

Die Radiolyse flüssigen Hexans¹

Von TINO GÄUMANN

Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

Die Strahlungschemie beschäftigt sich mit den Reaktionen, die auftreten, wenn chemische Substanzen mit elektromagnetischen Quanten oder Elementarteilchen beschossen werden, deren Energie sehr groß ist gegenüber der Energie der chemischen Bindung. Über die grundlegenden Reaktionen, die dabei auftreten können, wird in dieser Zeitschrift an anderer Stelle berichtet². Im Rahmen dieser Arbeit soll gezeigt werden, welche Fragestellungen sich ergeben und welche Antworten man an einem konkreten Beispiel – flüssiges Hexan – darauf erhalten kann.

Die Wechselwirkung der ionisierenden Strahlung mit Materie spielt sich im wesentlichen mit den Elektronen der Molekel ab. Sie werden entweder auf ein höheres Niveau gehoben, unter Bildung eines angeregten Zustands der Molekel, oder ein Elektron wird aus der Molekel herausgeschlagen unter Zurücklassung eines positiven Ions. In einigen Verbindungsklassen, wie beispielsweise Wasser, Alkohole und Halogenverbindungen, wird das Elektron von einer Molekel eingefangen, so daß das positive Ion eine gewisse Zeitspanne zur Verfügung hat, um eine Reaktion mit einer Molekel einzugehen. Diese Art von Reaktionen nennt man Ionen-Molekülreaktionen; die Untersuchung ihrer Kinetik ist heute zu einem wesentlichen Zweig der Massenspektroskopie geworden. Die Lebensdauer solcher Ionen kann in der Größenordnung von Mikrosekunden angesetzt werden. In den übrigen Fällen wird es dem Elektron selten gelingen, aus dem Coulombfeld des zurückgebliebenen Ions zu entweichen, so daß in etwa 10^{-13} s die beiden Ladungen rekombinieren. Dabei wird Energie frei, die sich wieder in Form von Anregungsenergie der Molekel manifestiert.

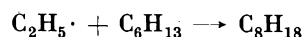
Der angeregte Zustand hat die Möglichkeit, unter Aussendung von Strahlung in den Grundzustand zurückzufallen. Dieser Übergang kann allenfalls auch strahlungslos erfolgen, oder die Molekel kann die zusätzliche Energie dazu verwenden, eine Bindung zu spalten, wobei zwei Radikale entstehen. Die Spaltung einer C–H-

Bindung in Hexan führt zu Wasserstoffatomen und 1-, 2- und 3-Hexylradikalen. Die analoge Spaltung einer C–C-Bindung führt zu den Fragmentradikalen Methyl, Äthyl, 1-Propyl, 1-Butyl, 1-Pentyl. Im folgenden wird als erste Arbeitshypothese angenommen, daß als Primärprodukte nur Radikale entstehen sollen. Daß solche Radikale bei der Radiolyse wirklich auftreten, konnte an einfacheren Molekeln beispielsweise mit Hilfe paramagnetischer Resonanz nachgewiesen werden³.

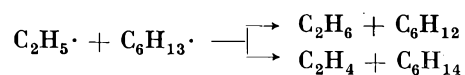
Beschränkt man sich auf den einfacheren Fall der Bestrahlung bei tiefer Temperatur (-78°), so haben die Radikale nur zwei Möglichkeiten der Reaktion: Kombination und Disproportionierung. Beides sind Reaktionen, an denen als Edukte nur Radikale beteiligt sind. Bei der Kombination verbinden sich beispielsweise zwei Hexyle zu einem Dimeren:



Aus drei isomeren Hexylen entstehen so sechs isomere Dodekane. Aus einem Fragmentradikale und einem Hexyl entsteht ein Paraffin mit sieben bis elf Kohlenstoffatomen:



Die Disproportionierung besteht in der Übertragung eines Wasserstoffatoms von einem Radikal auf ein anderes, wobei ein Paraffin und ein Olefin entstehen, beispielsweise Äthan und Hexen bzw. Äthylen und Hexan:



Bei der Disproportionierung entstehen demzufolge Olefine und Paraffine mit null (Wasserstoff) bis sechs Kohlenstoffatomen. Diese Reaktionstypen gestatten die Einteilung der Produkte in folgende Klassen:

1. Wasserstoff
2. Niedermolekulare Produkte: Olefine und Paraffine mit 1 bis 5 C-Atomen

¹ Nach einem am 15. Januar 1964 vor der Société Vaudoise des Sciences Naturelles in Lausanne gehaltenen Vortrag. 13. Mitteilung der Reihe «Strahlungschemie der Kohlenwasserstoffe». Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds unterstützt, was wir auch hier bestens verdanken möchten.

² T. GÄUMANN, *Chimia*, im Druck.

³ R. W. FESSENDEN und R. H. SCHULER, *J. Chem. Physics* 39 (1963) 2147.

3. Korrespondierende Olefine: fünf isomere Hexene
4. Intermediäre Produkte: Paraffine mit 7 bis 11 C-Atomen
5. Dimere: Paraffine mit 12 C-Atomen.

Aus den oben angeführten Radikalen lassen sich total 36 Verbindungen ableiten, die bei der Radiolyse möglich sind. Alle diese Verbindungen werden gebildet. Wesentlich ist, daß mit Ausnahme einiger niedermolekularer Olefine keine andern Verbindungen auftreten. Die Hypothese von Radikalen scheint daher eine gute Ausgangsbasis zu bilden. Da es in der chemischen Kinetik meist nur möglich ist, eine Hypothese zu widerlegen, aber nicht, sie mit Sicherheit zu beweisen, kann man sich fragen, was für weitere Beweise für das Auftreten von Radikalreaktionen gefunden werden können.

Bei höheren Bestrahlungstemperaturen ($> 25^\circ\text{C}$) tritt die Abstraktion mit der Kombination und der Disproportionierung in Konkurrenz. Die Energieverhältnisse bei der Abstraktion liegen so, daß aus einem primären Alkylradikal und einem Hexan ein Paraffin und ein sekundäres Hexylradikal entstehen, beispielsweise:



Neue Verbindungen entstehen dabei nicht, hingegen wird das Verhältnis der intermediären zu den niedermolekularen und dimeren Produkten zugunsten der letzteren beiden verschoben. Abb. 1 zeigt für drei ausgewählte Verbindungen den erwarteten Gang mit der Temperatur⁴.

Die Radikalkonzentration geht quadratisch in die kinetische Gleichung der Kombination und der Disproportionierung ein, da zwei Radikale pro Reaktion benötigt werden. Die Abstraktion ist linear in der Kon-

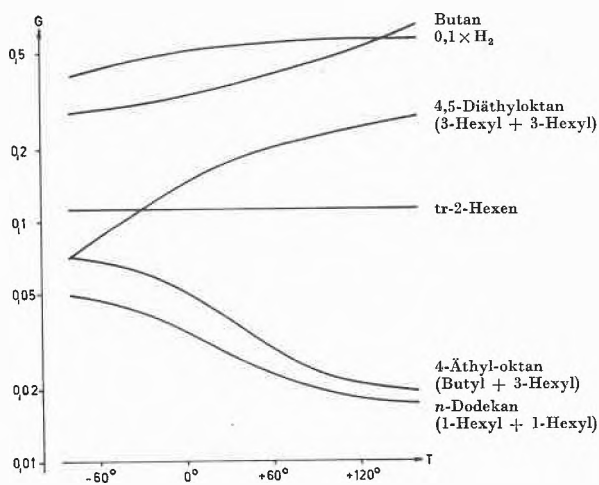


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des G-Werts einzelner typischer Produkte der Hexanradiolyse

⁴ H. WIDMER und T. GÄUMANN, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 944.

