

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEgeben von der GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

76. JAHRGANG

NR. 22 · SEITE 901-932

21. NOVEMBER 1964

Rückstoß-Reaktionen des Tritiums mit organischen Verbindungen

von DR. F. SCHMIDT-BLEEK UND DR. F. S. ROWLAND

CHEMISTRY DEPARTMENT, THE UNIVERSITY OF KANSAS, LAWRENCE, KANSAS (USA)

Aus Kernreaktionen stammende „heiße“ Tritiumatome mit mehr als thermischer Energie abstrahieren oder substituieren nach einer gewissen „Abkühlung“ in organischen Verbindungen (RH , RX) Wasserstoff oder Substituenten X (z. B. CH_3 , NH_2 , NO_2 , OH , $COOH$, F , Cl , Br , J). Bei allen Reaktionen mit Tritium beobachtet man zwischen protonierten und deuterierten Verbindungen Isotopie-Effekte. Für die Alternative Substitution oder Abstraktion, für die spezifische Reaktion an bestimmten C-Atomen und für die Isotopie-Effekte werden Modelle und Mechanismen diskutiert. Diesen liegen sterische, bindungs-energetische und kinetische Annahmen zugrunde.

I. Einleitung

Während die meisten chemischen Reaktionen dadurch ausgelöst werden, daß die erforderliche Aktivierungsenergie allen Reaktionspartnern gleichzeitig zugeführt wird, liefern Kernrückstoß-Prozesse energetisch ausgezeichnete Atome innerhalb eines sonst unveränderten Systems. Die zumeist radioaktiven Rückstoßatome werden bei fast allen Kernumwandlungen mit einer kinetischen Energie „geboren“, die weit über der chemischen Bindungen liegt [*]. Die Rückstoßatome befinden sich nicht im thermischen Gleichgewicht mit dem umgebenden Medium und müssen erst in den Bereich chemischer Reaktionsenergie „abgekühlt“ werden, ehe sie sich durch chemische Reaktionen stabilisieren.

1934 beschrieben Szilard und Chalmers als erste die chemischen Folgen einer Kernreaktion [1]. Sie konnten zeigen, daß die Neutronenbestrahlung flüssigen Äthyljodids zu radioaktivem Jod führt, das sich mit Wasser extrahieren ließ. Ein Teil des durch die Kernumwandlung $^{127}J(n,\gamma)^{128}J$ [**] entstandenen Jods mußte also die Jod-Kohlenstoff-Bindung verlassen haben. Szilard und Chalmers deuteten dieses Ergebnis damit, daß die beim Kernprozeß am Jod freiwerdende Rückstoßenergie ausreiche, um dessen chemische Bindung zum Kohlen-

stoff zu sprengen. Die Berechnung der bei der Kernumwandlung freiwerdenden Energien zeigt auch, daß die betroffenen Atome aus ihrer chemischen Bindung gelöst und viele Ångstrom weit in das umgebende Medium geschossen werden können [2]. Seit diesem Experiment am Äthyljodid ist eine Vielzahl von Publikationen über die chemischen Folgen von Kernreaktionen erschienen. Die Arbeiten hatten Kernreaktionen, z. B. am 3He , 6Li , ^{12}C , ^{14}N , ^{37}Cl , ^{81}Br und ^{127}J zum Gegenstand und erstreckten sich auf eine große Zahl organischer und anorganischer Verbindungen [3].

Zur Untersuchung der Rückstoß-Reaktionen sind besonders solche Elemente (Isotope) geeignet, die durch Kernumwandlungen radioaktive Tochterisotope in genügender Konzentration und mit ausreichender Halbwertszeit liefern.

II. Besonderheit der Rückstoß-Chemie des Tritiums

Aus mehreren Gründen ist die Rückstoß-Chemie des Tritiums von ganz besonderem Interesse. Tritium ist das einzige radioaktive Isotop mit den chemischen Eigenschaften des Wasserstoffs (von Isotopie-Effekten, die in diesem Zusammenhang eine untergeordnete Be-

[*] Bei einigen Kernprozessen (Isomerenübergang) ist nicht die resultierende Kernrückstoß-Energie entscheidend, sondern die hohe elektronische Anregung [3].

[1] L. S. Szilard u. T. Chalmers, Nature (London) 134, 462 (1934).

[**] ^{128}J ist ein β - und γ -Strahler mit einer Halbwertszeit von 25 min.

[2] A. C. Wahl u. N. A. Bonner: Radioactivity Applied to Chemistry. Wiley, New York 1951.

[3] Chemical Effects of Nuclear Transformation; Internat. Atomic Energy Authority, Wien 1961, Bd. 1 u. 2.

deutung haben, sei abgesehen). Nun ist Wasserstoff Bestandteil der zahlenmäßig meisten chemischen Verbindungen, und über die thermischen Reaktionen des Wasserstoffs ist bereits sehr viel bekannt. Aus Tabelle 1 geht hervor, daß Tritium durch Neutroneneinfang des ^6Li und ^3He leicht und in guter Ausbeute für Untersuchungen in der festen, flüssigen und gasförmigen Phase produziert werden kann. Moderne Meßmethoden erlauben, den schwachen β -Strahler Tritium ($E_{\max} \approx 0,015$ MeV) in praktisch jeder chemischen Verbindung zu verfolgen, z. B. rasch und präzis nach gaschromatographischer Trennung mit Gasdurchfluß-Zählern [4–6]. Es sei vermerkt, daß auch „trägerfreie“ nichtwählbar kleine Mengen radioaktiv markierter Verbindungen identifiziert werden können [7]. Sie haben beispielsweise die gleichen Wanderungsgeschwindigkeiten in Trennsäulen (d. h. Retentions- oder Eluierzeiten) wie die isopen Eichsubstanzen [*]. Analysen fester Verbindungen bedingen meist kompliziertere Methoden [10].

Rückstoß-Experimente mit Tritium in der Gasphase werden allgemein in 10 bis 30 ml Quarz- oder Pyrex-1720-Ampullen ausgeführt. Die zu untersuchenden Substanzen werden unter einem ^3He -Partialdruck von 10 bis 20 Torr eingeschmolzen. Nach einer einfachen Berechnung liefert eine einstündige Bestrahlung von $1/2$ ml ^3He (unter Normalbedingungen) mit einem Neutronenfluß von 10^{11} n/cm²·sec (thermische Neutronen) ca. $2,5 \cdot 10^{13}$ Tritiumatome, ca. $2,5 \cdot 10^6$ Zerfällen/min entsprechend.

Es sei darauf hingewiesen, daß „Doppelmarkierungen“ äußerst unwahrscheinlich sind, da etwa 107 mal weniger Tritiumatome produziert werden, als Substanzmoleküle während der Bestrahlung zugegen sind. Soll Lithium als Tritiumquelle verwendet werden, so werden allgemein etwa zehn Gewichtsprozent eines Lithiumsalzes der zu untersuchenden Substanz beigemischt. Die natürliche Häufigkeit des ^6Li (ca. 7,5 %) ermöglicht die Verwendung jeder beliebigen Lithiumverbindung, vorausgesetzt, ihre chemische Zusammensetzung führt nicht zu unerwünschten Begleitreaktionen und nur der Neutroneneinfang des ^6Li liefert ein Radioisotop.

