

Strahlenchemische Reaktionen in Lösungen

D. Schulte-Frohlinde, Karlsruhe

GDCh-Ortsverband Karlsruhe am 11. Januar 1962

Unter Energieleitung wird die intermolekulare Übertragung von Energie verstanden, die nicht durch Radikaldiffusion oder Wärmeübertragung zustande kommt. Am System cis-trans-4-Nitro-4'-methoxy-stilben/Terphenyl/Benzol konnte eine strahlenchemische cis-trans-Umlagerung durch Energieübertragung mit Hilfe der Fluoreszenzemission und -reabsorption chemisch nachgewiesen werden. Das System eignet sich zur Absolutmessung der Ausbeute der Energieübertragung. Die übertragene Energie beträgt bei Anregung mit 50 kV-Röntgenstrahlen in lufthaltiger Benzol-Terphenyl-Lösung 1,6 % der absorbierten Strahlenenergie. Eine höhere Ausbeute der Energieübertragung wird im System Brombenzol/Benzol mit und ohne Zusatz von Radikalfängern erreicht. Die Energieleitung vom Benzol zum Brombenzol geschieht strahlungslos.

Den Energieübertragungsprozessen schließen sich beim Ablauf einer strahlenchemischen Reaktion die diffusionsbestimmten Reaktionen energiereicher Radikale an. Mit Hilfe der Entfärbung von Farbstofflösungen in Gegenwart von Schutzstoffen lässt sich die verschiedene Reaktivität der bei der Wasserradiolyse auftretenden Radikale nachweisen. In sauerstoff-haltigen Lösungen können die Wirkungen der OH- und der HO₂- bzw. O₂²⁻-Radikale unterschieden werden. In sauerstoff-freien Lösungen dagegen können in Abhängigkeit vom pH die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten des Wasserstoffradikals und des solvatisierten Elektrons bestimmt werden. [VB 563]

Photochemische Untersuchungen an nichtkonjugierten Ketonen in Lösung

G. Quinkert, Braunschweig

GDCh-Ortsverband Berlin, am 29. Januar 1962

Das im photochemischen Primärprozeß aus I gebildete Alkyl/Acyl-Radikalpaar II unterliegt neben der zu keiner strukturellen Änderung führenden Rekombination (befindet sich der Carbonylchromophor in Nachbarstellung zu einem Asymmetriezentrum, so kann unter Änderung der Konfiguration Photoepimerisierung eintreten) einer intramolekularen, homolytischen H-Verschiebung aus der α-Stellung des Acyl-Radikals hin zur Alkyl-Radikalstelle (III). Dabei verschwinden beide Radikale in einem einzigen Prozeß, und das eigentliche photochemische Reaktionsprodukt ist das Keten IV.

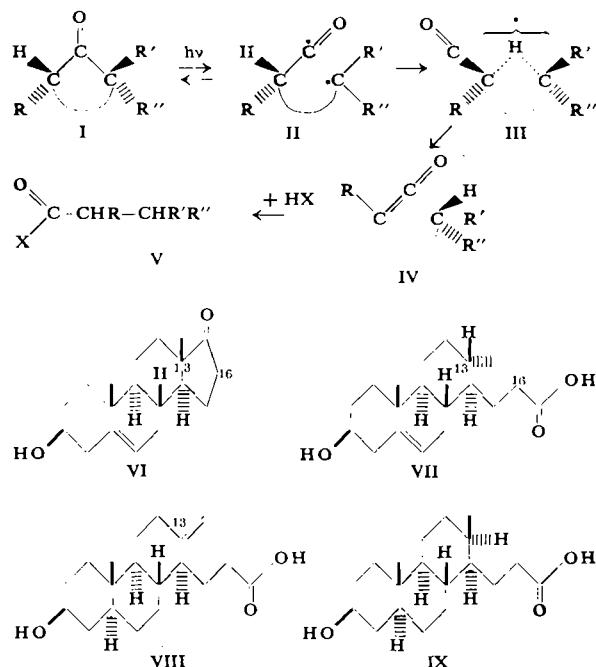
Bereits nach kurzer Bestrahlung lässt sich IR-spektroskopisch die für Ketene charakteristische Bande bei 2150 cm⁻¹ nachweisen, welche nach Zugabe von Substanzen, die sich an Ketene addieren, verschwindet. In wasserhaltigen Solventien bestrahlt entstehen Säuren (V; X=OH); in Gegenwart prim. oder sek. Amine können die Amide (V; X=NR₁R₂) isoliert werden.

