⁾ V. I. Veselovsky, Proc. Inter. Conf. Genf 1955, United Nations, 7, 599 [1958].

⁶¹⁾ A. O. Allen, J. physik. Chem. 52, 479 [1948]; Discuss. Faraday Soc. 12, 79 [1952].

⁶²⁾ A. O. Allen, C. J. Hochanadel, J. A. Ghormley u. T. W. Davis, J. physik. Chem. 56, 575 [1952].

⁶³⁾ C. J. Hochanadel, ebenda 56, 587 [1952].

⁶⁴⁾ E. J. Hart, Radiation Res. 7, 53 [1954].

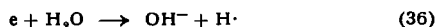
⁶⁵⁾ D. M. Donaldson u. N. Miller, J. Chim. physique 52, 578 [1955].

⁶⁶⁾ R. H. Schuler u. A. O. Allen, J. chem. Physics, 24, 56 [1956].

⁶⁷⁾ Dieselben, J. Amer. chem. Soc. 79, 1565 [1957].

⁶⁸⁾ J. Franck u. E. Rabinowitsch, Trans. Faraday Soc. 30, 120 [1934].

ser führt im wesentlichen zu H_2O^+ -Ionen und freien Elektronen⁶⁹). Nach der Theorie von *Burton, Magee und Samuel*⁴²) werden die freien Radikale durch dissoziative Neutralisation dieser Ionenpaare gebildet (7). *Lea*⁴⁵) setzt dagegen voraus, daß das freie Elektron sich von dem H_2O^+ -Ion auch im flüssigen Wasser soweit entfernen kann, daß beide Partner des Ionenpaares vor einer Rekombination chemische Veränderungen erfahren. Die Reaktion des H_2O^+ -Ions ist bereits beschrieben worden (4); durch sie entsteht das OH-Radikal. Langsame Elektronen werden im Wasserdampf eingefangen⁷⁰). Da das H_2O^+ -Ion nicht stabil ist, dissoziiert es beim Einfang unter Bildung eines H-Atoms:



Nach *Platzman*⁷¹) soll die Lebensdauer eines freien Elektrons im flüssigen Wasser sogar so groß sein, daß es selbst Reaktionen mit gelösten Stoffen eingehen kann.

Auch bei dem molekularen Zersetzungs-Mechanismus dürften freie Radikale oder angeregte Molekeln intermediär auftreten. Es handelt sich dabei um den Anteil der freien Radikale oder angeregten Molekeln, die in der Bahn eines ionisierenden Teilchens so eng nebeneinander gebildet werden im Verlauf zweier verschiedener aufeinanderfolgender Ionisations- oder Anregungsakte, daß sie sofort zu den molekularen Produkten reagieren ohne daß dieser Vorgang durch zugesetzte Stoffe beeinflussbar ist.

b) Reaktionen gelöster Stoffe

In verdünnten wäßrigen Lösungen wird die Oxydation bzw. Reduktion von gelösten Stoffen durch die Zersetzungsprodukte des Wassers bewirkt, besonders durch die freien H-Atome und OH-Radikale. Indirekte Strahlenwirkung: Die Absorption der Strahlung durch das Gelöste ist wegen seines geringen Elektronenanteils an der Lösung sehr klein, so daß die Folgen der direkten Strahlenwirkung gegenüber denen der indirekten meist vernachlässigbar sind. Bei photo-chemischen Reaktionen in wäßrigen Lösungen sind die Verhältnisse umgekehrt: Hier hat das Wasser an der Lichtabsorption meist keinen Anteil und die Reaktionen werden durch die direkte Einwirkung des Lichts auf den gelösten Stoff eingeleitet. Bei indirekter Strahlenwirkung ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration des Gelösten; erst wenn seine Konzentration so gering ist, daß es nicht mehr alle freien Radikale aus dem Wasser abfängt bevor diese durch Reaktionen untereinander desaktiviert werden (kritische Konzentration), sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit: Verdünnungseffekt. Befinden sich gleichzeitig mehrere Stoffe in Lösung, dann kompetieren sie um die freien Radikale. Hat die Reaktion eines Stoffes mit diesen eine besonders große Geschwindigkeitskonstante, so wird praktisch nur dieser Stoff angegriffen, selbst wenn er in sehr kleiner Konzentration vorhanden ist. Hierdurch werden andere gelöste Substanzen vor der Einwirkung der Strahlung verschont, obgleich sie in Abwesenheit jener hochreaktiven Verbindung angegriffen werden: Protektionseffekt⁷²). Das Wasser nimmt bei Bestrahlung ein Redox-Potential von + 0,9 an; gelöste Stoffe, deren Redox-Potential kleiner (größer) ist, werden oxydiert (reduziert): (Tabelle 4). Gleichzeitig gelöster Sauerstoff beeinflusst viele Reaktionen, weil nun die nach (27) gebildeten HO_2 -Radikale in die Reaktion eingreifen: Sauerstoff-Effekt. Strahlen hoher spezifischer Ionisation (α -Strahlung) haben etwas größeres Oxydationsvermögen als γ -Strahlen (Tabelle 4); dies äußert sich z. B. darin, daß Jod in wäßriger Lösung durch γ -Strahlen reduziert wird, Br^- und Cr^{3+} in alkalischer Lösung werden nur durch α -Strahlen oxydiert.