III. Reaktionen des „heißen“ und des „abgekühlten“ Tritiums

Jedes Rückstoß-Tritium ist bei seiner Entstehung zu energiereich, um in chemischen Reaktionen eine Bindung einzugehen (siehe Tabelle 1). Erst wenn das „heiße“ Tritiumatom zunächst durch elektronische Wechsel-

[4a] R. L. Wolfgang u. F. S. Rowland, *Analytic. Chem.* 30, 903 (1958).

[4b] J. K. Lee et al., *Analytic. Chem.* 34, 741 (1962).

[5] W. Herr, F. Schmidt-Bleek u. G. Stöcklin, *Z. analyt. Chem.* 170, 310 (1959).

[6] G. Stöcklin et al., *Z. analyt. Chem.* 194, 406 (1963).

[7] F. Cacace, *Nucleonics* 19, 5, 45 (1961).

[*] Kürzlich wurde von Yang [8] berichtet, daß die gaschromatographische Trennung (oder teilweise Trennung) der Massen 16, 17, 18, 19, 20, 22 und 24 (= D- und T-substituiertes Methan) an Aktivkohle-Säulen möglich ist. Auch in unserer Arbeitsgruppe wurden solche Trennungen beobachtet. So konnte z. B. Cyclobutan (Masse 56) von tritiertem Cyclobutan (Masse 58) mit Hilfe einer Safrol-Chromosorb-Säule ($l = 15$ m) teilweise getrennt werden [9]. Diese Trenneffekte sind jedoch für die meisten markierten Verbindungen unter normalen Bedingungen verschwindend gering.

[8] K. Yang u. P. Gant, *Continental Oil Comp.* Persönliche Mitteilung.

[9] J. W. Root, E. K. C. Lee u. F. S. Rowland, *Science* (Washington) 143, 3607 (1964); sowie unveröffentlichte Ergebnisse.

[10] F. S. Rowland et al., *Intern. Atomic Energy Authority*, Wien 1961, Bd. 2, S. 67.

Tabelle 1. Die wichtigsten Daten über Kernprozesse, die als Tritium-Quellen für Rückstoß-Experimente verwendet werden.

Ausgangsizotop	^6Li	^3He
Natürliche Häufigkeit des Ausgangsizotops [%]	ca. 7,5	ca. $1,3 \cdot 10^{-4}$ [*]
Kernprozeß	$^6\text{Li} (n, \alpha) \text{T}$	$^3\text{He} (n, p) \text{T}$
Einfangquerschnitt thermischer Neutronen [barn]	945	5400
Rückstoßenergie des Tritiums [MeV]	2,73	0,192
Rückstoßenergie emittierter Partikel (α und p) [MeV]	2,06	0,57

[*] ^3He kann in „reiner“ Form bezogen werden (Preis pro Liter: \$ 150); für Rückstoß-Experimente mit Tritium [53] muß es jedoch unbedingt gereinigt werden.

wirkungen und Streuprozesse [11], dann durch elastische und unelastische Stöße mit dem Medium genügend Energie verloren hat, tritt es in eine chemische Verbindung ein.

Wolfgang und Mitarbeiter [12, 13] begründeten 1958 überzeugend, daß Rückstoß-Tritium unterhalb einer kinetischen Energie von etwa 1000 eV als neutrales Atom vorliegt. Es darf weiter angenommen werden [10], daß sich das Tritiumatom im Grundzustand befindet. Keines der bis heute vorliegenden experimentellen Ergebnisse widerspricht diesen Vorstellungen.

Was hat nun dazu geführt, dem Rückstoß-Tritium andere Reaktionsmöglichkeiten zuzuschreiben als sie für thermische Wasserstoff- und Deuteriumatome bereits bekannt waren? Warum spricht man von „heißen“ Reaktionen? Rückstoß-Experimente mit Tritium in Methan [10, 14] und Cyclopropan [15] zeigten, daß das durch Kernumwandlung erzeugte Tritium in diesen Verbindungen Wasserstoff ersetzen und auch unter HT-Bildung abspalten kann. Beide Reaktionen sind bisher für thermische Deuteriumatome nicht beobachtet worden. Wir werden weiter unten auf diese und andere typische „heiße“ Reaktionen ausführlich zu sprechen kommen. Definitionen für „heiße“ Reaktionen wurden von verschiedenen Autoren vorgeschlagen [13, 16]; uns scheint die folgende am verständlichsten zu sein:

Heiße Reaktionen werden durch energiereiche Atome ausgelöst, die sich zu keiner Zeit im thermischen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung befanden.

Die zu einer chemischen Reaktion erforderliche Energie wird ausschließlich (oder beinahe ausschließlich) von diesen Atomen aufgebracht.

Folgende Kriterien dienen dazu, „heiße“ Reaktionen des Rückstoßatoms von thermischen zu unterscheiden:

[11] S. K. Allison, *Rev. mod. Physics* 30, 1137 (1958).

[12] M. Amr El-Sayed, P. Estrup u. R. L. Wolfgang, *J. physic. Chem.* 62, 1356 (1958).

[13] M. Amr El-Sayed u. R. L. Wolfgang, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 3286 (1957).

[14] A. A. Gordus et al., *J. Amer. chem. Soc.* 79, 8432 (1957).

[15] J. K. Lee, B. C. Musgrave u. F. S. Rowland, *Canad. J. Chem.* 38, 1756 (1960).

[16] P. J. Estrup u. R. L. Wolfgang, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 2665 (1960).

1. Da die Reaktionsenergie ausschließlich vom heißen Atom aufgebracht wird, sollten heiße Reaktionen in erster Näherung temperaturunabhängig sein.
2. Durch Zusatz kleiner Mengen von Radikalfängern sollte die Ausbeute an Produkten heißer Reaktionen nicht beeinflußt werden. Radikalfänger wie O_2 , J_2 und NO eliminieren thermalisierte Rückstoßatome und deren Reaktionsprodukte (z. B. Radikale, die durch Anlagerung von thermischem Tritium an Olefine oder durch Wasserstoff-Abspaltung mit thermischem Tritium entstanden sind).
3. Die Ausbeute heißer Reaktionsprodukte sollte von Moderatoren (inerte Gase) abhängig sein; diese sollten das Energiespektrum der Rückstoßatome verändern, ohne an Reaktionen teilzunehmen.

Bezeichnen wir die Reaktionswahrscheinlichkeit (pro Stoß) eines Rückstoßatoms mit einem im System vorhandenen Reaktionspartner mit $P_i(E)$, so wird $P_i(E)$ für ein hochenergetisches Tritiumatom gleich Null sein. Stöße ab ca. 20 eV sind zu energiereich, um zu stabilen Verbindungen führen zu können (siehe Abb. 1). Das mehr und mehr „gebremste“ Tritiumatom kommt erst bei der Energie E_2 in einen Bereich, in dem es Bindungen eingehen kann, und $P_i(E)$ ist in den Grenzen $E_2 > E > E_1$ ungleich Null (E_1 ist die minimal erforderliche Reaktionsenergie; $E_1 > E_{\text{thermisch}}$).

