

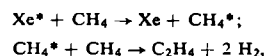
II. Konferenz der Internationalen Atomenergiebehörde (IAEA) über die Anwendung von Großstrahlenquellen in der Industrie

Salzburg, vom 27. bis 31. Mai 1963

Etwa 190 Chemiker, Physiker, Ingenieure und Wirtschaftler aus 25 Ländern diskutierten in Salzburg den seit der 1. Konferenz in Warschau 1959 erzielten Fortschritt in der industriellen Anwendung von Großstrahlenquellen. Bislang ist der Umfang industriell wichtiger Anwendungen weit hinter der Erwartung zurückgeblieben: eine breit angelegte Grundlagenforschung und vergleichende Untersuchungen mit Isotopen-Strahlenquellen und Beschleunigermaschinen sind notwendige Voraussetzungen für eine weitere günstige Entwicklung.

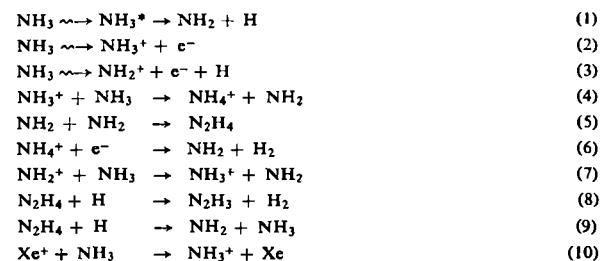
Mechanismus strahlenchemischer Reaktionen

R. Roberts (Wantage) zeigte am Beispiel der Gasphasenradiolyse des Methans, daß Reaktionen elektronisch angeregter Partikel z. B.



Ion-Molekül-Reaktionen (z. B. $\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2$) und Reaktionen freier Radikale allgemein die Mechanismen strahlenchemischer Prozesse bestimmen, für deren detailliertes Studium besonders die Photochemie bedeutsam ist. Einen interessanten Mechanismus hat die strahleninduzierte ionische Polymerisation z. B. des Isobutylen, die durch Spuren von H_2O inhibiert wird, während bei der konventionellen ionischen Polymerisation Wasser als Kokatalysator notwendig ist. Durch Oxyde des Zn, Ni, Cr oder durch Glaspulver kann der G-Wert (Zahl der umgewandelten Moleküle pro 100 eV absorbierte Energie) für den Umsatz von Isobutylen auf 107 gesteigert werden. Die Strahlenpolymerisation von Monomeren wie Trioxan, Diketen oder Hexamethyl-cyclotrisiloxan, die zu kristallinen Polymeren führt, verläuft nur im festen Zustand.

Nach W. H. Johnston (Baltimore) sind für die Hydrazinsynthese aus NH_3 die Elementarprozesse (1) bis (9) wichtig ($\text{G}_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0,5$). Bei Zusatz von viel Kr oder Xe trägt im wesentlichen (10) zur Hydrazinbildung bei; die Entstehung der nach (8) und (9) störenden H-Atome wird unterdrückt ($\text{G}_{\text{N}_2\text{H}_4} = 2,2$; Bestrahlung mit Deuteronen).

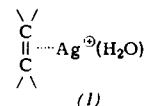


Bei γ -Bestrahlung von NH_3 erhielt E. Schwarz (Saclay) Hydrazin mit G-Werten von 0,1–0,2, durch Zusatz von Isopropanol (Scavenger für H) ließ sich $\text{G}_{\text{N}_2\text{H}_4}$ auf 0,4 erhöhen. Spuren von O_2 setzten die Hydrazinausbeute stark herab. Die strahlenchemische Bildung von Anilin aus $\text{NH}_3/\text{Benzol}$ ($\text{G}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2} = 1,2$ bei 23 °C, 5,0 bei 190 °C) wird durch O_2 , ZnO und ThO_2 beeinflusst.