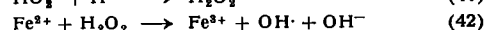
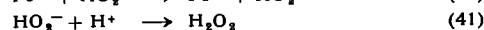
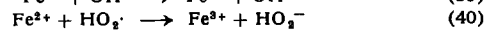
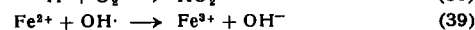
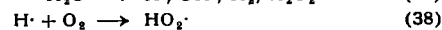
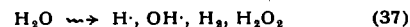
Die Oxydation von Fe(II)-Ionen in saurer, lufthaltiger Lösung wird oft zur chemischen Dosimetrie ionisierender

gelöst: Substanz	O_2	Redox- Pot. V	α -Strahlen		γ -Strahlen	
			Produkt	G	Produkt	G
—	—	—	H_2O_2	0,95	—	—
—	—	—	H_2	1,8	—	—
—	—	—	O_3	0,42	—	—
H_2O_2	+	—	H_2O_2	1,1	H_2O_2	1,6
—	—	—	—	—	H_2O	intensitäts- abhängig (Ketten- reakt.)
Cystein	—	— 0,27	Cystin	—	Cystin	9
Cystein	+	—	Cystin	—	Cystin	30—70
J^-	—	+ 0,53	$\frac{1}{2} \text{J}_2$	1,6—10	$\frac{1}{2} \text{J}_2$	0,3—1,5
J_2	—	—	—	—	2J^-	~ 2
Fe^{3+} (0,8 n H_2SO_4)	—	+ 0,75	Fe^{3+}	3,6	Fe^{3+}	8,2
Fe^{2+} (0,8 n H_2SO_4)	+	—	Fe^{3+}	6,1	Fe^{3+}	15,45
Br^-	—	+ 1,07	$\frac{1}{2} \text{Br}_2$	2—10	—	—
JO_2^-	—	+ 1,20	$\frac{1}{2} \text{J}_2$	0,01	$\frac{1}{2} \text{J}_2$	3,2
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	—	+ 1,36	2Cr^{3+}	6,0	2Cr^{3+}	3,0
Cr^{3+} (alkal.)	—	—	CrO_4^-	0,5	—	—
Ce^{4+}	—	+ 1,44	Ce^{3+}	2,9	Ce^{3+}	2,4
Ce^{3+} (alkal.)	—	—	Ce^{4+}	3,2	Ce^{4+}	1,8
MnO_4^-	—	+ 1,69	MnO_2	4	MnO_2	11
Benzol	—	—	—	—	Phenol	0,42
Benzol	+	—	—	—	Phenol	2,1
Phenol	—	—	—	—	—	—
Phenol	+	—	—	—	o-Chinon	2,7
Tetranitro- methan	+—	—	—	—	Nitroform	3,7
Methanol	—	—	—	—	Glykol	3,0

Tabelle 4. Beispiele *) für Redox-Reaktionen in wässriger Lösung durch α - und γ -Strahlen

*) Ausführliche Zusammenstellung bei *M. Lefort*⁷³).

