

ESR-Spektroskopischer Nachweis eines Schwefelradikals nach Markierung mit ^{33}S

Von Dr. W. Rundel und Dr. K. Scheffler

Chemisches Institut der Universität Tübingen

In Lösungen von 2.4.6-Tri-tert.butylthiophenol (1) lassen sich nach UV-Bestrahlung ESR-spektroskopisch Radikale nachweisen, die bei Raumtemperatur einige Zeit beständig sind. Der g-Faktor (2,0104) und das Fehlen einer Hyperfeinstruktur im ESR-Spektrum deuten auf eine weitgehende Lokalisierung des Radikalelektrons am Schwefel [1]. Sicher läßt sich die Beteiligung des Schwefels am Radikalzustand aus der ESR-Hyperfeinstruktur der ^{33}S -markierten [2] Verbindung ermitteln.

Mit einer Probe von (1), die 11,5% ^{33}S enthielt, fanden wir symmetrisch zum ESR-Hauptsignal ($g = 2,0103 \pm 0,0001$) ein dem Isotopenverhältnis $^{33}\text{S}/^{32+34}\text{S}$ entsprechendes schwächeres Quartett (Intensitätsverhältnis 100:12; aus dem Isotopenverhältnis berechnet: 100:13) mit einer Aufspaltung

a(^{33}S) = 14,75 Gauss bei einer Linienbreite von 2,8 Gauss, das von der Wechselwirkung des Radikalelektrons mit dem kernmagnetischen Isotop ^{33}S herrührt. Damit ist bewiesen, daß ein echtes Schwefelradikal, sehr wahrscheinlich das Tri-tert.butylphenylschwefel-Radikal, vorliegt [3].

Zur genauen Vermessung des ESR-Spektrums wurde die benzolische Lösung der markierten Verbindung (1) mit Dibenzoylperoxyd in der Meßzelle auf 80°C erwärmt. Unter diesen Bedingungen läßt sich eine relativ große stationäre Konzentration des Radikals längere Zeit erhalten [4].

Eingegangen am 15. Januar 1965 [Z 896]

[1] W. Rundel u. K. Scheffler, Z. Naturforsch. 18b, 984 (1963).

[2] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Mittel zur Beschaffung des Schwefelisotops.

[3] Weitere Versuche mit einem ^{13}C -markierten Phenylkern sollen sicherstellen, daß die Radikale nicht von losgelöstem Schwefel gebildet werden.

[4] Die Aufarbeitung nach beendeter Reaktion ergab neben wenig unverändertem (1) praktisch nur das Disulfid und Benzoesäure.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Symposium über radiochemische Analysenmethoden

Das „Symposium on Radiochemical Methods of Analysis“ der International Atomic Energy Agency (IAEA) vom 19. bis 23. Oktober 1964 in Salzburg wurde von mehr als 300 Teilnehmern aus 25 europäischen und überseeischen Ländern besucht [*].

In etwa 60 Vorträgen wurde über die Möglichkeiten, Bedeutung und Anwendungsgebiete radiochemischer Analysenmethoden berichtet.

H. Spenke, Wien (Österreich), berichtete über eine Borbestimmung in Stahl, die, auf dem hohen Neutroneneinfang von ^{10}B basierend, mit der Bestimmung der je nach Borgehalt verringerten Aktivierung von ^{59}Fe zerstörungsfrei möglich ist. Bei einem Borgehalt von 0,1% wird die Aktivierung von ^{59}Fe um etwa 10% verringert. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,008% Bor. Die Borverteilung kann autoradiographisch ermittelt werden.

Eine vorteilhafte aktivierungsanalytische Ermittlung von Spurenelementen im Bleiweiß bei der Altersbestimmung von Gemälden zeigte J. P. W. Houtman, Delft (Niederlande), auf. Die im Bleiweiß vorhandenen Verunreinigungen hängen eng mit den Reinigungsmethoden für das Ausgangsmaterial Blei zusammen. Diese aber haben sich insbesondere im 19. Jahrhundert erheblich geändert, so daß die Gehalte an Ag, Hg, Zn und Cu eine eindeutige Aussage darüber zulassen, ob das verwendete Bleiweiß vor oder nach 1850 hergestellt wurde. Die mit sehr geringen Probemengen ausgeführten Aktivierungsanalysen geben auch Aufschluß über die Gehalte an Co, Cr, Ba und Sb. Für die notwendigen Trennoperationen wurden sowohl Fällungs- als auch Extraktionsmethoden herangezogen.