Strahleninduzierte Polymerisationsreaktionen

Mehr als 25 g Polyäthylen ($\text{G}_{\text{Polym.}} = 6 \cdot 10^4$) pro Liter und Stunde erhielt S. Rösinger (Frankfurt/Main-Höchst) durch γ -Bestrahlung von Äthylen in wäßriger AgClO_4 -Lösung bei ca. 25 °C und maximal 16 atm. Es konnte nicht entschieden

werden, ob das Äthylen bereits durch die Einwirkung der Radiolyseprodukte des Wassers auf den Komplex (1) polymerisiert, oder ob aus (1) zunächst Verbindungen des Ag^{2+} gebildet werden, die nach einem Redoxmechanismus die Polymerisation auslösen.



Durch γ -Strahlen induzierte Copolymerisation von Äthylen (ca. 550 atm) mit Styrol, Acrylnitril, Methacrylsäuremethylester, Vinylacetat, Vinylchlorid, Buten, Propylen, Isopren, Methylvinylketon und anderen bei 20 °C gelang M. Steinberg (Upton). Wird bei der Copolymerisation von Äthylen und Chlortrifluoräthylen eine bestimmte Dosisleistung überschritten, so explodiert das System. Auch mit Tetrafluoräthylen lassen sich Äthylen, Propylen und Butylen bei –78 °C durch γ -Bestrahlung copolymerisieren, wie Y. Tabata (Tokio) berichtete. Die Kinetik der durch γ -Strahlen induzierten Polymerisation von Vinylacetat untersuchte H. A. Dieu (Lüttich) bei +25 bis –40 °C. Zusatz von Azoisobuttersäuredinitril erhöhte die Polymerisationsgeschwindigkeit; unterhalb –10 °C wurde eine Induktionsperiode beobachtet.

Kalorische und ESR-spektroskopische Messungen von I. M. Barkalov (Moskau) deuten darauf hin, daß kurzlebige Anregungszustände eine wichtige Rolle bei der Strahlenpolymerisation von festem Vinylacetat und Acrylnitril (–196 bis –100 °C) spielen. Am Ende der Bestrahlung hört die Polymerisation auf; Lage und Intensität eines während der Bestrahlung aufgetretenen ESR-Signals bleiben unverändert. I. M. Barkalov untersuchte auch die Strahlenpolymerisation von Phenylacetylen, Phenylpropin und anderen Acetylenverbindungen bei tiefen Temperaturen; es wurden Polymere mit Molekulargewichten um 1000 erhalten.

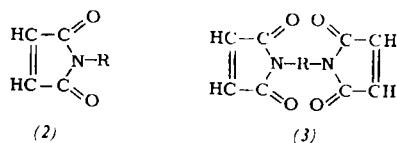
H. Yoshida (Kyoto) berichtete über die Strahlenpolymerisation von Aldehyden, Ketonen und Ketenen bei tiefen Temperaturen (zumeist in festem Zustand), die zu Polyacetalen führt. Aus Ketenen werden als Hauptprodukte Polyester erhalten. Die Polymerisation von kristallisiertem trimerem Phosphornitrilchlorid (PNCl_2)₃ gelang A. Mele (Rom) durch γ -Bestrahlung. $(\text{PNCl}_2)_4$ hingegen wurde durch Bestrahlung nicht verändert.

J. Silverman (College Park, USA) berichtete über die Pfpfropfung von Styrol auf Polyäthylenfilme durch γ -Bestrahlung von mit Styrol getränkten Proben. H. A. Rutherford (Raleigh) pfpfropfte Vinylmonomere (z. B. Acrylnitril) im Dampfzustand auf Kunstfasern und Wolle. Eine andere Pfpfropfmethode wendete J. F. Kircher (Columbus) an: Durch γ -Bestrahlung von Polymethacrylat unter O_2 werden Peroxyde gebildet, die bei 60 °C eine Pfpfropfung von Vinylpyrrolidon auf das Polymere ermöglichen. A. Országh (Warschau) pfpfropfte Styrol und Acrylnitril auf Perlon. Über die Pfpfropfung gasförmiger Vinylmonomere auf anorganische Materialien und Kunstfasern berichtete B. L. Tsetlin (Moskau).