Strahlung benutzt (*Fricke*-Dosimeter). Die chemische Dosimetrie hat bei vielen Untersuchungen Vorteile gegenüber den physikalischen Dosis-Messungen. Die Dosisleistung läßt sich mit einer Fe(II)-Lösung in beliebig geformten Reaktionsgefäßen ermitteln und man erhält bei inhomogenem Strahlungsfeld sofort die mittlere Dosisleistung. Der Zusammenhang zwischen Dosis und chemischem Umsatz eines Dosimeters muß für die betreffende Strahlung durch Vergleich mit den physikalischen Methoden ermittelt worden sein. Die G-Werte für die Fe(II)-Oxydation durch verschiedene Strahlen sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Pro 100 eV von der Lösung absorbierter Energie werden umso mehr Fe(II)-Ionen oxydiert, je geringer die spezifische Ionisation der Strahlung ist. Dies wird aus dem Reaktionsschema der Fe(II)-Oxydation verständlich:



Oxydierend wirken somit das molekular gebildete H_2O_2 , die OH-Radikale aus der R-Reaktion und das aus den H-Atomen der R-Reaktion gebildete HO_2 -Radikal. Letzteres ist gegenüber Fe^{2+} -Ionen sogar oxydativ dreiwertig und hat den Hauptanteil an der Oxydation. Je größer die Ionisationsdichte der Strahlung, desto weniger freie H-Atome werden pro 100 eV absorbierter Energie gebildet (Tabelle 3), desto geringer wird deshalb die Fe^{3+} -Ausbeute.

Zur praktischen Anwendung der Dosimetrie mit Fe(II)-Lösungen: Die Lösung enthält *Mohrsches Salz* in einer Konzentration von etwa 10^{-3} mol/l in 0,8 n H_2SO_4 . Das zur Herstellung der

⁶⁹) *M. M. Mann, A. Hastrulid u. J. T. Tate, Physic. Rev. 58, 340 [1940].*

⁷⁰) *N. E. Bradbury u. H. E. Tatel, J. chem. Physics 2, 835 [1934].*

⁷¹) *R. L. Platzman, National Acad. Sci. Nat. Res. Council Publication 305, Physical and chemical aspects of basic mechanisms in radiation biology [1953].*

⁷²) *W. M. Dale, Discuss. Faraday Soc. 12, 293 [1952].*

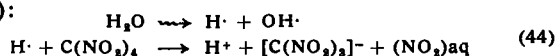
⁷³) Vgl. *M. Lefort in M. Haissinsky: Actions chimiques et biologiques des radiations, Masson et Cie, Paris 1955. Ser. 1.*

Lösung benutzte Wasser muß frei von organischen Verunreinigungen sein. Die Bestrahlung soll nicht soweit geführt werden, daß die Konzentration der Fe(II)-Ionen bis unter die „kritische“ von etwa 10^{-4} mol/l sinkt; die Dosis darf nicht mehr als $5 \cdot 10^4$ r betragen, weil die Reaktion danach wegen des eingetretenen Verbrauchs an gelöstem Sauerstoff mit kleinerem G-Wert abläuft. Das gebildete Fe(III) wird spektrophotometrisch bestimmt (Extinktionskoeffizient von Fe(III) bei 304 m μ : $2240 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$). Bei Einwirkung harter γ -Strahlung entsprechen 1000 r einer Fe(III)-Bildung von $15,5 \cdot 10^{-6}$ mol/l (G: 15,45). Mißt man nach der Bestrahlung eine Extinktion E bei einer Küvettenstichttiefe d, so war die Dosis in r:

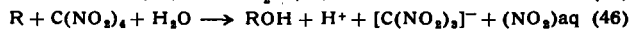
$$r = 2,90 \cdot 10^4 \frac{E}{d} \quad (43)$$

Organische Stoffe werden in wäßriger Lösung meist oxydiert⁷³): Alkohole zu Aldehyden, Aldehyde zu Säuren, Säuren decarboxylieren oder kondensieren zu Di-Säuren. Aromatische Verbindungen werden hydroxyliert, die Oxydation kann, besonders bei Anwesenheit von O_2 in der Lösung, zu den Chinonen fortschreiten. Amine und Aminosäuren werden deaminiert und decarboxyliert. Schließlich bilden sich in Gegenwart von Sauerstoff zahlreiche Peroxyde und Persäuren. Chlorreiche organische Verbindungen, wie Chloroform, Chloralhydrat und Tetrachloräthylen werden in wäßriger Lösung rasch zersetzt unter HCl-Bildung⁷⁴). Die eintretende p_H -Veränderung läßt sich durch einen p_H -Farbindikator (z. B. Bromkresol-Purpur) sehr empfindlich nachweisen. Solche Lösungen werden unter standardisierten Bedingungen als empfindliche Nachweis- und Dosis-Meßgeräte für γ -Strahlung verwendet (*single phase-dosimeter*). Bei Anwendung eines Überschusses der organischen Verbindung wird die Empfindlichkeit gesteigert bis zu 1 r (*two-phase-dosimeter*). Bei chemischen Dosimetern ist die durch Farbveränderung leicht ablesbare Dosisanzeige von Vorteil, ohne daß Analyse oder, wie bei der photographischen Dosismessung, Entwicklung notwendig ist.