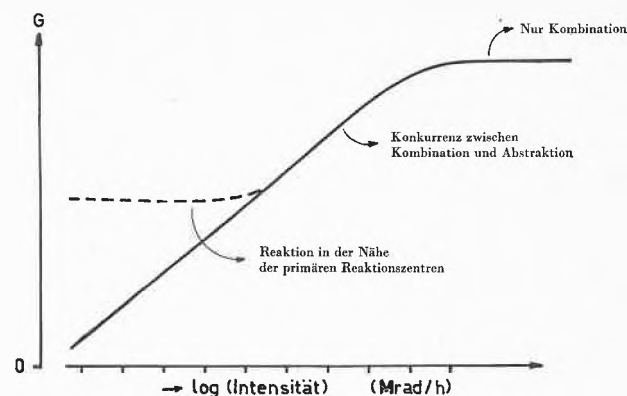


Abb. 2. Abhängigkeit von G (intermediäre Produkte) von der Intensität bei $T \geq 25^\circ$

zentration der Radikale. Wird die Intensität der Bestrahlung erhöht, so erhöht sich ebenfalls die mittlere Radikalkonzentration, was einer Bevorzugung der Disproportionierung und der Kombination gegenüber der Abstraktion entspricht. Eine Erhöhung der Bestrahlungsintensität sollte sich daher umgekehrt zu einer Temperaturerhöhung in einer Favorisierung der intermediären Verbindungen bemerkbar machen. Ein intermediäres Produkt, z. B. *n*-Oktan, sollte bei tiefer Strahlungsintensität und Bestrahlungstemperatur über Zimmertemperatur nicht gebildet werden, da es aus der Kombination eines 1-Propyls mit einem 1-Hexyl entsteht, die beide eine Abstraktionsreaktion durchführen können. Bei sehr hohen Intensitäten wird ein Grenzwert erreicht, welcher dem starken Überwiegen von Disproportionierung und Kombination gegenüber der Abstraktion entspricht. Dieses Verhalten wird durch die ausgezogene Kurve in der Abb. 2 angezeigt. In Wirklichkeit sinkt aber die Konzentration der intermediären Verbindung nicht auf Null, sondern nimmt bei tiefen Intensitäten einen von dieser unabhängigen Plateauwert an (gestrichelte Kurve).

Dies ist ein typisch strahlungschemischer Effekt. Wenn ein γ -Quant oder ein hochenergetisches Elektron durch die Lösung fliegt, so gibt es seine Energie nicht kontinuierlich, sondern paketweise ab. Pro einzelnes Ionisationszentrum (englisch: *spur*) werden einige Radikale gebildet. Die primäre Radikalverteilung ist extrem diskontinuierlich, daher wird eine Verteilung, wie sie einer kleinen Intensität entsprechen würde, im Anfangszustand nicht erreicht. Infolge dieser inhomogenen Anfangsverteilung der Radikale werden immer intermediäre Verbindungen gebildet. Die Verteilung dieser primären Reaktionsbezirke kann durch stärker ionisierende Strahlung, wie Protonen und α -Teilchen, verändert werden, was sich im sogenannten LET-Effekt (Linear-Energy-Transfer) der Strahlungschemie manifestiert: Reaktionen, die sich in oder in der Nähe der *spur* abspielen, werden durch stärker ionisierende Strahlung gefördert. Für Hexan heißt dies, daß das Verhältnis von intermediären zu niedermolekularen Verbindungen bei Bestrah-

lung mit α -Teilchen gegenüber Bestrahlung mit γ -Quanten vergrößert wird.