H. Stärk, München, beschäftigte sich mit der aktivierungsanalytischen Bestimmung von Ta und W in Niob, von dem noch keine analysierten Standardproben vorliegen.

Die Neutronenaktivierung führt zu dem kurzlebigen $^{94\text{m}}\text{Nb}$. Nach dessen Abklingen sind die interessierenden Nuklide ^{182}Ta und ^{187}W auch in hochreinem Niob-Metall ohne chemische Abtrennung γ -spektroskopisch gut zu bestimmen. Die vielfältigen Schwierigkeiten bei der aktivierungsanalytischen Bestimmung von Spuren an Cu, Zn, As, Sb und Au in

hochreinem Indium für Halbleiterzwecke erwähnte J. V. Jakovlev (Sowjetunion). Die Abtrennung der hochaktiven Matrix gelingt schnell und wirksam durch kontinuierliche Extraktion aus 4,5 N HBr-Lösung mit Diisopropyläther. Die einzelnen Verunreinigungen werden durch Destillation, Extraktion und Fällung getrennt. Bei einer Probenmenge von 100 mg und 12-stündiger Aktivierung ($8,7 \cdot 10^{12} \text{n/cm}^2$) konnten für die genannten Elemente Empfindlichkeiten zwischen 10^{-6} und $10^{-8}\%$ erreicht werden. Die Schwierigkeiten resultierten im wesentlichen aus der hohen Aktivität und der merklichen Selbstabschirmung der Matrix.

Über die Bestimmung von Sauerstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und anderer Verunreinigungen in Beryllium, Calcium, Natrium und Bor durch γ -Aktivierung mit einem Linearbeschleuniger (28 MeV Elektronen) berichtete Ch. Engelmann, CEN Saclay (Frankreich). Weitgehende Automation der Zählansordnungen ermöglichte in den meisten Fällen eine zerstörungsfreie Analyse bei Empfindlichkeiten zwischen 1 und 100 ppm. Für die empfindliche Bestimmung von Sauerstoff, Kohlenstoff, Fluor und anderer leichter Elemente insbesondere in hochreinen Materialien (Halbleiter) bieten sich mit Vorteil (p,n)-, (p, α)- und (p,pn)-Reaktionen im Cyclotron an. Hier werden Empfindlichkeiten bis 0,001 ppm erreicht.

Fehlerquellen sowohl bei der quantitativen als auch bei der qualitativen γ -Spektroskopie zeigte W. S. Lyon, Oak Ridge (USA), auf. Die Vielzahl und Komplexität der die Spektren möglicherweise verfälschender Einflüsse läßt die in jüngster Zeit angestrebten automatisierten Untersuchungen, die auf reiner γ -Spektrometrie beruhen, recht störanfällig erscheinen. Von der Abhängigkeit der Spektren von der geometrischen Anordnung des Detektors und der Quelle, über die mögliche Beeinflussung der Spektren durch Bremsstrahlung bis zu Reaktionen energiereicher γ -Quanten mit den abschirmenden Wänden wurden Beispiele erörtert und Möglichkeiten zur Erkennung und gegebenenfalls auch zur Behebung der Fehlerquellen besprochen.

Die analytischen Möglichkeiten einer mehrdimensionalen γ -Spektrometrie untersuchte R. W. Perkins, Richland (USA). Die Meßanordnung (Impulshöhenanalysator mit 4096 Kanälen) arbeitet mit Antikoinzidenz-Abschirmung und großen Detektoren, um sowohl den Untergrund niedrig zu halten, als auch eine maximale Zählausbeute zu erreichen. Die Bei-

[*] Die Vorträge und Diskussionsbemerkungen sollen von der IAEA in 4 bis 6 Monaten veröffentlicht werden.

spiele zur direkten Bestimmung von Radionukliden in Gemischen zeigen die Leistungsfähigkeit der Methoden: So gelingt sowohl die direkte Bestimmung von ^{22}Na , ^{60}Co , ^{88}Y und ^{134}Cs neben anderen Nukliden in „fallout“-Proben als auch das quantitative Erfassen von ^{64}Cu , ^{72}Ga , ^{76}As , ^{140}La , ^{140}Ba , ^{124}Sb und ^{60}Co neben anderen vorherrschenden Nukliden in Reaktorwässern.