Besitzt keines der zur Carbonylgruppe nachbarständigen C-Atome mindestens ein H-Atom, so entfällt die zum Keten führende H-Verschiebung.

Daß die homolytische H-Wanderung über III verläuft, geht aus der experimentell nachweisbaren Bedeutung der Ringspannung hervor: In Gegenwart von Cyclohexylamin liefert Campher bei der Bestrahlung das zugehörige Amid in einer Ausbeute von < 1%; unter den gleichen Bedingungen ist das Amid des Homocamphers zu > 15 % isolierbar.

Die Bestrahlung von Androst-5-en-3β-ol-17-on (VI) in wasserhaltigen organischen Solventien und seines C₁₃-Epimeren

liefert stereospezifisch einzig VII. Das H-Atom wandert von C₁₆ nach C₁₃ von der β-Seite aus. Den Nachweis der α-konfigurierten CH₃-Gruppe an C₁₃ erbringt die mit Hilfe von Lithium/Äthylendiamin vorgenommene chemische Reduktion der exocyclischen, isolierten Doppelbindung am Ring C in VIII, die zum thermodynamisch stabileren Produkt führt; die katalytische Hydrierung von VIII ergibt das andere Epimere IX.



Kann sich das Acyl-Radikal des Alkyl/Acyl-Radikalpaars durch Eliminierung von CO zu einem Benzyl- oder Allyl-Radikal stabilisieren, so tritt dieser Radikalzerfall bevorzugt ein und die Säurebildung praktisch völlig zurück. [VB 567]

Über Chemie-Kernreaktoren

H. Krauch, Heidelberg

Karlsruher Chemische Gesellschaft, 1. Februar 1962

Zur direkten Verwendung der bei der Kernspaltung in Atomreaktoren frei werdenden Strahlungsenergie für chemische Reaktionen wurden Chemie-Kernreaktoren projektiert. Wird nur die aus γ-Strahlung und Neutronen bestehende Reaktormischstrahlung verwendet, so beträgt die Strahlungsleistung bis zu einigen MW_{rad}. Der Materialfluß wird durch thermische Neutronen aktiviert, falls Isotope mit großem Einfangquerschnitt vorhanden sind. Durch Einbau von Neutronenumwandlern können die Neutronen aber z.T. abgefangen und in zusätzliche nutzbare γ- und β-Strahlung verwandelt werden.

Ein Mantelreaktor wurde projektiert, bei dem das zu bestrahlende Material durch einen zylindrisch um ein Siedewasserreaktor-Core gelegten Mantel fließt. Dabei können wirtschaftlich optimale Bedingungen sowohl für die Energieerzeugung als auch für die chemische Reaktion im Mantel gewählt werden. Zur Berechnung der Strahlungsabsorption wurde ein Programm entwickelt. Für die Phenol-Synthese aus Benzol und Wasser unter 20 atü Sauerstoff bei 190 °C wurden Selbstkosten von 1000 bis 1200 DM pro Tonne errechnet (Tagesleistung 87,6 t), während die Darstellung von Glykol aus Methanol wegen der niederen Ausbeute nicht wirtschaftlich zu werden verspricht. Die Synthese von Hydrazin aus Ammoniak führt bei Verwendung der kineti-