Verbindungen wie Jod, NO usw. haben die Möglichkeit, mit Radikalen R gemäß dem Schema



zu reagieren. Die Bezeichnung «Radikalfänger» ist bei diesen Substanzen für strahlungchemische Reaktionen mit Vorsicht zu verwenden, da die meisten dieser Verbindungen mit Ionen oder Elektronen ebenso leicht reagieren können und demzufolge nicht ohne weiteres als Beweisträger für Radikalreaktionen herangezogen werden dürfen. Bei der Radiolyse von Hexan sollten durch Jodzugabe bei der Bestrahlung alle jene Reaktionsprodukte unterdrückt werden, die radikalischen Ursprungs sind; allenfalls werden noch andere abgefangen. An ihrer Stelle treten Jodide auf, wie dies Tabelle 1 zeigt⁵.

Tabelle 1. G -Werte⁶ bei der Radiolyse von Hexan

Bestrahlungstemperatur	− 78°C		+ 150°C	
	ohne Jod	mit Jod	ohne Jod	mit Jod
Wasserstoff	4,00	3,05	5,75	3,15
Niedermolekulare Produkte	1,35	1,04	3,19	1,02
Hexene	2,54	1,60	2,54	1,23
Intermediäre Produkte	0,66	< 0,01	0,19	< 0,01
Dodekane	0,75	0,21	1,97	0,06
Jodide mit 1 bis 5 C-Atomen	–	0,69	–	1,63
Hexyljodide	–	1,80	–	4,7

Die intermediären Verbindungen verschwinden bei Jodzugabe vollständig, die Dimeren nahezu, während die niedermolekularen Produkte für Bestrahlung bei -78° nahezu unverändert bleiben. Der Anteil dieser Produkte, der bei -78° gebildet wird, kann daher nicht durch Radikalreaktionen gebildet werden. Bei Bestrahlung bei 150°C , wo die Abstraktion eine wesentliche Rolle spielt, nimmt der Bildungswert dieser Verbindungen erwartungsgemäß zu, wird aber mit Jod wieder auf den Wert von -78°C reduziert.

Die bis jetzt erreichten Ergebnisse können in die folgenden drei Punkte zusammengefaßt werden:

1. Die Produkte mit mehr als sechs Kohlenstoffatomen werden über Kombinationen, d. h. Radikalreaktionen, gebildet.

⁵ H. WIDMER und T. GÄUMANN, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 2766.

⁶ Der $G(X)$ -Wert besagt, wie viele Molekel X pro 100 eV absorbierte Energie gebildet werden. Die Bestrahlungsdosen bewegen sich in der Größenordnung von Mrad = 10^6 rad. Als Faustregel gilt, daß bei einem G -Wert von 1 pro Mrad $1 \mu\text{Mol/g}$ Produkt gebildet wird. Die Konzentration der Produkte ist bei solchen Untersuchungen daher im Bereich 1 bis $100 \mu\text{Mol/Mol}$, was große Anforderungen an die Reinheit der Ausgangssubstanz stellt.

2. Bei Bestrahlung bei -78° ist die Kombination gegenüber der Disproportionierung häufiger, da die niedermolekularen Paraffine durch Jodzugabe nur wenig reduziert werden.
3. Die niedermolekularen Produkte und die Hexene werden bei -78° offenbar nur zu einem kleineren Teil über radikalische Reaktionen gebildet.

Es ist demzufolge möglich, bei der Radiolyse zwei allgemeine Reaktionswege zu unterscheiden; der eine hiervon ist radikalischer Natur. In der Folge wollen wir uns auf die Radikalreaktionen beschränken. Bei diesen wird eine C-C- oder eine C-H-Bindung gespalten; die Frage stellt sich, welches die relativen Fragmentierungswahrscheinlichkeiten für eine spezifische Bindung seien. Da hierzu die gesamte Bindungsenergie aufgebracht werden muß, darf eine solche Wahrscheinlichkeit im untersuchten Temperaturintervall (-80° bis $+150^\circ$) nur wenig von der Temperatur abhängen.