S. Amiel, Yavne (Israel), zeigte eine Möglichkeit zur zerstörungsfreien Bestimmung geringer Mengen eines Radionuklides neben einem hochaktiven Hauptbestandteil, wenn das interessierende Nuklid energiereiche γ -Quanten aussendet. Die Methode basiert auf der Bildung von Photo-Neutronen durch Beryllium und Deuterium mit den Energieschwellen bei 1,67 MeV bzw. 2,23 MeV. Da die Zahl der Radionuklide mit höheren als den genannten γ -Energien relativ gering ist, erreicht das Verfahren schon dann eine hohe Selektivität, wenn von dem gesuchten Radionuklid zur Identifizierung nur die Halbwertszeit bestimmt wird. — Die Meßanordnung besteht aus einer Beryllium-Kammer oder einem D_2O -Behälter, die das zu untersuchende Material aufnehmen. Diese Anordnung ist von $^{10}\text{BF}_3$ -Neutronen-Zählrohren ringförmig umgeben. Die Fehlerbreite der Methode beträgt ca. $\pm 2\%$, die Nachweisgrenze 1 bis 100 μg .

Neue Techniken der radiometrischen Titration führte E. Körrös, Budapest (Ungarn), an. Bei der radiocoulometrischen Titration wird das Titriermittel nicht mit der Bürette zugegeben, sondern in der Elektrolyselösung erzeugt. Dabei können die Analysenlösung, die Elektrode, oder auch Lösung und Elektrode markiert sein. Neben den bisher bekannten Praktiken kann der Verlauf der radiometrischen Titration auch über die β -Absorption oder die Rückstreuung verfolgt werden. Diese beiden Möglichkeiten bieten den Vorteil, eine geschlossene Strahlenquelle verwenden zu können, so daß

Gefährdungsmöglichkeiten und Genehmigungsschwierigkeiten entfallen.

Die Technik, mit substöchiometrischen Reagensmengen Elemente zu bestimmen, erläuterte J. Ruzicka, Prag (Tschechoslowakei), am Eisen. Der aktivierten Analysensubstanz und dem mitbestrahlten Fe-Standard werden gleiche Mengen Eisen als Träger zugesetzt. Mit einer substöchiometrischen Menge Kupferon wird nur ein Teil des Eisens als Eisen(III)-Kupferon-Komplex erfaßt, der mit Chloroform extrahiert wird. Bei gleichen Mengen Kupferon in der Analysenlösung und in der Standardlösung entfällt die Bestimmung der chemischen Ausbeute. Der Eisengehalt (Y) in der Analysenlösung errechnet sich nach $Y = Y_s \cdot a/a_s$, wobei Y_s den Fe-Gehalt in der Standardlösung, a und a_s die Aktivitäten im Chloroformextrakt der Analysenlösung bzw. der Standardlösung angeben. Nach theoretischen Überlegungen wird mit diesem Analysenverfahren eine höhere Selektivität erreicht als mit dem üblichen Reagensüberschuß.

Zur Bestimmung von Fe, Zn und Cu in Erzen durch Röntgenfluoreszenzanalyse setzte T. Florkowski, Krakau (Polen), eine $^3\text{H}/\text{Zr}$ -Quelle (Bremsstrahlung) ein und benutzte, je nach Einsatz der Meßanordnung im Labor oder im Bergwerk, einen Proportionalzähler mit Be-Fenster oder Geiger-Müller-Zähler. Fehlerquellen wie Feuchtigkeitsgehalt, Korngröße und Härte des Probegutes, u. a. wurden untersucht und die Leistungsfähigkeit der Methode durch Vergleich mit klassischen Analysenverfahren belegt. In Eisenerzen mit Fe-Gehalten zwischen 0 bis 40 % beträgt die Fehlerbreite für die Fe-Bestimmung 1,0 bis 0,5 %, der notwendige Zeitaufwand nur 1 bis 5 min. Wesentliche Vorteile sind die Schnelligkeit und Einfachheit der Methode bei niedrigen Anlage- und Betriebskosten für die Meßanordnung.