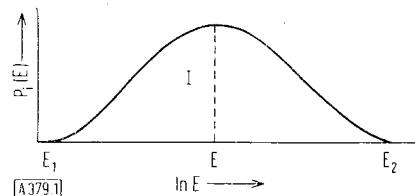


Abb. 1. Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeit einer heißen Reaktion von der kinetischen Energie des Tritiumatoms.

Wir werden weiter unten auf dieses Diagramm zurückkommen und mathematisch zeigen, wie die Ausbeute heißer Reaktionen von $P_i(E)$ und anderen Parametern abhängt.

IV. Prototypen „heißen“ Tritium-Reaktionen in organischen Systemen

A. Austausch von Wasserstoff gegen Tritium

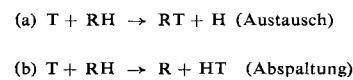
1955 berichteten Wolfgang, Rowland und Turton als erste über ein Rückstoß-Experiment mit Tritium [17]. Sie beobachteten eine Tritium-Inkorporation in Glucose, nachdem sie ein Gemisch von Glucose und Li_2CO_3 einer Bestrahlung mit thermischen Neutronen ausgesetzt hatten. Der schrittweise Abbau der bestrahlten Verbindung ergab, daß Rückstoßatome Bindungen mit Kohlenstoff eingegangen waren und daß die Tritium-Verteilung im Molekül nicht statistisch war.

[17] R. L. Wolfgang, F. S. Rowland u. C. N. Turton, Science (Washington) 121, 715 (1955).

Rowland und Mitarbeiter zeigten 1959 [18], daß beim Austausch von Wasserstoff gegen Tritium an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom, nämlich im kristallinen L(+)-Alanin, die Konfiguration fast ausnahmslos erhalten blieb. Später fanden Wolfgang und Mitarbeiter [19] bei Experimenten in der Gasphase, daß beim sec. Butylalkohol in über 90 % der Fälle die Konfiguration erhalten blieb. Sie zeigten weiterhin, daß cis- und trans-Dichloräthylen nach dem Tritium-Wasserstoff-Austausch zu etwa 70 % den ursprünglichen Molekülbau beibehielten [20]. Diese Ergebnisse weisen auf einen sehr schnellen, direkten Austauschmechanismus hin.

B. Wasserstoff-Abspaltung durch Tritium

1956 und 1957 konnten Wolfgang, Rowland und Mitarbeiter sowie Willard und Mitarbeiter zeigen [13, 14, 47], daß neben dem Austausch die Wasserstoff-Abspaltung durch heißes Rückstoß-Tritium eine wichtige Rolle spielt. Rückstoß-Experimente in flüssigem Methan und Äthan sowie in gasförmigem Methan ergaben zunächst, daß die wichtigsten Reaktionsprodukte HT und RT (RT = T-markiertes Muttermolekül) sind. Die Autoren zeigten weiterhin, daß der Zusatz von Radikalfängern zum Methan die Ausbeute an CH_3T kaum, die Ausbeute an HT jedoch merklich herabsetzte. Auch die für heiße Reaktionen geforderte Temperaturunabhängigkeit sowie der vorhergesagte Einfluß von Moderatoren (4He) auf die Verteilung der Reaktionsprodukte konnten experimentell bestätigt werden. In allen untersuchten Systemen sind die Reaktionen



für die Bildung der Reaktionsprodukte die weitaus wichtigsten. 5 bis 60 % der Gesamtaktivität können im markierten Muttermolekül auftreten; zumeist werden mehr als 25 % der Tritiumaktivität in Form von HT gefunden.

C. Abspaltung und Ersatz größerer Gruppen und Atome

Rückstoß-Experimente in substituierter Benzoesäure erwiesen, daß der Ersatz der Substituenten X (X = NH_2 , NO_2 , OH, $COOH$, F, Cl, Br und J) durch Tritium mit deren abnehmender Bindungsenergie zum aromatischen Ring stark wächst [23]. Entsprechend den Reaktionen (a) und (b) können wir annehmen, daß die Reaktionen



[18] J. G. Kay, R. P. Malsan u. F. S. Rowland, J. Amer. chem. Soc. 81, 5050 (1959).

[19] M. Henchman u. R. L. Wolfgang, J. Amer. chem. Soc. 83, 2991 (1961).

[20] D. Urch u. R. L. Wolfgang, J. Amer. chem. Soc. 83, 2997 (1961).

[21] J. K. Lee, B. C. Musgrave u. F. S. Rowland, J. phys. Chem. 64, 1950 (1960).

[22] J. W. Root, unveröffentlichte Ergebnisse.

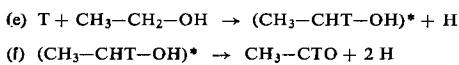
an der Bildung der Reaktionsprodukte beteiligt sind. Inzwischen liegen viele Untersuchungen in Alkylhalogeniden vor [24–29]. Der Ersatz von Alkylgruppen in Kohlenwasserstoffen durch Tritium wird weiter unten ausführlich besprochen [12, 51, 52, 54].

D. Tritium-Anlagerung an Doppelbindungen

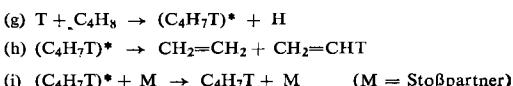
In zahlreichen Experimenten konnten *Urch* und *Wolfgang* zeigen, daß sich Tritium an Doppelbindungen anlagert und dabei cis-trans-Isomerisationen resultieren können. Auch der Zerfall der durch die Tritium-Anlagerung entstandenen angeregten Radikale wurde durch das Auftreten kurzkettiger Olefine nachgewiesen [30, 31].

E. Bildung und Zerfall angeregter Zwischenverbindungen

Hoff studierte 1957 die Rückstoß-Chemie des Tritiums in flüssigem Äthanol [32]. Zur Erklärung des gefundenen tritium-markierten Acetaldehyds nahmen *Rowland* und *Hoff* die Bildung und den Zerfall folgender angeregter Zwischenverbindung an:



Später berichteten *J. K. Lee* und *Musgrave* aus unserer Arbeitsgruppe [15, 34] über ähnliche angeregte Zwischenverbindungen bei der „heißen“ Chemie des Cyclopropans. Sie fanden, daß die Ausbeute an tritiertem Cyclopropan wuchs, wenn der Druck in der bestrahlten Ampulle erhöht wurde (Stoßstabilisierung). Am Cyclobutan konnte *E. K. C. Lee* [35] weiterhin ausführlich zeigen, daß die Bildung von T-markiertem Äthylen auf folgende Reaktionskette zurückzuführen ist:



[23] *R. M. White* u. *F. S. Rowland*, J. Amer. chem. Soc. 82, 4713 (1960).

[24] *V. V. Pozdeev*, *A. N. Nesmeyanov* u. *B. G. Dzantiev*, Radiochemie (russ.) 5, 395 (1963).

