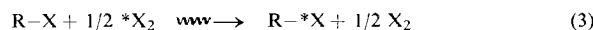


Bei der Radiolyse und Photolyse organischer Jodide oder Bromide in Gegenwart von radioaktivem Jod bzw. Brom findet ein strahlungsinduzierter Isotopenaustausch statt:



Die G-Werte für den Isotopenaustausch sind dabei im allgemeinen wesentlich größer als die G-Werte für die Radiolyseprodukte. Daher lassen sich strahlungsinduzierte Isotopenaustauschreaktionen zur Markierung organischer Jodide und Bromide heranziehen. Die Methode besitzt besonderes Interesse für aromatische Halogenide, die nicht nach Gl. (1) oder Gl. (2) markiert werden können.

Der strahlungsinduzierte Isotopenaustausch zwischen Jodbenzol (1), o-Jod-benzoësäure (2) bzw. o-Jod-hippursäure (3) und $^{131}J_2$ wurde in Gegenwart von Luftsauerstoff mit Hilfe einer ^{60}Co -Quelle (Dosisleistung: $0,71 \cdot 10^6 \text{ rad/h}$) bei etwa 30°C untersucht (bei (2) und (3) wurden Benzol/1,4-Dioxan-Gemische als Lösungsmittel verwendet). Außerdem wurde die radiolytische Jodabspaltung bei (1), (2) und (3) gemessen.

System Jodbenzol/ $^{131}J_2$: Für eine Strahlungsdosis von $5 \cdot 10^{20} \text{ eV/g}$ und bei $c_{J_2} = 0,02 \text{ Mol/l}$ gilt $G_{J_2} = 0,90$. Für den Isotopenaustausch ergeben sich die G-Werte: $G_{IA} = 8,2$ für $c_{J_2} = 0,17 \text{ Mol/l}$; $G_{IA} = 6,7$ für $c_{J_2} = 0,038 \text{ Mol/l}$ und $G_{IA} = 5,1$ für $c_{J_2} = 0,0056 \text{ Mol/l}$. Ein thermischer Isotopenaustausch wird auch bei längerem Stehen der Lösungen nicht beobachtet.

Die Markierung von Jodbenzol kann leicht bei $c_{J_2} = 0,0056 \text{ Mol/l}$ und mit einer Dosis von $2,4 \cdot 10^6 \text{ rad}$ erreicht werden. Unter diesen Bedingungen beträgt der Austauschgrad 86 %. Das bestrahlte Jodbenzol enthält insgesamt nur etwa 0,1 Mollprozent an organischen Radiolyseprodukten, die leicht abgetrennt werden können.

System o-Jod-benzoësäure/ $^{131}J_2$: Für eine Lösung von (2) ($c_{(2)} = 0,1 \text{ Mol/l}$) in einem Benzol/Dioxan-Gemisch (1:3) gilt $G_{J_2} = 0,85$. In einem Benzol/Dioxan-Gemisch (1:1) als Lösungsmittel ergibt sich bei $c_{(2)} = 0,66 \text{ Mol/l}$ und $c_{J_2} = 10^{-3} \text{ Mol/l}$: $G_{IA} = 1,5$ (Austauschgrad = 90 % bei einer Dosis von $3 \cdot 10^6 \text{ rad}$). Der prozentuale Anteil an Radiolyseprodukten ist bei (2) größer als bei (1).

System o-Jod-hippursäure/ $^{131}J_2$: Das Austauschverhalten von (3) und die radiolytische Jodabspaltung aus (3) ist ähnlich wie bei (2).

Pulsradiolytische Untersuchung des Radikal-Anions SO_4^{2-}

E. Heckel, Berlin-Wannsee

Bei der Radiolyse des Wassers entstehende OH-Radikale reagieren mit HSO_4^- -Ionen unter Bildung des Radikal-Anions SO_4^{2-} . Dieses Teilchen besitzt maximale Extinktion ($\epsilon = 1,05 \cdot 10^3 \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$) bei 4500 \AA . Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von OH mit HSO_4^- beträgt $k = 8 \cdot 10^5 \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$. In Gegenwart reduzierender Stoffe wird die Extinktion bei 4500 \AA wegen des Auffangens von OH-Radikalen erniedrigt; die Reaktion zwischen OH und HSO_4^- kann daher zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionen des OH-Radikals verwendet werden. So ergaben sich die Geschwindigkeitskonstanten für die folgenden Reaktionen:

Reaktion	$k (\text{Mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1})$
$\text{Fe}^{2+} + \text{OH}$	$5,0 \cdot 10^9$
$\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$9,9 \cdot 10^8$
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_4^{2-}$	$2 \cdot 10^7$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{SO}_4^{2-}$	$3 \cdot 10^7$

[1] H. Elias, Proceedings of the International Symposium on the Preparation and Biomedical Application of Labeled Molecules, EURATOM 2200c, S. 467 (1964).

