

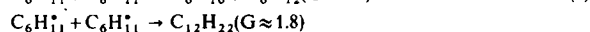
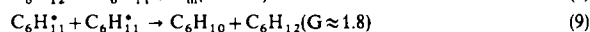
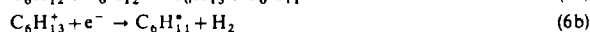
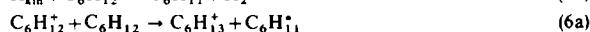
Zum Mechanismus der Cyclohexan-Radiolyse

Von Horst Herler^[*]

Cyclohexan ist gut geeignet zur Untersuchung von Reaktionen, die durch ionisierende Strahlung ausgelöst werden, da es nur eine Art von C—C- sowie C—H-Bindungen hat. Die drei Hauptprodukte – Wasserstoff, Cyclohexen (C_6H_{10}) und Bicyclohexyl ($C_{12}H_{22}$) – entstehen durch Bruch von C—H-Bindungen. Die Absorption ionisierender Strahlung führt zu angeregten und ionisierten Cyclohexanmolekülen und zu Elektronen. Sowohl experimentelle Ergebnisse als auch theoretische Überlegungen zeigen, daß die meisten dieser Elektronen noch im Coulombfeld ihres Mutterions thermalisiert werden. Einige Elektronen besitzen jedoch genug Energie, um dem Mutterion zu entkommen. Ihre Zahl beträgt ca. 0.10 Elektronen/100 eV. Für die Möglichkeit von Ionen-Molekül-Reaktionen in Flüssigkeiten ist die Lebensdauer der Ionen und Elektronen bis zu ihrer Rekombination von Bedeutung. Nach Freeman und Fayadh^[1] findet die Rekombination in $10^{-10} \pm 1$ s statt.

Die Hauptprodukte der Cyclohexan-Radiolyse werden bei Zugabe kleiner Mengen organischer Additive wie Benzol, Anthracen und Pyren vermehrt gebildet. Für alle drei Produkte wird ein Maximum bei ca. 10^{-4} mol Aromat/l beobachtet.

Folgende Reaktionen sind zu diskutieren:



Aromatische Verbindungen können Elektronen und Spezies mit positiver Ladung abfangen. Dabei wird die Elektronenanlagerung wegen der besseren Beweglichkeit der Elektronen im Vergleich zur Ladungsübertragung effektiver sein. Dies bewirkt eine Zunahme der Lebensdauer der Cyclohexan-Radikalkationen. Als Folge davon sollte die Produktbildung über Ionen-Molekül-Reaktionen an Bedeutung zunehmen, da die Effektivität der Produktbildung bei der Ionen-Molekül-Reaktion größer ist. Hinweise dafür ergeben sich beim Cyclohexan aus Untersuchungen mit Elektronenfängern, von denen sich abschätzen läßt, daß die Wahrscheinlichkeit für die Produktbildung der Ion-Elektron-Rekombination ≈ 0.7 beträgt, wenn man die der Ionen-Molekül-Reaktion = 1 setzt.

[Radiochemisches Kolloquium der Technischen Universität München, am 25. Januar 1971 in Garching] [VB 281]

[*] Dipl.-Chem. H. Herler
Institut für Radiochemie der Technischen Universität München
8046 Garching

[1] G. R. Freeman u. J. M. Fayadh, J. Chem. Phys. 43, 86 (1965).

Probleme der Flüssigchromatographie mit hohen Eingangsdrücken

Von Heinz Engelhardt^[*]

Für die Flüssigchromatographie gelten die gleichen Gesetzmäßigkeiten, wie sie für die Gaschromatographie abgeleitet wurden. Jedoch bewirken die Unterschiede in den Größenordnungen der physikalischen Größen (Viskosität, Diffusionskoeffizient u. a.), die z. B. in die Gleichung für die Bandenverbreiterung in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit eingehen, eine Verlagerung des Einflusses der verschiedenen Terme dieser Gleichung.

So ist der Einfluß des Longitudinaldiffusionsterms (B-Term) in der Flüssigchromatographie sehr gering, da die Diffusion in der flüssigen mobilen Phase um den Faktor 10^4 langsamer verläuft als in Gasen. Andererseits führt gerade diese langsame Diffusion zu einem Überwiegen des Terms für verzögerten Massenübergang in der mobilen Phase (C_m -Term), und zwar zwischen der bewegten mobilen Phase zwischen den Teilchen und der in den Poren des Trägers ruhenden mobilen Phase (stagnant mobile phase). Diese Bandenverbreiterung kann durch Verringerung der Porentiefe teilweise aufgehoben werden. Dies kann durch Verkleinerung des Teilchendurchmessers geschehen ($d_p < 10 \mu m$), da dadurch auch die Porentiefe kleiner wird, oder durch Verwendung von Dünnschichtteilchen (porous layer beads), bei denen auf einem undurchlässigen Kern eine dünne poröse Oberflächenschicht ($\approx 1 \mu m$) aufgebracht ist. Diese Oberflächenschicht kann entweder durch Anätzen der Oberfläche der Teilchen erzeugt werden, wie beim Trägermaterial Corning GLC 100 (Corning Glass Works, Corning, N. Y.), oder durch Bildung einer dünnen porösen Kieselgelschicht, wie bei den Trägermaterialien Corasil (Waters Assoc., Framingham, Mass.) und Zipax (Dupont, Wilmington, Del.). Verringert man den Teilchendurchmesser, so muß man zur Erzielung der gleichen Strömungsgeschwindigkeit einen höheren Druck anlegen, dessen Grenze durch die Apparatur bedingt ist. Zum Vergleich dieser Teilchen wurde u. a. die Bandenverbreiterung in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit und die Zahl der effektiven Böden/Sekunde (Maß für die Geschwindigkeit der Analyse) herangezogen.

Die Träger unterscheiden sich in ihrer Kapazität für die Aufnahme der stationären Phase. Die oberflächengeätzten Teilchen ergeben bereits bei geringen Belegungen klebrige Füllungen (0.4% 3,3'-Oxydipropionitril auf Corning GLC 100), während die anderen weit stärker belegt werden können (bis zu 2.6% 3,3'-Oxydipropionitril), ohne klebrig zu erscheinen. Mit Zipax ist die Zahl der effektiven Böden/Sekunde am größten. Berücksichtigt man jedoch die Unterschiede in der Teilchengröße, so erweisen sich Corasil und Zipax, in bezug auf mögliche Geschwindigkeit der Analyse bei gleichem Druckabfall, als nahezu gleichwertig. Für die Corning-Glaskugeln werden vergleichbare Werte nur mit an den anderen Trägern sehr stark zurückgehaltenen Substanzen erzielt.

Corasil und Zipax sind aktive Adsorbentien, da für die poröse Oberflächenschicht ein Kieselgel mit großer spezifischer Oberfläche verwendet wird. Diese Aktivität macht sich auf verschiedene Weise bemerkbar: Die relative Retention zeigt eine Abhängigkeit von der Menge der aufge-

[*] Dr. H. Engelhardt
Institut für Organische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Henkestraße 42