Reduktion organischer Stoffe in wäßriger Lösung wird seltener beobachtet. Tetranitromethan wird in wäßriger Lösung reduziert, wobei sich das entstehende Nitroform wegen seines großen Extinktionskoeffizienten ($1,5 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei 350 m μ) empfindlich nachweisen läßt⁷⁵). Tetranitromethan hat ein recht hohes Oxydationsvermögen und reagiert mit zahlreichen freien Radikalen in wäßriger Lösung unter Bildung der Nitronsäure des Nitroforms. Die Reaktion wurde als Elektronen-Übertragung bei gleichzeitiger Abspaltung einer Nitro-Gruppe formuliert⁷⁵):



OH-Radikale lassen sich im Wasser durch Zugabe kleiner Mengen geeigneter organischer Stoffe RH in reduzierende organische Radikale umwandeln. Unter diesen Bedingungen wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Nitroform-Bildung verdoppelt, da organische freie Radikale ebenfalls Tetranitromethan reduzieren:



c) Zersetzung des Wassers durch Reaktor-Strahlung

Im inhomogenen Reaktor ist das Moderatorwasser der γ -Strahlung der Spaltung und der Spaltprodukte ausgesetzt sowie der Einwirkung energiereicher Protonen bzw. Deuteronen, die durch das Abbremsen schneller Neutronen im Wasser frei gemacht werden. Als Zersetzungsprodukte entstehen Wasserstoff bzw. Deuterium und Wasserstoffperoxyd, bzw. bei höherer Temperatur Sauerstoff. Die Zersetzung des Wassers ist gering, solange es hohen Reinheitsgrad besitzt; denn dann tritt zwischen dem gebildeten

Wasserstoff und Wasserstoffperoxyd bzw. Sauerstoff eine sehr wirksame, durch freie Radikale katalysierte Rückreaktion ein (31–32). Sobald jedoch Verunreinigungen in kleiner Menge in das Wasser gelangen, wird die Rückreaktion unterbunden und die Zersetzung geht mit größerer Geschwindigkeit (vgl. 33–35) vor sich. Die wichtigsten technischen Verunreinigungen sind Ionen des Aluminiums, Eisens, Mangans, Chroms und Urans aus der Korrosion metallischer Bauteile oder undichter Brennstoffelemente. Befindet sich das Wasser in Berührung mit Luft, in der durch Strahlung nitrose Gase entstehen (Tabelle 2), gelangen ebenfalls Verunreinigungen in das Wasser, die seine Zersetzung fördern. Man hält deshalb schweres Wasser meist unter einer Atmosphäre reinen Heliums. Das durch die Zersetzung gebildete Knallgasgemisch wird durch einen Gaskreislauf entfernt, in dem das Gasgemisch eine Apparatur zur katalytischen Verbrennung passiert; meist besteht ein Defizit an Sauerstoff in der explosiven Mischung, weshalb zusätzlich etwas Sauerstoff zugeführt wird, um das gesamte entweichende Deuterium wieder in D_2O zu überführen.

Beim Anfahren eines Reaktors nimmt die Konzentration der Zersetzungs-Produkte in der flüssigen Phase mit der Zeit zunächst zu, um schließlich bei konstanter Leistung eine stationäre Konzentration zu erreichen^{62, 76}); jetzt treten erfahrungsgemäß die entwickelten Gase mit konstanter Geschwindigkeit in die Helium-Atmosphäre aus. Die Geschwindigkeit des Übergangs in die Gasphase ist proportional der Konzentration $D_2 + \frac{1}{2} O_2$ in der Flüssigkeit. Die Gesamt-Geschwindigkeit der Bildung von $D_2 + \frac{1}{2} O_2$ steigt mit der Leistung des Reaktors an. Da im stationären Zustand beide Geschwindigkeiten gleich sein müssen, folgt hieraus, daß die stationäre Konzentration der Zersetzungsprodukte im Wasser mit steigender Reaktorleistung größer wird. Nun ist die Geschwindigkeit der Kettenreaktion der Rekombination zu D_2O in der flüssigen Phase um so größer, je größer die Konzentrationen der Zersetzungsprodukte hier sind. Infolgedessen verläuft die Rekombination mit steigender Reaktorleistung effektiver, d. h. die „spezifische“ Geschwindigkeit der Wasser-Radiolyse

$$\frac{\text{Geschwindigkeit der Wasser-Zersetzung}}{\text{Reaktorleistung}}$$

wird um so kleiner je größer die Reaktorleistung ist⁷⁶).