[25] *R. Odum* u. *R. L. Wolfgang*, J. Amer. chem. Soc. 83, 4668 (1961).

[26] *R. Odum* u. *R. L. Wolfgang*, J. Amer. chem. Soc. 85, 1050 (1963).

[27] *E. K. C. Lee* u. *F. S. Rowland*, J. Amer. chem. Soc. 85, 2907 (1963).

[28] *Y. N. Tang*, *E. K. C. Lee* u. *F. S. Rowland*, J. Amer. chem. Soc. 86, 1280 (1964); sowie unveröffentlichte Ergebnisse.

[29] *H. C. Jurgeleit* u. *R. L. Wolfgang*, J. Amer. chem. Soc. 85, 1057 (1963).

[30] *D. Urch* u. *R. L. Wolfgang*, J. Amer. chem. Soc. 81, 2025 (1959).

[31] *D. Urch* u. *R. L. Wolfgang*, Intern. Atomic Energy Authority, Wien 1961, Bd. 2, S. 99.

[32] *W. J. Hoff* u. *F. S. Rowland*, J. Amer. chem. Soc. 79, 4867 (1957).

[33] *M. Henchman*, *D. Urch* u. *R. L. Wolfgang*, Canad. J. Chem. 38, 1722 (1960).

[34] *J. K. Lee*, *B. C. Musgrave* u. *F. S. Rowland*, J. Amer. chem. Soc. 81, 3803 (1959).

[35] *E. K. C. Lee* u. *F. S. Rowland*, J. Amer. chem. Soc. 85, 897 (1963).

Die Ausbeute an tritiertem Äthylen ist druckabhängig, und *E. K. C. Lee* konnte mit den bereits bekannten Daten über den monomolekularen Zerfall von Cyclobutan [36, 37] berechnen, daß Tritium in Reaktion (g) durchschnittlich eine Anregungsenergie von etwa 5 eV auf das Cyclobutan überträgt.

F. Primäre und sekundäre Isotopie-Effekte

Läßt man Rückstoß-Tritium mit $\text{CH}_3\text{—CD}_3$ oder CH_2D_2 reagieren [21, 22, 38], so wird aus beiden Verbindungen um ca. 30 % mehr HT als DT gebildet. Die weiteren experimentellen Befunde an den Verbindungspaaren CD_4/CH_4 , $n\text{-C}_4\text{D}_{10}/n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $\text{D}_3\text{CCl}/\text{H}_3\text{CCl}$ und $\text{D}_3\text{CF}/\text{H}_3\text{CF}$ können wie folgt zusammengefaßt werden [27–29, 38]:

1. Für Abspaltungsreaktionen [vgl. Reaktion (b)] gilt für die Konzentrationen das Abstraktionsverhältnis $[\text{HT}]/[\text{DT}] \approx 1,3$.
2. Für die Substitution von Wasserstoff-Isotopen [vgl. Reaktion (a)] gilt das Substitutionsverhältnis $[\text{RH}_{n-1}\text{T}]/[\text{RD}_{n-1}\text{T}] \approx 1,3$.
3. Für die Substitution der Gruppe X in CH_3X und CD_3X [vgl. Reaktion (c)] gilt das Substitutionsverhältnis $[\text{CH}_3\text{T}]/[\text{CD}_3\text{T}] \approx 1,4$.
 - a) Ein energiereiches Tritiumatom abstrahiert und ersetzt Wasserstoff also leichter als Deuterium. Das Abstraktions- und Substitutionsverhältnis (Punkt 1 und 2) ist in gewissen Grenzen von der Art der Verbindung unabhängig und etwa gleich groß. (Primärer Isotopie-Effekt).
 - b) Ein energiereiches Tritiumatom ersetzt Fluor und Chlor leichter in einer protonierten als in einer deuterierten Verbindung. Das Substitutionsverhältnis beträgt etwa 1,4 (Sekundärer Isotopie-Effekt).

Bis heute konnten noch nicht für alle experimentellen Befunde die Isotopie-Effekte der Reaktionen heißen Tritiumatome befriedigend gedeutet werden. Auf einige Gesichtspunkte soll weiter unten eingegangen werden.

V. Reaktionsmodelle

1. Die häufigsten Reaktionen des heißen Tritiums in organischen Systemen sind der Ersatz und die Abspaltung von Wasserstoff [Reaktionen (a) und (b)]. *Henchman* und *Wolfgang* [33] sowie *Urch* und *Wolfgang* [20, 31] schlugen für diese Reaktionen ein Modell vor, das auf sterischen Eigenschaften der Moleküle beruht. Sie nahmen an, daß sich HT durch Wasserstoff-Abspaltung vorzugsweise dann bildet, wenn das Tritium koaxial oder nahezu koaxial zur Wasserstoff-Kohlenstoff-Bindung angreift. Hingegen soll bei Näherung des Tritiums

[36] *F. Kern* u. *W. D. Walters*, Proc. nat. Acad. Sci. USA 38, 937 (1952).

[37] *C. T. Genaux*, *F. Kern* u. *W. D. Walters*, J. Amer. chem. Soc. 75, 6196 (1953).

[38] *J. W. Root* u. *F. S. Rowland*, J. Amer. Soc. 85, 1021 (1963).

unter einem größeren Winkel zur C–H-Bindungssachse die Wahrscheinlichkeit der RT-Bildung (Ersatz von Wasserstoff) größer sein. Hierdurch könnten sich sterische Eigenschaften auf den Wasserstoff-Tritium-Austausch auswirken. Die Wasserstoff-Abspaltung hingegen sollte vom Molekülbau nahezu unabhängig sein. Unter Verwendung eines „Behinderungs-Parameters“ Ω entwickelten Wolfgang und Mitarbeiter für das Häufigkeitsverhältnis von Abspaltungs- zu Austauschreaktion Gleichung (1).

$$\frac{[HT]}{[RT]} = \frac{n}{n_0 + n_1(1-\Omega) + n_2(1-\Omega)^2 + n_3(1-\Omega)^3} \quad (1)$$

n = Zahl der Wasserstoffatome in der Verbindung;

n_0 = Zahl der Wasserstoffatome in Methan;

n_1, n_2 und n_3 = Zahl der primären, sekundären und tertiären Wasserstoffatome in Verbindungen mit mehr als einem C-Atom.

Für zahlreiche Kohlenwasserstoffe mit einem bis sechs C-Atomen stimmten die experimentellen Ergebnisse gut mit Berechnungen nach Gleichung (1) überein, wenn für $\Omega = 0,45$ gesetzt wurde.

1962 und 1963 veröffentlichten Mitarbeiter aus unserem Institut Ergebnisse, welche die von Wolfgang und Mitarbeitern angenommene ausschließlich sterische Be- trachtung jedoch in Frage stellen. So untersuchte Root [39] die Rückstoß-Chemie des Tritiums in Mischungen von n-Butan und Methan. Er fand für das Verhältnis der spezifischen Aktivitäten $[n\text{-C}_4\text{H}_9\text{T}]/[\text{CH}_3\text{T}]$ den Wert 2,3. Berechnet man dieses Verhältnis nach Gleichung (1), so ergibt sich der Wert 1,13, wenn man die gleiche Abspaltungswahrscheinlichkeit für alle Wasserstoffatome beider Verbindungen annimmt.