[2] E. Heckel, A. Henglein u. G. Beck, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 149 (1966).

Pulsradiolytische Untersuchungen über die Reaktivität der Katalase gegenüber hydratisierten Elektronen und freien OH-Radikalen

W. Karmann, Berlin-Wannsee

Katalase reagiert in wäßriger Lösung mit dem hydratisierten Elektron und mit dem OH-Radikal mit Geschwindigkeitskonstanten von $3,7 \cdot 10^9$ bzw. $8,3 \cdot 10^{10} \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$ [3]. Die Reaktion zwischen OH und Katalase ist diffusionskontrolliert, obgleich ein Teil der Aminosäuren (zum Beispiel: Alanin, Arginin, Asparaginsäure, Glycin und Serin) der Katalase im isolierten Zustand nicht bei jeder Begegnung mit einem OH-Radikal reagiert. Aus den Messungen ergibt sich ein Diffusionskoeffizient des OH-Radikals von $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Diese Ergebnisse sind im Hinblick auf die Strahlenersetzung der Katalase in wäßriger Lösung und im Hinblick auf den Einfluß der Katalase auf die Strahlenempfindlichkeit biologischer Systeme interessant. Es wird ferner eine Hypothese vorgetragen, nach der Reaktionen kleiner Radikale mit Monomeren, die zwar schnell, aber nicht ausschließlich diffusionskontrolliert erfolgen, zu diffusionskontrollierten Prozessen werden können, wenn der Reaktionspartner eine aus derselben Grundeinheit aufgebaut Makromoleköl ist.

Depolymerisation von Cellulose durch ^{60}Co - γ -Strahlung

H.-G. Klippel, Hamburg

Charlesby berichtete 1954 vom Abbau trockener Cellulose zu pulvrigem Material bei Bestrahlung im Bereich von 10^8 r im Reaktor oder mit einer γ -Quelle. Aus der Viscositätsänderung in Cu(II)-äthylendiamin wurde abgeleitet, daß $1 \cdot 10^6 \text{ r}$ eine Freisetzung von 0,16 % Glucose-Einheiten aus der Cellulosekette bedingt [4].

Die bei Bestrahlung beobachtete Erhöhung der Quellfähigkeit der Cellulose verläuft einer Steigerung der Hydrolysegeschwindigkeit parallel und kann als Bindungsaktivierung (Energieaufnahme der Bindungselektronen) erklärt werden. Mit steigender Gesamtdosis vertieft sich die Gelbfärbung des bestrahlten Materials, was eine quantitative Dosismessung im Bereich von $10^{0,25}$ bis 10^8 rad (mit $\pm 2\%$ Genauigkeit) erlaubt [5].

In einer ^{60}Co -Anlage mit einer Leistung von ca. 150 Ci, d.h. $1,5 \cdot 10^6 \text{ r/h}$ (Abstand 1 cm vom ^{60}Co -Zylinder; Durchmesser 1 cm), wurde medizinische Cellulose-Watte (nach v. Bruns) in einer kreisförmigen Isodosen-Anordnung bestrahlt. Die bestrahlte Cellulose wurde im Dunkeln fünf Monate unter N_2 gelagert; die Bestimmung des Polymerisationsgrades erfolgte nach der Methode von Jayme-Bergmann mit EWNN als Lösungsmittel [6]. Das zur Viscositätsprüfung verwendete Lösungsmittel „EWNN“, d.h. Hexanatrium-tritartratoferrat(III) in wäßriger Lösung mit definierter OH^- -Konzentration, ermöglicht in zwei Stufen mit steigender EWNN Konzentration ein relativ rasches Lösen der Cellulose. Die Viscositätsmessungen wurden im temperaturkonstanten Ubbelohde-Viscosimeter ausgeführt.