Die intermediären Produkte entstehen im wesentlichen durch die Kombination eines Fragmentradikals mit einem Hexyl. Die Spaltung einer C-C-Bindung des Hexans ergibt die folgenden Fragmente:

Spaltung von C1 - C2	Methyl, Pentyl
„ „ C2 - C3	Äthyl, Butyl
„ „ C3 - C4	Propyl

Über den ganzen Temperaturbereich ändert sich die Konzentration der Radikale wegen der Abstraktion sehr stark. Diese hat aber, mit Ausnahme derjenigen des Methyls, für alle denselben Temperaturkoeffizienten. Obwohl diese Konzentration und damit auch der resultierende G -Wert⁶ stark von der Bestrahlungstemperatur abhängt, muß die relative Verteilung der Fragmentradikale und damit der intermediären Produkte konstant bleiben. Korrigiert man die gemessenen Resultate für einige weniger wesentliche Nebenreaktionen, so läßt sich eine C-C-Fragmentierungswahrscheinlichkeit ausrechnen, die über den ganzen untersuchten Temperaturbereich konstant ist.

Aus den sechs isomeren Dodekanen läßt sich eine Hexylverteilung berechnen. Es zeigt sich, daß sich die Verteilung unter diese sechs Dimeren innerhalb enger Grenzen durch eine statistische Kombination aus den drei isomeren Hexylen darstellen läßt. Die so berechnete Hexylverteilung ist aber keineswegs temperaturunabhängig, da wegen der Abstraktionsreaktion mit steigender Temperatur die sekundären Hexyle (2- und 3-Hexyl) gegenüber dem primären 1-Hexyl zunehmen. Die Verteilung der Hexylradikale ist demzufolge nur bei tiefen Temperaturen, wo sich aus energetischen Gründen die Abstraktion nicht abspielt, signifikant für die Wahrscheinlichkeit der C-H-Fragmentierung in den verschiedenen Positionen. Zur Verifizierung der Temperaturunabhängigkeit dieser Verteilung muß auf eine andere Bestimmungsmethode gegriffen werden.

Für uns ist es von Interesse, die Isomerenverteilung der Hexylradikale am Ort ihrer Entstehung, d. i. in der *spur*, zu kennen, da nur diese einen Hinweis auf die C-H-Fragmentierungswahrscheinlichkeit der drei möglichen Positionen ergibt. Aus den Zahlen der Tabelle 1 kann sofort entnommen werden, daß die Konzentration der Hexylradikale diejenige der Fragmente um ein Mehrfaches übertrifft. Es ist daher anzunehmen, daß letztere in mittelbarer Nähe der *spur*, d. h. dem Ort des primären Ionisationsaktes, verschwinden. Da an demselben Ort voraussichtlich auch ein oder mehrere Hexyle gebildet werden, ist die Wahrscheinlichkeit groß, daß die Fragmentradikale mit Hexylradikalen kombinieren, die eben erst entstanden sind und daher nicht einem Abstraktionsprozeß entstammen. Sie liegen demzufolge noch in der primären Verteilung vor; m. a. W. die Isomerenverteilung beispielsweise der drei Oktane sollte parallel der primären, gesuchten Isomerenverteilung der Hexyle verlaufen, da sie durch eine Kombination dieser mit einem Äthylradikal entstanden sind.

Es steht nicht zu erwarten, daß die oben entwickelten Vorstellungen den tatsächlichen Verhältnissen exakt entsprechen, aber gegenüber der aus den Dimeren berechneten Verteilung ist der Temperaturgang bedeutend geringer und die Übereinstimmung mit aus andern Verfahren berechneten Verteilungen gut. Die homologe Verteilung der intermediären Produkte kann demzufolge zur Bestimmung der C-C-Fragmentierungswahrscheinlichkeit herangezogen werden, während die Isomerenverteilung für Verbindungen gleicher C-Zahl gestattet, die C-H-Fragmentierungswahrscheinlichkeit zu bestimmen. Aus diesen Daten können für diese Größen die folgenden Wahrscheinlichkeiten berechnet werden:

C1-H	3,2% pro Bindung	Total	19%
C1-C2	1,2% „ „	„	2%
C2-H	8,7% „ „	„	35%
C2-C3	4,8% „ „	„	10%
C3-H	7,2% „ „	„	29%
C3-C4	5,0% „ „	„	5%

An dieser Verteilung sind einige Punkte bemerkenswert: zum ersten ist die Verteilung spezifisch; es wird klar zwischen einer sekundären und einer primären C-H-Bindung unterschieden, selbst der etwas aktivierende Einfluß der Methylgruppe auf die C2-H-Bindung, verglichen mit der C3-H-Bindung, kann erkannt werden, obschon die Energie des ionisierenden Quants oder Elementarteilchens um viele Zehnerpotenzen größer ist als die Energie der chemischen Bindung. Es ist also keines-

wegs so, daß die Molekel bei der Bestrahlung mehr oder weniger statistisch zerfällt.

Zum zweiten kann festgestellt werden, daß die Fragmentierungswahrscheinlichkeit einer Bindung nicht nur durch ihre Energie bestimmt wird: der prozentuale Anteil einer C-C-Spaltung ist gegenüber der C-H-Spaltung kleiner, obschon aus energetischen Gründen das Gegenteil zu erwarten wäre. Zum Teil ist dies sicher auf einen Käfigeffekt zurückzuführen, indem die Rekombinationswahrscheinlichkeit für ein Alkylradikalpaar in Flüssigkeit größer ist als für ein Hexyl mit seinem Wasserstoffatom. Es kann aber sehr wohl sein, daß der Unterschied tiefer liegt, da eine Spaltung einer C-H-Bindung von einem andern Energieniveau aus oder über eine andere Reaktionsart erfolgt als die Spaltung einer C-C-Bindung. Das Auftreten von Radikalen besagt noch nicht, daß diese nicht über eine vorgelagerte Reaktion, beispielsweise von Ionen, gebildet würden.

Zum dritten ist diese Fragmentierung vollständig verschieden vom Massenspektrum des Hexans. Das Massenspektrum entspricht den Ionenfragmenten, die entstehen, wenn eine isolierte Molekel mit Elektronen hoher Energie beschossen wird. Das Fehlen einer Übereinstimmung zwischen dem Massenspektrum und der Radikalfragmentierung ist nicht verwunderlich, da wir uns nur auf die Radikalreaktionen der Radiolyse beschränkten. Bei geeigneter Interpretation des Massenspektrums ist die Übereinstimmung zwischen diesem und der Verteilung der niedermolekularen Produkte recht frappant⁷.

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, daß man aus den Reaktionen, die sich bei der Radiolyse von Hexan abspielen, einen Anteil an Radikalreaktionen abspalten kann. Dieser Anteil fußt auf sehr spezifischen Fragmentierungswahrscheinlichkeiten der einzelnen Bindungen. Im Prinzip könnte nun für die Reaktion, welche die resultierenden Produkte bilden (Hexene, niedermolekulare Verbindungen) analog vorgegangen werden. Dies würde aber nicht nur den Umfang dieses Artikels ungebührlich vergrößern, es überschritte auch die heutige Wissensgrenze des Strahlungskemikers. Einzelne Ansätze zur Schließung dieser Lücke zeigen nur die Schwierigkeit des Unterfangens auf. Die Radiolyse selbst einer so einfachen Verbindung wie Hexan kann bis jetzt nur teilweise verstanden werden. Dies zeigt einerseits die Komplexität des Gebiets, es zeigt andererseits aber auch, daß es noch Reaktionswege gibt, die wir noch nicht verstehen und noch nicht zu unserem Vorteil zu nutzen wissen.

⁷ J. H. FUTRELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 5921.