Wie E. K. C. Lee weiterhin zeigen konnte, stimmen auch die experimentell ermittelten Werte für die spezifischen Aktivitäten von Cyclobutan/Methan und Cyclobutan/n-Butan nicht mit den nach Gleichung (1) berechneten Werten überein [35]. Außerdem wurden die Verbindungen $\text{H}_3\text{C}-\text{CD}_2-\text{CH}_3$ und $\text{D}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CD}_3$ von Breckenridge und Root energiereichen Tritiumatomen ausgesetzt [40], wobei die Wasserstoff-Abspaltung an der C-2-Position ca. 1,4-mal leichter erfolgte als an den endständigen Kohlenstoffatomen.

Diese und andere experimentellen Befunde [22] veranlaßten Rowland und Mitarbeiter zu der Annahme, daß die für verschiedene Alkane charakteristischen Unterschiede des Verhältnisses $[HT]/[RT]$ nicht allein auf sterische Verschiedenheiten bei der Austauschreaktion zurückzuführen sind, sondern daß die von Verbindung zu Verbindung verschiedene Abstraktionswahrscheinlichkeit eine wichtige Rolle spielt. Man muß annehmen, daß die Bindungsgesetze der Wasserstoff-Kohlenstoff-Bindungen einen Einfluß auf die HT-Bildung ausüben [*].

[39] J. W. Root u. F. S. Rowland, J. Amer. chem. Soc. 84, 3027 (1962).

[40] W. Breckenridge, J. W. Root u. F. S. Rowland, J. chem. Physics 39, 2374 (1963).

[*] Man vergleicht hier nur die Verhältnisse $[HT]/[RT]$, weil die absolute Ausbeute an HT oder RT in verschiedenen Verbindungen von unterschiedlichen Energiespektrum des Tritiums beeinflußt werden können. (Siehe auch Punkt 3 und 4).

Trägt man die relative Ausbeute (Ausbeute pro C–H-Bindung) an HT verschiedener Verbindungen gegen die Dissoziationsenergie der C–H-Bindung auf, so erhält man Abbildung 2.

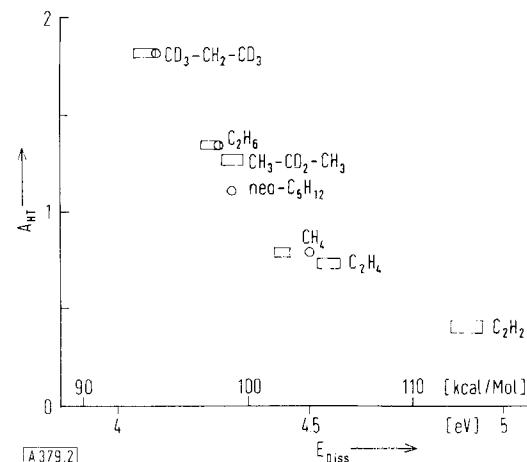


Abb. 2. Abhängigkeit der relativen Ausbeute A_{HT} an HT von der C–H-Dissoziationsenergie E_{Diss} verschiedener Kohlenwasserstoffe. Die relative Ausbeute A_{HT} ist definiert durch Ausbeute pro CH-Bindung. ○: E_{Diss} nach Fettis u. Trotman-Dickenson [48]; □: E_{Diss} nach Bernecker u. Long [49].

Die Tatsache, daß die Meßpunkte auf einer Kurve liegen, scheint ebenfalls auf die Abhängigkeit der HT-Bildung von der Bindungsgesetze hinzuweisen.

Es darf angenommen werden, daß letztlich nur der schrittweise Abbau der Produkte heißer Reaktionen und die Lokalisierung der markierten Stellen entscheiden können, inwiefern die gefundenen $[HT]/[RT]$ -Verhältnisse auf Unterschiede in den Abstraktions- und Substitutionsreaktionen des heißen Tritiums zurückzuführen sind. Über solche Untersuchungen ist noch nichts bekannt [**].

2. In vielen Reaktionen des Rückstoß-Tritiums mit Kohlenwasserstoffen wurde gefunden, daß sich das Tritium nach Sprengung einer Kohlenstoff-Bindung leichter an das kleinere Bruchstück anlagert. So ist z. B. das Verhältnis $[\text{CH}_3\text{T}]/[\text{C}_2\text{H}_5\text{T}]$ nach der Bestrahlung von Propan 2,7 [20, 41] und das Verhältnis $[\text{CH}_3\text{T}]/[\text{iso-C}_4\text{H}_9\text{T}]$ nach der Bestrahlung von Neopantan 8,0 [20]. Eine ähnliche Selektivität der Tritium-Anlagerung wurde in einer anderen Verbindungsklasse beobachtet: Der Austausch von Tritium gegen Fluor verläuft in CH_3F besser als in CH_2F_2 (die Ausbeute an CH_3T ist größer als die an CH_2FT) [25].

Odum und Wolfgang [26] schlugen zur Erklärung ein Reaktionsmodell vor, das die Trägheitsmomente der an der Reaktion beteiligten Bruchstücke berücksichtigt. An den Beispielen CH_3Cl und CH_2Cl_2 sei dies kurz erläutert (siehe Abb. 3, a und d): Nach Sprengung der C–Cl-Bindung durch den Stoß mit dem heißen Tritiumatom (Abb. 3, b und e) kann CH_3 im Falle des CH_3Cl schnell genug in eine zur Bindung mit dem Tritium günstige Position rotieren (Abb. 3, c), während CH_2Cl auf Grund seines größeren Trägheitsmoments dem Tritium genü-

[**] Wolfgang und Mitarbeiter untersuchten kürzlich die Verteilung von Rückstoß-Tritium in iso-Butan. Sie fanden, daß das Verhältnis von Tritium in tertiärer Position zu Tritium in primärer Position (pro C–H-Bindung) ungefähr 0,79 beträgt. (J. chem. Physics, im Druck).

[41] F. Schmidt-Bleek, unveröffentlichte Ergebnisse.

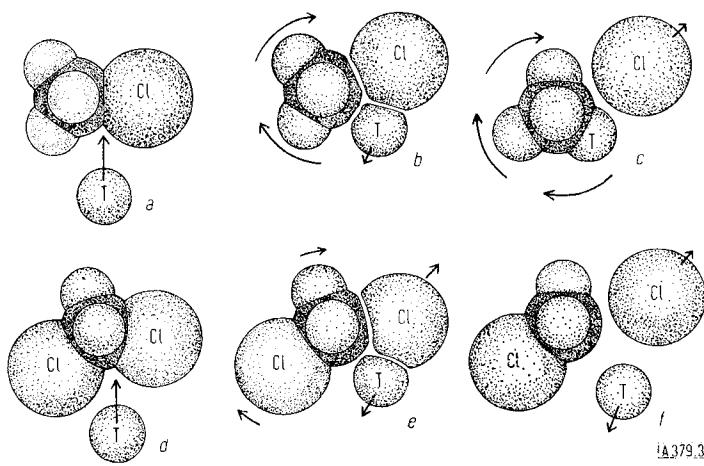


Abb. 3. Zur Rotationsträgheits-Hypothese von Wolfgang [26]. Austausch von Cl gegen T an den Beispielen CH_3Cl und CH_2Cl_2 .
b und e: Rotierende CH_3 - bzw. CH_2Cl_2 -Gruppe;
c: Bildung der C-T-Bindung;
f: Ausbleiben einer C-T-Bindung.

gend Zeit zum Wegdiffundieren läßt (Abb. 3, f), ehe es zur Bildung von CH_2CIT kommen kann.