Ein Anwendungsgebiet der strahleninduzierten Polymerisation ist die Herstellung von Holz-Kunststoff-Kombinationen durch Bestrahlung von Hölzern, die mit Vinylmonomeren getränkt wurden. Nach J. A. Kent (Morgantown) wird dadurch z. B. die Wasseraufnahme des Holzes stark herabgesetzt.

Sensibilisatoren für die strahlenchemische Vulkanisation von natürlichem Kautschuk und anderen Polymeren wie Polybutadien untersuchte R. L. Vale (Wantage). Beispielsweise

durch (2) und (3) konnte der G-Wert für die Vernetzung etwa um den Faktor 20 gesteigert werden. Maleinsäureanhydrid war wesentlich weniger wirksam.



R = Alkyl, Aryl

V. L. Karpov (Moskau) verglich die Wirkung von γ -Bestrahlung auf natürliche und künstliche Latices. Strahlenvulkanisierte Produkte sollen stabiler sein.

Katalyse

Durch γ -Bestrahlung kann die katalytische Aktivität von Molekularsieben [Linde Y, $\text{Na}_56(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}$] bei der Isomerisierung von Buten-(1) in Buten-(2) erheblich gesteigert werden, wie J. Turkevich (Princeton) nachwies. Ersetzt man Na jedoch durch NH_4 und treibt danach NH_3 durch Erhitzen aus, so besitzen diese „dekationisierten“ Molekularsiebe zahlreiche aktive Zentren, die sich durch Bestrahlung nicht wesentlich vermehren lassen. Sie haben Elektronen-Acceptoreigenschaften: adsorbiertes Triphenylamin liefert das ESR-Spektrum des Triphenylaminradikal-Ions.

Wie P. Tétényi (Budapest) berichtete, wird die katalytische Aktivität von Ni-Katalysatoren, z. B. für die Dehydrierung von Isopropanol, durch Neutronenbestrahlung verringert, während sie durch γ -Bestrahlung gesteigert werden soll.

Nach N. A. Krohn (Oak Ridge) führt die Inkorporierung von ^{35}S in $\text{MgSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Katalysatoren für die Dehydratisierung von Cyclohexanol zu einer Abnahme der katalytischen Aktivität. $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren für die Dehydrierung von Methylcyclohexan werden durch γ -Bestrahlung verbessert.

Präparative Strahlenchemie

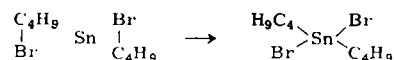
Nach F. S. Balestic (Saclay) verläuft die Bildung von Provitamin D₂ durch γ -Bestrahlung von Ergosterin mit einem maximalen G-Wert von 8. Aminosäuren können durch γ -Bestrahlung von wässrigen Ammoniumacetat-Lösungen mit G-Werten von 0,03–0,35 synthetisiert werden.

Über ein bei der Dow Chemical Comp. entwickeltes Verfahren zur Herstellung von Äthylbromid durch strahleninduzierte Anlagerung von HBr an Äthylen berichtete D. E. Harmer (Midland); die Anlage hat eine Kapazität von ca. 450 t pro Jahr. Das strahlenchemische Verfahren ($\text{GC}_2\text{H}_5\text{Br} \sim 10^5$) hat das früher bei der Dow betriebene konventionelle Verfahren ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HBr}$) völlig verdrängt.

Bei 400 °C führt die Chlorierung des Trichlorpentans unter Ringschluß zum Oktachlorcyclopenten, das bei 500 °C unter Dehalogenierung Hexachlorcyclopentadien liefert. Nach A. Almásy (Veszprém) gelingt diese Halogenierung unter γ -Bestrahlung bereits bei 170–220 °C und die Dehalogenierung bei 275 °C.