Das unbestrahlte Material, vorbehandelte und gebleichte Cellulosewatte, zeigte einen Polymerisationsgrad von ca. 2000, einem Molekulargewicht von 324 000 entsprechend. (Ungebleichte ägyptische Baumwolle hat einen Polymerisationsgrad von 2400 [6].) Unter der Voraussetzung, daß die Länge des Cellobiosemoleküls $10,3 \text{ \AA}$ beträgt, ergibt sich für einen 1 mm langen monomolekularen Cellulosefaden eine

[3] A. Henglein, W. Karmann, W. Roebke u. G. Beck, Makromolekulare Chem. 92, 105 (1966).

[4] A. Charlesby, AERE M/R 1342 (1954) (interne Veröffentlichung des Atomic Energy Research Establishment, Harwell (England); zit. in Nuclear Sci. Abstr. 8, 3288 (1954)).

[5] R. C. L. Bosworth, J. Ernst u. J. L. Garnett, Int. J. appl. Radiat. Isotopes 11, Nr. 9, S. 152 (1961).

[6] G. Jayme u. H. Bergmann, Papier 11, 289 (1957).

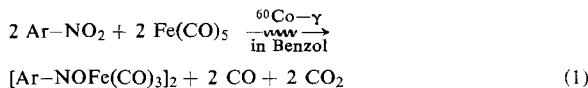
lineare Verkettung von 10^6 Disaccharidgruppen. Dem entspräche ein Molekulargewicht von 324×10^6 . Wenn durch das Lösungsmittel keine Denaturierung der Cellulose eintritt, läßt sich hieraus der Umfang der Micellen abschätzen.

Durch Bestrahlung mit 5×10^6 rad wurde die lineare Cellulosekette in drei Teile gespalten; durch die doppelte Dosis bildeten sich sechs Bruchstücke. Bei Zunahme der Strahlungsleistung bis 30×10^6 rad wird die Cellulose etwa linear abgebaut (ca. 60–80 Glucoseeinheiten je 10×10^6 rad). Die graphische Extrapolation zeigt, daß zum vollständigen Abbau ohne Lösungsphase mindestens 50×10^6 rad erforderlich sind. Bei höheren Dosen nimmt, zumal in Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit, die Geschwindigkeit der Reaktion mit Luftsauerstoff und Stickstoffoxiden rasch zu. Beim Abbau der Cellulose wird wahrscheinlich die glykosidische Bindung gelöst.

Zur strahlenchemischen Reduktion aromatischer Nitroverbindungen

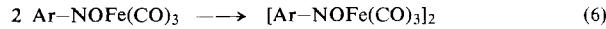
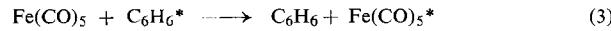
E. Koerner von Gustorf, Natick, Massachusetts (USA)

Die direkte Reduktion aromatischer Nitroverbindungen zu den Nitrosoverbindungen gelingt strahlenchemisch mit Hilfe von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in benzolischer Lösung gemäß der summarischen Gleichung (1).

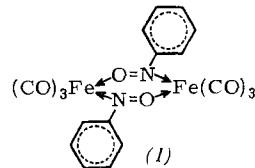


Durch die Bildung eines Eisentricarbonyl-Komplexes wird die Nitrofunktion vor einer weitergehenden Reduktion geschützt.

Der Mechanismus dieser Reaktion läßt sich durch (2)–(6) beschreiben.



Während aus Nitrobenzol nur dimeres Nitrosobenzol-eisentricarbonyl der Struktur (1) entsteht^[7], liefern para-substituierte Nitrobenzole monomere oder dimere Komplexverbindungen. In Abhängigkeit vom Hammettschen σ -Wert begünstigen elektronenabstoßende Substituenten die Bildung monomerer Komplexe, elektronenanziehende Substituenten



die Bildung dimerer Komplexe. Die relative Elektronendichte am Eisen läßt sich aus der Lage der $\text{C}\equiv\text{O}$ -Banden im IR abschätzen und ist von der Substituentenkonstante σ abhängig^[8].

Auch mehrfach substituierte Nitroverbindungen, z.B. 2-Chlor-6-nitrotoluol, lassen sich gemäß Gl. (1) reduzieren; im Fall des o,o'-Dinitrobiphenyls gelingt die selektive Reduktion einer Nitrogruppe.

Die G-Werte für die Bildung von $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NOFe}(\text{CO})_3$ liegen je nach Substituent im Bereich von 0,1 bis 2,0 ($\text{X} = \text{p-OCH}_3$, p-CH_3 , p-Cl , p-COOCH_3 , o-CH_3 , o-Cl , m-CH_3 , m-Cl).