Nun konnte, wie bereits angedeutet, in einer Reihe von Untersuchungen die Bildung angeregter Zwischenverbindungen nachgewiesen werden [15, 34, 35].

Es ist sicher, daß auch die Instabilität solcher markierter Zwischenverbindungen sich auf die Ausbeute gewisser Reaktionsprodukte auswirkt. In solchen Fällen sollte man eine Druckabhängigkeit der Reaktionsprodukte erwarten, und nur nach sorgfältiger Ermittlung der „ursprünglichen“ Ausbeute der heißen Reaktion wird eine Diskussion von Reaktionsmechanismen sinnvoll. Experimentell können „ursprüngliche“ Ausbeuten zum Beispiel durch starke Druckerhöhung (bis zur flüssigen Phase!) ermittelt werden, wobei die angeregten Produkte stoßstabilisiert werden. In einigen Fällen scheinen sich auch die Ausbeuten des stoßstabilisierten heißen Reaktionsproduktes und seiner Zerfallsprodukte zu druckunabhängigen Gesamtausbeuten zu summieren. Dies ist zum Beispiel beim CH_3Cl -System der Fall [28]. Eine indirekte Bestimmung der ursprünglichen Ausbeute kann selbstverständlich nur dann erfolgreich sein, wenn nur wenige Sekundärprodukte gebildet werden und die radikalischen Zerfallsprodukte durch selektive Radikalfänger in eine stabile, radiochemisch bestimmbare Form überführt werden können.

Zur weiteren Prüfung der von Wolfgang und Mitarbeitern vorgeschlagenen Modellvorstellung wurden von Schmidt-Bleek Verbindungen des Typs $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{X}$ ($\text{X} = \text{NH}_2, \text{OH}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) [41] Tritonen ausgesetzt. Die Verhältnisse $[\text{C}_2\text{H}_5\text{T}]/[\text{CH}_2\text{TX}]$ sollten für *n*-Propylamin, *n*-Propylalkohol und *n*-Propylfluorid näherungsweise 1,0 sein, wenn tatsächlich nur die Massen der Bruchstücke einen wesentlichen Einfluß auf die Produktbildung haben. Die ermittelten Verhältnisse $[\text{C}_2\text{H}_5\text{T}]/[\text{CH}_2\text{TX}]$ betragen hingegen für flüssiges *n*-Propanol ca. 10 und für flüssiges *n*-Propylamin 20, während in gasförmigem *n*-Propylfluorid ein druckunabhängiges Verhältnis 1,7 (von 50 bis 500 Torr) ermittelt wurde.

Die bisher vorliegenden Versuchsergebnisse reichen noch nicht aus, um ein allgemein gültiges Reaktionsmodell aufzustellen. Doch sind sicherlich die Trägheitsmomente der Reaktionspartner nicht allein für die Bildung der Reaktionsprodukte ausschlaggebend. Es wäre zum Beispiel denkbar, daß die Elektronendichten an den verschiedenen Bruchstellen eine Rolle spielen.

3. In Abbildung 1 wurde die Abhängigkeit der Reaktionswahrscheinlichkeit eines heißen Tritiumatoms von seiner kinetischen Energie gezeigt. Es ist nun ein zentrales Anliegen der Rückstoß-Chemie, die Kinetik heißen Reaktionen quantitativ zu beschreiben.

Als erste erörterten Miller und Dodson [42] 1950 mathematisch die Reaktionswahrscheinlichkeit eines Rückstoßatoms. 1960 wendeten Estrup und Wolfgang [43] die von Dodson und Mitarbeitern entwickelten Gleichungen auf das Rückstoß-Tritium an.

Im folgenden geben wir die mathematischen Ableitungen von Wolfgang und Mitarbeitern stark gekürzt wieder. Für Einzelheiten verweisen wir auf die Originalabhandlungen [43, 44].

Bezeichnet man die Gesamtzahl der im Energiebereich E_2 bis E_1 (siehe Abb. 1) vorhandenen heißen Atome mit N_s und ihre relative Stoßwahrscheinlichkeit mit Molekülen i durch f_i , so ist die Gesamtzahl N_g der Reaktionsprodukte nach Gleichung (2)

$$N_g = N_s \sum_i \int_{E_2}^{E_1} f_i P_i(E) n(E) dE \quad (2)$$

wobei $n(E) dE$ die Zahl der Stoße im Energiebereich zwischen $(E + dE)$ und E und $P_i(E)$ die Reaktionswahrscheinlichkeit des heißen Atoms pro Stoß bedeuten.

Um $n(E)$ berechnen zu können, machten Wolfgang und Mitarbeiter drei Annahmen, welche den theoretischen Berechnungen zum Verhalten schneller Neutronen entnommen sind [44a]:

1. Der Energieverlust pro Stoß kann durch Stoße zwischen elastischen Kugeln beschrieben werden.

2. Die anfängliche kinetische Energie des Rückstoßatoms ist so hoch (siehe Tabelle 1), daß das Tritium schon zahlreiche Stoße ausgeführt hat, ehe es E_2 unterschreitet. Damit ist im Bereich zwischen E_2 und E_1 eine statistisch gut definierte Energieverteilung gegeben.

3. E_1 ist groß, verglichen mit thermischen Energien.

Solange die Reaktionswahrscheinlichkeit des heißen Tritiums gleich Null ist, ($P_i(E) = 0$), kann $n(E)$ angegeben werden zu [*]:

$$n(E) = -\frac{1}{\alpha \cdot E} \quad (3)$$

wobei α der mittlere logarithmische Energieverlust pro Stoß ist:

$$\alpha = \overline{\ln(E_0/E)} \quad (4)$$

Da $P_i(E)$ im Energiebereich von E_2 bis E_1 von Null verschieden ist, ist die tatsächliche Zahl der Stoße im Energiebereich von $(E + dE)$ bis E [siehe Gl. (2)] geringer als $-1/\alpha E$.

[42] J. M. Miller u. R. W. Dodson, J. chem. Physics 18, 865 (1950).

[43] P. J. Estrup u. R. L. Wolfgang, J. Amer. chem. Soc. 82, 2661 (1960).

[44] R. L. Wolfgang, J. chem. Physics 39, 2983 (1963).

[44a] Vgl. z. B. S. Glasstone: Principles of Nuclear Engineering. Van Nostrand, New York 1958.