Die Synthese von Dibutyl-zinn-dibromid durch γ -Bestrahlung von Butylbromid und Zinnpulver bei 80 °C läuft nach

Yu. S. Ryabukhin (Moskau) unter Vororientierung von $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ durch Adsorption an der Metalloberfläche ab:



Der für die Bildung der zinnorganischen Komponente beobachtete G-Wert von maximal 3000 ist mit einem derartigen Mechanismus schwer vereinbar.

Über die Synthese der Eisentetracarbonylkomplexe $\pi\text{-LFe(CO)}_4$ (L = Maleinsäureanhydrid, Fumarsäuredimethylester, Vinylacetat, Methacrylsäuremethylester) durch γ -Bestrahlung von $\text{Fe(CO)}_5 + \text{L}$ berichtete E. Koerner von Gustorf (Mülheim/Ruhr). Eisentetracarbonylkomplexe von Vinylmonomeren bewirken bei Zusatz von organischen Halogenverbindungen die gleichzeitige Polymerisation und Schäumung von Vinylmonomeren bei 20 °C. Bestrahlung von Ferrocen in Halogenkohlenwasserstoffen führt zu Ferrocenium-tetrahalogenoferraten; Übergangsmetallcarbonyle in CCl_4 lieferten strahlenchemisch CO und Metallhalogenide.

Nach J. E. Machurek (Washington) eignen sich Systeme aus organischen Halogenverbindungen, z. B. Chloroform und Komplexverbindungen von Cr oder Co, z. B. die Acetylacetonate, zur Dosimetrie. Die Bestrahlungsprodukte des CHCl_3 setzen Metall-Ionen frei, die sich einfach bestimmen lassen.

Sterilisation

Eines der wichtigsten Gebiete industrieller Strahlenanwendung ist die Sterilisation, z. B. von medizinischen Artikeln in der fertigen Verpackung. S. Jefferson (Wantage), B. D. Baines (London) und C. G. Crawford (Slough) berichteten über Erfahrungen in Planung, Bau und Betrieb von großen γ -Bestrahlungsanlagen für die Sterilisation. Die Anwendung von Elektronenbeschleunigern zur Sterilisierung kostet nach N. W. Holm (Risø) ca. 150.– DM pro Stunde. Pulverförmige p-Aminosalicylsäure läßt sich nach Untersuchungen von E. Denti (Saluggia) durch γ -Bestrahlung einwandfrei sterilisieren.

Verschiedenes

Die Fixierung von atmosphärischem Stickstoff durch Bestrahlung von Luft im Kernreaktor studierte D. A. Landsman (Harwell); der G-Wert für die Bildung von NO_2 und NO ist abhängig von der Gesamtdosis und bei kleinen Dosen auch vom Druck. Bei Dosen von 10^8 rad ($3,85 \cdot 10^6$ rad/h) im Bereich von 5–30 atm und 150–500 °C ist $\text{G}_{\text{NO}} + \text{G}_{\text{NO}_2} = 1,08$. M. Steinberg (Upton) erhielt vergleichbare Werte.

Nach S. Ionescu (Bukarest) führt die Radiolyse von Methan durch Neutronen-, γ - oder α -Bestrahlung zur gleichen Produktverteilung. Ein von Yu. S. Ryabukhin (Moskau) entwickeltes In-Ga-Sn-Loop eignet sich als große γ -Strahlenquelle für technische Bestrahlungsprozesse. J. P. Culwell (Washington) und A. Schneider (Baltimore) berichteten über Entwicklungen im SNAP-Programm (Systems for Nuclear Auxiliary Power); die beim Zerfall von Radioisotopen, insbesondere ^{90}Sr , freiwerdende Energie wird thermoelektrisch in Strom (max. 500 Watt) verwandelt, mit dem Einrichtungen z. B. in Raumschiffen, Satelliten, Wetterstationen und Leuchtbojen betrieben werden können.

[VB 734]