[7] E. Koerner von Gustorf u. M.-J. Jun, Z. Naturforsch. 20b, 521 (1965).

[8] E. Koerner von Gustorf, M.C. Henry, R. Sacher u. C. DiPietro, unveröffentlicht.

Eisentricarbonyl-Komplexe aromatischer Nitrosoverbindungen reagieren z.B. mit aromatischen Aminen zu Azoverbindungen^[7] und lassen sich in der präparativen Chemie an Stelle der freien Nitrosoverbindungen einsetzen.

Pulsradiolyse des Dimethylthioäthers in wäßriger Lösung

G. Meißner, Berlin

Das hydratisierte Elektron reagiert mit Dimethylthioäther praktisch nicht, was mit massenspektroskopischen Befunden übereinstimmt. Das OH-Radikal reagiert mit Dimethylthioäther entweder unter Entzug eines Elektrons oder eines H-Atoms. Die Absorptionsspektren der Produkte $\text{CH}_3\text{SCH}_3^\oplus$ ($\lambda_{\text{max}} \approx 4700 \text{ Å}$; $\varepsilon_{\text{max}} \approx 7000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und CH_2SCH_3 ($\lambda_{\text{max}} = 3000 \text{ Å}$) wurden aufgenommen. Beide Teilchen verschwinden aus der Lösung nach einer Reaktion 2. Ordnung. Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen $\text{CH}_3\text{SCH}_3^\oplus$ und CH_2SCH_3 wird durch Zusatz eines inerten Salzes (z.B. NaClO_4) erhöht (k nimmt dabei um etwa 100 % zu). Zur Bildung von $\text{CH}_3\text{SCH}_3^\oplus$ ist ein zweites Thioäther-Molekül nötig; intermediär tritt ein Komplex $\text{CH}_3\text{S}(\text{OH})\text{CH}_3$ auf.

Abbau und Vernetzung von Polydimethylsiloxan in Lösung unter dem Einfluß von $^{60}\text{Co}-\gamma$ -Strahlung

W. Schnabel, Berlin-Wannsee

Polymere, die im reinen Zustand ein dreidimensionales Netzwerk bilden, können bei der Bestrahlung in organischen Lösungsmitteln vorwiegend abgebaut werden, sofern die Polymerenkonzentration kleiner als die kritische Konzentration ist^[9]. Daher war eine Aussage über das Verhältnis der spezifischen Abbaudichte p_o ^[*] zu der spezifischen Vernetzungsdichte q_o ^[**] oder über die Abhängigkeit von p_o/q_o von der Polymerenkonzentration nicht möglich. Wir haben daher versucht, p_o und q_o durch Messungen des Gewichts- und Zahlenmittelmolekulargewichts zu bestimmen.

Für das System Polydimethylsiloxan/Toluol ergab sich folgendes: p_o/q_o (= 0,03 für das reine Polymere) steigt mit wachsendem Toluolzusatz, ist bei der kritischen Konzentration gleich 2 und strebt bei einem Grundmolanteil des Polymeren $x_p \leq 0,03$ gegen unendlich. Während der G-Wert für vernetzende Bindungen mit fallender Polymerenkonzentration abnimmt und in sehr verdünnten Lösungen gleich Null wird, steigt der G-Wert für den Hauptkettenabbau von 0,15 (reines Polymeres) bis ca. 0,8 ($x_p = 0,03$). Diese Ergebnisse bestätigen im Prinzip die Theorie von Henglein, wonach p_o von der Polymerenkonzentration unabhängig sein und q_o mit wachsender Verdünnung immer kleiner werden sollte. Die relativ geringe Zunahme von p_o mit zunehmender Verdünnung ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß Energieübertragung vom Lösungsmittel auf das Polymere erfolgt.

γ -Radiolyse von 5-Bromuracil in wäßrigen sauerstoffhaltigen Lösungen

O. Volkert, W. Bors, E. Gilbert und D. Schulte-Frohlinde, Karlsruhe

5-Bromuracil kann an Stelle von Thymin in die DNS von Bakteriophagen eingebaut werden. Da solche 5-Bromuracil enthaltenden Phagen strahlenempfindlicher sind als normale Phagen, schien die Untersuchung der Strahlenchemie des 5-Bromuracils zur Aufklärung dieses Phänomens wichtig.

[9] W. Schnabel, Makromolekulare Chem., im Druck.

[*] p_o und q_o bedeuten den Bruchteil der abgebauten bzw. vernetzten Grundeinheiten für eine Dosis von 1 Mrad.