Besonderes Interesse verdienen Untersuchungen über die Wasser-Zersetzung in Leistungs-Reaktoren, die bei hoher Temperatur arbeiten⁷⁷). Wasserstoff und Sauerstoff, die hier gebildet werden, vermögen lokales Kochen an der Oberfläche von Brennstoffelementen hervorzurufen, wodurch Probleme der Wärmeübertragung und der Reaktor-Kontrolle entstehen. Sauerstoff im Wasser kann ferner Korrosionen verursachen. Die Geschwindigkeit der Rekombination der Zersetzungsprodukte in der flüssigen Phase wird mit steigender Temperatur größer. Verunreinigungen im Wasser wirken sich auf die Zersetzung bei hohen Temperaturen (200 °C) wesentlich geringer aus als bei niedrigen Temperaturen^{76, 77}). In einem abgeschlossenen $H_2O-H_2-O_2$ -System tritt zwischen 150–260 °C eine sehr rasche Rückreaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff in der Gasphase ein⁷⁷). Bei Anwesenheit geringer Mengen organischer Stoffe im Wasser wird CO_2 gebildet und es besteht ein Defizit an O_2 im entwickelten Gasgemisch; andererseits werden Korrosionen inhibiert, so daß anzunehmen ist, daß metallische Bauteile langsamer oxydiert werden als organische Stoffe im Wasser⁷⁷).

⁷⁴) G. R. Freeman, A. B. van Cleave u. J. W. T. Spinks, Canad. J. Chem. 32, 322 [1954]. W. Minder, Brit. J. Radiology 24, 435 [1951].

⁷⁵) A. Henglein u. J. Jaspert, Z. physik. Chem., N. F., 72, 324 [1957].

⁷⁶) P. J. Dolin u. B. V. Ershler, Proc. Inter. Conf. Genf 1955, United Nations, 7, 564 [1956].

⁷⁷) J. R. Humphreys, ebenda 7, 583 [1956].

Im homogenen Reaktor wirkt auf das Wasser als Strahlung geringer spezifischer Ionisation die γ - und β -Strahlung der Spaltung und Spaltprodukte ein. Größere spezifische Ionisation haben die energiereichen Protonen bzw. Deuteronen aus der Abbremsung schneller Neutronen. Schließlich treten als Strahlung enorm großer Ionisationsdichte die Spaltkerne des Urans auf (10^5 Ionenpaare pro μ). Die Bildung molekularer Zersetzungsprodukte (30) in den Bahnen dieser Teilchen hoher spezifischer Ionisation ist gegenüber der R-Reaktion (23) bei weitem bevorzugt. Aus der Zersetzung des Wassers durch die Strahlen kleiner Ionisationsdichte werden nicht genügend freie Radikale gebildet, die die molekularen Zersetzungsprodukte so effektiv rekombinieren (31–32) wie im inhomogenen Reaktor.

Die Zersetzung des Wassers im homogenen Reaktor steigt mit dem Verhältnis

$$\frac{\text{Energie der Spaltkerne}}{\text{gesamte Strahlenenergie}}$$

Dieses Verhältnis beträgt mehr als 0,9. Verunreinigungen haben hier nur geringen Einfluß auf die Gasentwicklung und hohe Temperatur bewirkt hier keine Herabsetzung der Wasserzersetzung^{76, 78}). Die Gasentwicklung ist von der Natur des Anions der Uranverbindung kaum abhängig; aus Uranyl-nitrat-Lösungen hoher Konzentration wird Stickstoff gebildet. Gegen Strahlung ist in wäßriger Lösung die sechswertige Oxydationsstufe des Urans stabil⁷⁸).

Eingegangen am 19. Juni 1958 [A 899]

⁷⁶) J. W. Boyle, C. J. Hochanadel, T. J. Sworski, J. A. Ghormley u. W. F. Kieffer, ebenda 7, 576 [1956].

Analytisch-technische Untersuchungen

Die Bestimmung kleiner Kobalt-Gehalte in Erzen, Roheisen und Stählen

Von Dr. G. GRAUE, Dr. S. ECKHARD und W. GRADTKE

Metallurgische Abteilung Duisburg-Ruhrort der Phoenix-Rheinrohr AG. und Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf

Die Kenntnisse des Kobalt-Gehaltes von Bauteilen für Reaktoranlagen, die starker Neutronenbestrahlung ausgesetzt sind, ist von Interesse. Es wird ein photometrisches Verfahren angegeben, das sehr genaue Werte liefert.

