

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-benzoesäure (2) bzw. o-Jod-hippursäure (3) und  $^{131}\text{J}_2$  wurde in Gegenwart von Luftsauerstoff mit Hilfe einer  $^{60}\text{Co}$ -Quelle (Dosisleistung:  $0,71 \cdot 10^6$  rad/h) bei etwa  $30^\circ\text{C}$  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/ $^{131}\text{J}_2$ :** Für eine Strahlungsdosis von  $5 \cdot 10^{20}$  eV/g und bei  $c_{\text{J}_2} = 0,02$  Mol/l gilt  $G_{\text{J}_2} = 0,90$ . Für den Isotopenaustausch ergeben sich die G-Werte:  $G_{\text{IA}} = 8,2$  für  $c_{\text{J}_2} = 0,17$  Mol/l;  $G_{\text{IA}} = 6,7$  für  $c_{\text{J}_2} = 0,038$  Mol/l und  $G_{\text{IA}} = 5,1$  für  $c_{\text{J}_2} = 0,0056$  Mol/l. Ein thermischer Isotopenaustausch wird auch bei längerem Stehen der Lösungen nicht beobachtet.

Die Markierung von Jodbenzol kann leicht bei  $c_{\text{J}_2} = 0,0056$  Mol/l und mit einer Dosis von  $2,4 \cdot 10^6$  rad erreicht werden. Unter diesen Bedingungen beträgt der Austauschgrad 86 %. Das bestrahlte Jodbenzol enthält insgesamt nur etwa 0,1 Molprozent an organischen Radiolyseprodukten, die leicht abgetrennt werden können.

**System o-Jod-benzoesäure/ $^{131}\text{J}_2$ :** Für eine Lösung von (2) ( $c_{(2)} = 0,1$  Mol/l) in einem Benzol/Dioxan-Gemisch (1:3) gilt  $G_{\text{J}_2} = 0,85$ . In einem Benzol/Dioxan-Gemisch (1:1) als Lösungsmittel ergibt sich bei  $c_{(2)} = 0,66$  Mol/l und  $c_{\text{J}_2} = 10^{-3}$  Mol/l:  $G_{\text{IA}} = 1,5$  (Austauschgrad = 90 % bei einer Dosis von  $3 \cdot 10^6$  rad). Der prozentuale Anteil an Radiolyseprodukten ist bei (2) größer als bei (1).

**System o-Jod-hippursäure/ $^{131}\text{J}_2$ :** Das Austauschverhalten von (3) und die radiolytische Jodabspaltung aus (3) ist ähnlich wie bei (2).

### Pulsradiolytische Untersuchung des Radikal-Anions $\text{SO}_4^-$ [2]

E. Heckel, Berlin-Wannsee

Bei der Radiolyse des Wassers entstehende OH-Radikale reagieren mit  $\text{HSO}_4^-$ -Ionen unter Bildung des Radikal-Anions  $\text{SO}_4^-$ . Dieses Teilchen besitzt maximale Extinktion ( $\epsilon = 1,05 \cdot 10^3$  Mol $^{-1}$ ·l·cm $^{-1}$ ) bei 4500 Å. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von OH mit  $\text{HSO}_4^-$  beträgt  $k = 8 \cdot 10^5$  Mol $^{-1}$ ·l·sec $^{-1}$ . In Gegenwart reduzierender Stoffe wird die Extinktion bei 4500 Å wegen des Abfangens von OH-Radikalen erniedrigt; die Reaktion zwischen OH und  $\text{HSO}_4^-$  kann daher zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionen des OH-Radikals verwendet werden. So ergaben sich die Geschwindigkeitskonstanten für die folgenden Reaktionen:

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

[1] H. Elias, Proceedings of the International Symposium on the Preparation and Biomedical Application of Labeled Molecules, EURATOM 2200e. 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.  $8,3 \cdot 10^{10}$  Mol $^{-1}$ ·l·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  $2,3 \cdot 10^{-5}$  cm $^2$  sec $^{-1}$ . Diese Ergebnisse sind im Hinblick auf die Strahlenerzeugung 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 aufgebaute Makromolekel ist.

### Depolymerisation von Cellulose durch $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -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  $\gamma$ -Quelle. Aus der Viscositätsänderung in Cu(II)-äthylendiamin wurde abgeleitet, daß  $1 \cdot 10^6$  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  $10^6,25$  bis  $10^8$  rad (mit  $\pm 2$  % Genauigkeit) erlaubt [5].

In einer  $^{60}\text{Co}$ -Anlage mit einer Leistung von ca. 150 Ci, d. h.  $1,5 \cdot 10^6$  r/h (Abstand 1 cm vom  $^{60}\text{Co}$ -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  $\text{N}_2$  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-tritartraterferrat(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 324000 entsprechend. (Ungebleichte ägyptische Baumwolle hat einen Polymerisationsgrad von 2400 [6].) Unter der Voraussetzung, daß die Länge des Cellobiose-moleküls 10,3 Å 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, 283 (1957).