[VB 876]

3. Symposium über makromolekulare Stoffe

Am 16. und 17. Oktober 1964 fand in Zürich das 3. Symposium über makromolekulare Stoffe statt, wobei das Schwerpunkt in diesem Jahr auf Kunststoffadditive gelegt wurde.

Aus den Vorträgen:

L. Dulog (Mainz) berichtete über den Primärschritt der Autoxydation. Da die Alterung von Kunststoffen zum großen Teil durch Autoxydation hervorgerufen wird, ist deren Auslösung von Interesse. Der Primärschritt der Autoxydation besteht in der direkten Reaktion von molekularem Sauerstoff mit der organischen Verbindung. Diese Reaktion ist der durch substrateigene Peroxyde initiierten, autokatalytischen Oxydation vorgeschaltet. Die primäre Reaktion konnte bei der Autoxydation des *n*-Butyl-methacrylats und des Tetralins durch Messung sehr kleiner Umsätze nachgewiesen werden. Dabei ergaben sich Abweichungen von den üblichen Beziehungen. Der Mechanismus ließ sich aus der Kinetik der Autoxydation von Styrol, Inden, deuteriertem Inden und 1,1-Dimethylinden ermitteln. Der Primärschritt der Autoxydationsreaktionen erwies sich in einer Dehydrierung der organischen Substanz durch molekularen Sauerstoff unter Radikalbildung.

H. Hartel (Troisdorf) befaßte sich mit Inhibitoren für die Styrolpolymerisation. Über 100 Polymerisationsinhibitoren (Chinone, Chinonderivate, Nitrosoverbindungen, Phenole, Amine und Hydrazine) wurden in Konzentrationen von jeweils 10^{-2} Mol-% auf ihre Wirkung bei der Styrolpolymerisation untersucht. Es wurde die Inhibitionszeit, also die Zeit bis zum Einsetzen der Polymerisation, bei 90 °C in Abhängigkeit von der Inhibitorkonzentration bestimmt. Aus den gewonnenen Meßergebnissen konnten Zusammenhänge zwischen Inhibitionswirkung und chemischer Konstitution ab-

geleitet werden. Die Inhibitionswirkung der Chinone nimmt von *o*- zu *p*-Chinonen, mit der Zahl neu eingeführter Alkyl- oder Halogensubstituenten, mit der Kettenlänge der Alkylreste und mit der Zahl der Kerne ab. Neu eingeführte Hydroxygruppen bewirken eine Zunahme der Inhibitionswirkung, sofern noch mindestens eine Stelle des Chinokerns von Substituenten frei bleibt. Bei den Phenolen verstärken Nitrogruppen (besonders in 2-Stellung zur OH-Gruppe), Nitrosogruppen und zusätzliche Hydroxygruppen die Inhibitionswirkung, während Aldehyd-, Keto- und Halogensubstituenten einen entgegengesetzten Einfluß ausüben. Aminogruppen verlängern die Induktionszeit wenig schwächer als Hydroxygruppen an der gleichen Stelle. Nitrosoverbindungen inhibieren stärker als analog gebaute Phenole.

H. W. Schnecko (Mainz) berichtete über die Polymerisation von Acrylnitril mit geringen Mengen Silbernitrat in Substanz und in Lösung. Die Reaktion, die im homogenen System (Dimethylformamid als Lösungsmittel) untersucht wurde, läuft offenbar nach einem radikalischen Mechanismus ab. Bei der Untersuchung der Mitwirkung des Lösungsmittels wurde gefunden, daß die Kombination von Aminen mit Silbernitrat äußerst aktive Katalysatoren ergibt, deren Wirksamkeit weit über diejenige von reinem AgNO_3 hinausgeht und an die von Redoxkatalysatoren heranreicht. Ein stabiler Komplex zwischen dem Monomeren und Silbernitrat ließ sich bisher nicht nachweisen. Die Einwirkung von Silbernitrat auf Polyacrylnitril führt zu beträchtlichen Veränderungen des Polymeren, die sich besonders auf das Alterungsverhalten bei höheren Temperaturen auswirken.

H. Kämmerer (Mainz) diskutierte als eine der verschiedenen Möglichkeiten, außergewöhnliche Gruppen zur Aufklärung der Polymerstruktur oder des Polymerisationsmechanismus in Polymere einzuführen, den Einbau colorimetrisch be-