[*] $n(E)$ ist negativ, weil von größeren zu kleineren E -Werten integriert wird.

$$n(E) = -\frac{1}{\alpha \cdot E} \left[1 - \sum_i \int_{E_2}^{E_1} f_i P_i(E) n(E) dE \right] \quad (5)$$

Durch Umformen dieses Ausdrucks und Einsetzen in Gleichung (2) erhielten die Autoren schließlich für die relative Gesamtausbeute N_g/N_s aller heißen Produkte

$$N_g/N_s = 1 - e^{-f \cdot 1/\alpha}, \quad (6)$$

wobei

$$I = \int_{E_2}^{E_1} P_i(E) d\ln E \quad (7)$$

die Fläche unter der Kurve in Abbildung 1 ist.

Gleichung (6) ist in der angegebenen Form nur gültig, wenn Tritium als einzigen Stoßpartner die zu untersuchende reine Substanz vorfindet, wenn also ein gasförmiges Zweikomponenten-System vorliegt. Bei Zusatz dritter Stoßpartner, z. B. in erter „Moderatoren“, werden die Verhältnisse komplizierter. Wolfgang und Mitarbeiter gaben für den Zusatz von Edelgasen für die Gesamtausbeute N_g/N_s folgende Näherung an:

$$N_g/N_s = 1 - e^{-f_a I_a / \alpha_{ab}} \quad (8)$$

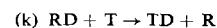
wobei die Indices a und b für die Ausgangssubstanz und den Moderator stehen. Rowland und Mitarbeiter [45] konnten durch Monte-Carlo-Berechnungen zeigen, daß Gleichung (8) nur für Helium-Zusatz brauchbare Werte liefert.

Es soll abschließend ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß die Autoren für die Ableitung der beschriebenen Gleichungen vereinfachende Annahmen gemacht haben. Zum Beispiel können unelastische Stoße, anisotrope Streuung und die Abhängigkeit der Reaktionsquerschnitte von der Energie des stoßenden Partikels sich auf die Ausbeuten heißer Reaktionen auswirken. In einigen Fällen jedoch konnte eine gute Übereinstimmung experimenteller Ergebnisse mit berechneten Werten gezeigt werden [43]. Bisher wurden die für α und f_i eingesetzten Werte mit Hilfe von Wechselwirkungspotentialen harter Körper berechnet. Estrup [45a] zeigte kürzlich, daß realistischere Modelle herangezogen werden müssen. Die bis heute vorliegenden Versuchdaten erlauben nur näherungsweise Angaben über die Größe der Fläche I unter der Kurve in Abbildung 1. Die Form dieser Kurve konnte noch nicht bestimmt werden.

4. Das unter Punkt 3 beschriebene kinetische Modell der Reaktionen des heißen Tritiums schließt nun die Möglichkeit verschiedener Isotopie-Effekte ein.

Wenn der durchschnittliche Energieverlust des Tritiums bei einem nicht zur Reaktion führenden Stoß im Energiebereich von E_2 bis E_1 (siehe Abb. 1) für isotopen-substituierte Moleküle verschieden ist, dann wird die Zahl heißen Stoßes eines Tritiumatoms beim Durchlaufen eines gegebenen Energiebereichs davon abhängen, mit welchem Partner es zusammenstoßt. Nehmen wir zum Beispiel an, der Stoß mit RD führt zu einem größeren Energieverlust des Tritiums als der Stoß mit RH. Innerhalb eines gegebenen Energiebereiches wird das Tritium dann mit RD weniger Stoße und damit weniger

Reaktionen eingehen können als mit RH. Die Ausbeute der Reaktion (k)



wäre geringer als die Ausbeute der Reaktion (l)



Dieser Effekt wurde als „Moderator-Isotopen-Effekt“ bezeichnet [29] (siehe Abb. 4a).

Andererseits ist es auch möglich, daß die Energiebereiche, in denen sich die Reaktionen (k) und (l) abspielen, verschieden sind (siehe Abb. 4b), oder daß Unterschiede in den Reaktionswahrscheinlichkeiten des Tritiums mit

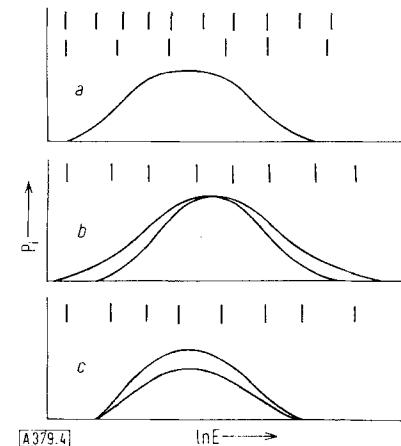


Abb. 4. Einfluß der verschiedenen Isotopie-Effekte auf Reaktionswahrscheinlichkeiten und Reaktionsenergien heißer Tritiumatome. (Die kurzen Längsstriche bedeuten Energien, bei denen Stöße stattfanden).

a: Moderator-Effekt (verschiedene Dämpfung für Stöße mit verschiedenen Molekülen).

b: Reaktionswahrscheinlichkeits-Effekt (verschiedene Zonen für Stöße mit verschiedenen Molekülen).

c: Reaktionswahrscheinlichkeits-Effekt (verschiedene Wahrscheinlichkeiten für Stöße mit verschiedenen Molekülen).

den isotopisch verschiedenen Substanzen vorliegen (siehe Abb. 4c). Zusammenfassend werden die zwei Effekte „Reaktionswahrscheinlichkeits-Isotopen-Effekt“ genannt [27].

Alle drei Effekte können einen Einfluß auf die Reaktionen des Tritiums ausüben und die beobachteten Unterschiede der Ausbeuten an isotopen Molekülen verursachen.

Experimentell kann man zwischen dem „Moderator-Isotopen-Effekt“ und dem „Reaktionswahrscheinlichkeits-Isotopen-Effekt“ unterscheiden, indem man die Abstraktion und Substitution von Wasserstoff und Deuterium gleichzeitig an einem Molekül ermöglicht. Hierdurch setzt man alle Moleküle demselben Energiespektrum heißer Tritiumatome aus, und unterschiedliche Moderator-Effekte sind so ausgeschlossen. Die Untersuchungen der Verbindungen CH_2D_2 und D_3C-CH_3 sind hierfür gute Beispiele. Die Beobachtung, daß in beiden Molekülen 30 % mehr Wasserstoff substituiert und abgespalten werden als Deuterium, legt die Vermutung nahe, daß die in Abbildung 4b und 4c gezeigten Effekte auch in anderen Systemen entscheidend wirksam sind [38, 39].

[45] F. S. Rowland u. P. Coulter, Radiochimica Acta, im Druck.
[45a] P. Estrup, J. chem. Physics, im Druck.