Aktivierung des Stahls

Bis vor wenigen Jahren spielte Kobalt lediglich als Legierungselement im Stahl in größeren, analytisch genügend genau erfaßbaren Mengen eine Rolle. Neuerdings wurde es jedoch notwendig, wesentlich kleinere Kobalt-Gehalte genau zu bestimmen, weil man in der Kerntechnik die Wirkung der Spurenelemente in ganz anderer Weise beobachten und beurteilen muß, als es bisher aus metallurgischen Gründen erforderlich war.

Wird ein kobalt-haltiges Material in Reaktoranlagen von langsamen Neutronen bestrahlt, so bildet sich das radioaktive ⁶⁰Co-Isotop, das eine γ -Strahlung von etwa 1,3 MeV mit einer Halbwertszeit von 5,2 Jahren aussendet. Wegen des verhältnismäßig hohen Einfangquerschnittes von 36 barn des Kobalts gegenüber langsamen Neutronen kann die entstehende Aktivität je nach Stärke des Neutronenflusses und Bestrahlungsdauer schon bei kleinen Gehalten stören. Unabhängig von der Frage, ob die gleichzeitige Aktivierung anderer Elemente oder sogar des Grundmaterials Eisen diejenige des Kobalts überdeckt oder ob die gesamte Aktivierung durch geeignete Werkstoffauswahl sowie durch konstruktive Maßnahmen im Reaktorbau vermieden werden kann, ist die genaue Kenntnis kleiner Kobalt-Gehalte und daher deren genaue analytische Bestimmung von besonderer Bedeutung.

Leider müssen viele Angaben über Kobalt-Gehalte mit Vorsicht aufgenommen werden, da bei der Analyse erhebliche Verluste auftreten bzw. niedrige Gehalte durch methodische Fehler vorgetäuscht werden können. So erfordern alle Analysenverfahren die Aufstellung von Vergleichskurven. Die hierfür benutzten Eisen- und Mangan-Präparate können aber beachtliche Mengen Kobalt enthalten. Es war daher notwendig, möglichst unter Einsatz bekannter, dem Laboranten gewohnter Reaktionen für die

in der Produktionskontrolle notwendige Serienanalyse sichere und einfache Verfahren zur quantitativen Analyse des Kobalts aufzustellen.

Analyse des Kobalts

Zur Bestimmung von Kobalt gibt es viele Methoden. So kann Kobalt gravimetrisch (z. B. mit α -Nitroso- β -naphthol oder mit dem Na-Salz der Anthranilsäure (o-Aminobenzoesäure)), maßanalytisch, potentiometrisch, elektrolytisch, polarographisch, photometrisch und spektralanalytisch bestimmt werden. Die spektralanalytische Bestimmung sehr kleiner Kobalt-Gehalte im Eisen ist ohne chemische Anreicherung bisher nicht mit der notwendigen Genauigkeit möglich.

Photometrische Bestimmung mit α -Nitroso- β -naphthol

Die Problematik der Analyse zeigen Versuche, Kobalt in Stahl mit α -Nitroso- β -naphthol zu bestimmen. Diese Methode wurde kürzlich¹⁾ für die Kobalt-Bestimmung in Erden und Gesteinen vorgeschlagen. Kobalt bildet mit dem Reagens einen roten Komplex, der selektiv in Amylacetat ausgeschüttelt und in diesem photometrisch bestimmt werden kann. Es soll einmaliges Ausschütteln genügen, doch dürfen nicht mehr als 10 μ g Co in 5 ml Amylacetat vorliegen. Für die Stahlanalyse würde das einer Einwaage von 50 mg entsprechen.

Bereits bei der Aufstellung der Eichkurven, wobei alle angegebenen Bedingungen beachtet wurden, zeigte sich, daß die Trennung der Phasen ungenau und zeitraubend ist und außerdem das Eisen, aber auch schon die im Stahl üblichen Mengen von Mangan und Kupfer stark stören. Die Analyse von Stählen mit bekanntem Kobalt-Gehalt ergab die in Tabelle 1 zusammengestellten Werte, die auch starke Störungen durch Chrom und Nickel erkennen lassen.

¹⁾ L. J. Clark, Analytic. Chem. 30, 1153 [1958].