Die Neutronenbestrahlung von ^6Li und ^3He erzeugt außer Tritonen hochenergetische α -Teilchen und Protonen. Darüber hinaus ist jede Probe während der Bestrahlung in einem Kernreaktor schnellen Neutronen und γ -Strahlung ausgesetzt. Damit besteht die Gefahr, daß durch diese begleitende Strahlung Veränderungen in dem untersuchten Material auftreten, die nicht von denen der Rückstoß-Reaktionen zu unterscheiden sind. Es sei auch daran erinnert, daß jedes Tritiumatom selbst Energie an das System abgeben muß, ehe es reagieren kann, wodurch es eine „Spur“ von Radiolyseprodukten hinterläßt.

Betrachten wir noch einmal vereinfachend die Reaktionen, die Tritiumatome in Kohlenwasserstoffen eingehen können: Im Energiebereich von E_2 bis E_1 (siehe Abb. 1) laufen die heißen Reaktionen ab, die wir im einzelnen besprochen haben. Entkommt ein Tritiumatom jedoch dieser heißen Reaktionszone, ohne stabil in eine Verbindung einzutreten, dann werden sich seine weiteren Reaktionen in nichts von denen thermischer Wasserstoff- und Deuteriumatome unterscheiden, z. B. Anlagerung an Olefine oder Wasserstoff-Abspaltung.

Die durch Anlagerung an Olefine entstandenen angeregten Radikale ($\text{H} + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ liefert z. B. Äthylradikale mit einer Anregungsenergie von ca. 40 kcal/Mol [46]) können wiederum Abspaltungsreaktionen eingehen und mit anderen Radikalen kombinieren und disproportionieren. Die Wahrscheinlichkeit für diese vielfältigen thermischen Reaktionen hängt nun von der Gleichgewichtskonzentration der reaktiven Komponenten ab, die das Tritium nach Durchlaufen der heißen Reaktionszone vorfindet. Es ist offensichtlich, daß sich die Gleichgewichtskonzentrationen mit den Bestrahlungsbedingungen ändern werden, und man kann den Einfluß dieser „Strahlenschädigung“ untersuchen, indem man die Abhängigkeit der Produkt-Verteilung von der Gesamtdosis mißt. Die Befunde verschiedener Autoren lassen keinen Zweifel daran, daß in allen Rückstoß-Experimenten strahlenchemische Einflüsse beachtet werden müssen. Aus unserer Betrachtung wurde jedoch auch klar, daß die Reaktionen des Tritiums in der heißen Reaktionszone weitgehend von der Strahlenschädigung unabhängig sein müssen, zumindest solange, wie die Konzentration der durch die „begleitende“ Strahlung gebildeten stabilen Produkte sehr gering ist, solange also die Zersetzung der Ausgangsstoff in sehr kleinen Grenzen gehalten wird.

Man kann weiterhin durch Zusatz geeigneter Radikalfänger alle thermalisierten Tritiumatome und auch die durch Strahlung entstandenen reaktiven Komponenten zu Reaktionen zwingen, die sich leicht von den Rückstoß-Reaktionen unterscheiden lassen. Es konnte bereits in vielen Systemen gezeigt werden, daß diese Technik zu Verteilungen heißer Produkte führt, die in weiten Grenzen von der Gesamtdosis unabhängig sind [3].

- [46] E. W. R. Steacie: *Atomic and Free Radical Reactions*. Verlag Reinhold, New York 1954.
 [47] R. L. Wolfgang, J. Eigner u. F. S. Rowland, *J. physic. Chem.* 60, 1137 (1956).
 [48] G. C. Fettis u. A. F. Trotman-Dickenson, *J. chem. Soc. (London)* 1961, 3037.
 [49] R. R. Bernecker u. F. A. Long, *J. physic. Chem.* 65, 1565 (1961).
 [50] R. M. Martin u. J. E. Willard, *J. chem. Physics*, im Druck.

Untersuchungen über die chemischen Folgen von Kernreaktionen sollen diese Fragen klären:

1. Wie kann der Energieverlust des Rückstoßatoms in der „heißen“ Reaktionszone mathematisch beschrieben werden?
2. Wie groß ist die Reaktionswahrscheinlichkeit des stoßenden Partikels in Abhängigkeit von seiner kinetischen Energie?
3. Bei welchen Energien laufen „heiße“ Reaktionen ab?
4. Welches sind die Reaktionsmechanismen?
5. Zu welchen Produkten zerfallen hoch angeregte markierte „Verbindungen“?

Wie kaum eine andere Methode scheint die Rückstoß-Chemie des Tritiums in organischen Verbindungen geeignet zu sein, die genannten Probleme zu studieren.

Der Zerfall angeregter Zwischenverbindungen konnte nachgewiesen und die Produkte bestimmt werden. Der quantitative Nachweis und der Vergleich der „heißen“ Produkte aus vielen Verbindungen führte zur Aufstellung von Reaktionsmechanismen. Durch Experimente in Cyclobutan wurde gezeigt, daß das Tritium bei einer heißen Austauschreaktion eine Energie von ca. 5 eV auf das gestoßene Molekül überträgt. Und schließlich wurden die ersten Ansätze unternommen, theoretische Aussagen über die Reaktionswahrscheinlichkeit energiereicher Tritiumatome und über ihren Energieverlust bei Stößen zu machen.

Die eingehende Untersuchung von Rückstoßsystemen erforderte die Entwicklung hochempfindlicher radio-gaschromatographischer Meßmethoden. Die dabei gewonnenen Erfahrungen erwiesen sich für viele andere Arbeitsgebiete als nützlich. Bei Analysen tritium-markierter Verbindungen können zum Beispiel schon 10^9 Moleküle im Gasstrom sicher nachgewiesen werden.

Seit einiger Zeit überlegt man, wie Tritiumatome (und andere Isotope) mit wesentlich geringeren kinetischen Energien als durch Kernumwandlungen erzeugt werden können. Kinetische Untersuchungen über heiße Reaktionen würden wesentlich zuverlässiger werden, wenn man mit Tritiumatomen definierter Energie experimentieren könnte. Die erforderliche Energie liegt zwischen 20 und 1 eV. Versuche, beispielsweise ^{14}C -Ionen in einem speziell konstruierten Massenspektrometer zu beschleunigen, zu bündeln und auf ein Target zu lenken, verlaufen vorläufig noch unbefriedigend [3].

Auch Experimente mit Stoßwellen scheinen noch nicht gelungen zu sein. In unserem Institut untersuchen wir zur Zeit die Anwendbarkeit photolytischer Spaltprozesse (z. B. mit TJ). Solche Experimente wurden erfolgreich unternommen, um Deuterium- und Wasserstoffatome zu gewinnen [50]. Die photolytisch erzeugten Atome besitzen eine Energie von etwa 3 eV; so scheint es möglich, durch photolytische Experimente mit Tritium die Kenntnisse über seine „heißen“ Reaktionen zu ergänzen.

Eingegangen am 21. Oktober 1963 und am 24. Februar 1964 [A 379]

- [51] J. K. Lee, B. C. Musgrave u. F. S. Rowland, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 3545 (1960).
 [52] D. Urch u. R. L. Wolfgang, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 2982 (1961).
 [53] J. K. Lee u. F. S. Rowland, *J. inorg. nuclear Chem.* 10, 336 (1959).
 [54] R. M. White u. F. S. Rowland, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 5345 (1960).