

Primärprozesse in der Strahlenchemie*

Von H. HEUSINGER

Institut für Radiochemie, Technische Hochschule, München

Summary

Radiation chemistry is compared with thermal- and photochemistry. The reactions taking place between primary absorption of ionizing radiation and chemical reaction are discussed in detail. The role of ions, electrons, excited states and radicals is pointed out and the influence of the ionisation density (LET-value) on product formation is explained. The radiolysis of water is taken as example to demonstrate the development of the concept of radiation chemistry.

Die Strahlenchemie befaßt sich mit der Einwirkung ionisierender Strahlung auf Materie. Unter dem Begriff ionisierender Strahlung werden hochenergetische Photonenstrahlung, wie Röntgen- oder Gammastrahlung, und Korpuskularstrahlung, wie Elektronen- oder Ionenstrahlung, zusammengefaßt. Als Strahlenquellen dienen radioaktive Isotope, die α -, β - oder γ -Strahlung aussenden, oder auf elektronischem Wege erzeugte Strahlung¹. Um einem verbreiteten Mißverständnis vorzubeugen, sei ausdrücklich hervorgehoben, daß die Wechselwirkung von Strahlung und Materie in dem für die Strahlenchemie wichtigen Energiebereich ausschließlich mit den Elektronenhüllen erfolgt; es werden also keine Kernumwandlungen vollzogen, und die Materie selbst wird nicht radioaktiv.

Elektronen- und Ionenstrahlen geben ihre Energie an Materie durch unelastische Stöße mit den Elektronen und über Bremsstrahlung ab^{2,3}. In der Bahn eines ionisierenden Teilchens bleiben Ionen und angeregte Zustände zurück.

Für die Primärabsorption von hochenergetischer Wellenstrahlung sind in erster Linie der Photoeffekt und der Compton-Effekt verantwortlich.

Beim Photoeffekt gibt das Quant seine gesamte Energie in einem Schritt an ein Elektron eines Atoms oder Moleküls ab. Es tritt ein Ion und ein Elektron mit kinetischer Energie auf (Abb. 1).



Abb. 1. Photoelektrische Absorption

Auch der Compton-Effekt führt zur Ionisation der Moleküle. Das einfallende Quant wird hier jedoch nicht vollkommen absorbiert, sondern seine Energie verteilt

sich auf ein Elektron mit kinetischer Energie und ein gestreutes Quant (Abb. 2). Das gestreute Quant wird durch erneute Compton-Streuung oder photoelektrische Absorption weiterreagieren. Durch diese Prozesse wird die Energie des einfallenden Quants in kinetische Energie von Elektronen übergeführt. Auch bei Wellenstrahlung sind demnach die erzeugten Sekundärelektronen maßgebend an der Absorption beteiligt.

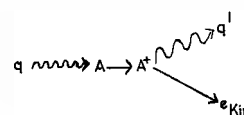


Abb. 2. Compton-Streuung

Im folgenden wollen wir etwas eingehender betrachten, zu welchen Veränderungen ionisierende Strahlung in Materie führt. Um dies zu veranschaulichen, sei zunächst die strahlenchemische Energiezufuhr der thermischen und photochemischen Energiezufuhr gegenübergestellt⁴. Dies soll an Hand der Potentialkurven eines 2 atomigen Moleküls gezeigt werden.

Im Grundzustand wird sich das Molekül AB in einer Potentialmulde befinden, die durch den Bindungsabstand r_0 der beiden Atomkerne gegeben ist.

Führen wir dem Molekül thermische Energie zu, so werden höhere Schwingungszustände des Moleküls angeregt (Abb. 3a). Die beiden Kerne werden in zunehmendem Maße um ihre Ruhelage schwingen. Übersteigt die zugeführte thermische Energie die Dissoziationsenergie D_0 , so wird das Molekül in 2 Radikale dissoziieren.

Bei einem photochemischen Prozeß demgegenüber werden primär nicht die Molekülschwingungen angeregt, sondern eines der Valenzelektronen wird in ein höheres Anregungsniveau gebracht (Abb. 3b). Charakteristisch für eine photochemische Anregung ist, daß der Absorption eines Lichtquants ein definierter Anregungszustand entspricht. Diese Veränderung in der Elektronenstruktur führt meist zu einer Verminderung der chemischen Bindung und kommt in unserem Potentialkurvenschema in einem größeren Bindungsabstand und einer Verminderung der Dissoziationsenergie zum Ausdruck. Das angeregte Molekül AB* kann durch Fluoreszenz oder strahlungslose Desaktivierung ohne chemische Veränderung wieder in den Grundzustand zurückkehren. Bei ent-

* Eingegangen am 23. Oktober 1967.

¹ A. CHARLESBY, *Radiation Sources*, Pergamon Press, Oxford 1964.

² F. HUTCHINSON und E. POLLARD, in *Mechanisms in Radiobiology* (ed. ERRERA und FORSBERG), Vol. 1, S. 1.

³ H. E. JOHNS und J. S. LAUGHLIN, in *Radiation Dosimetry* (ed. HINE und BROWNELL), Academic Press, New York 1956.

⁴ T. GÄUMANN, *Chimia* 19 (1965) 1.

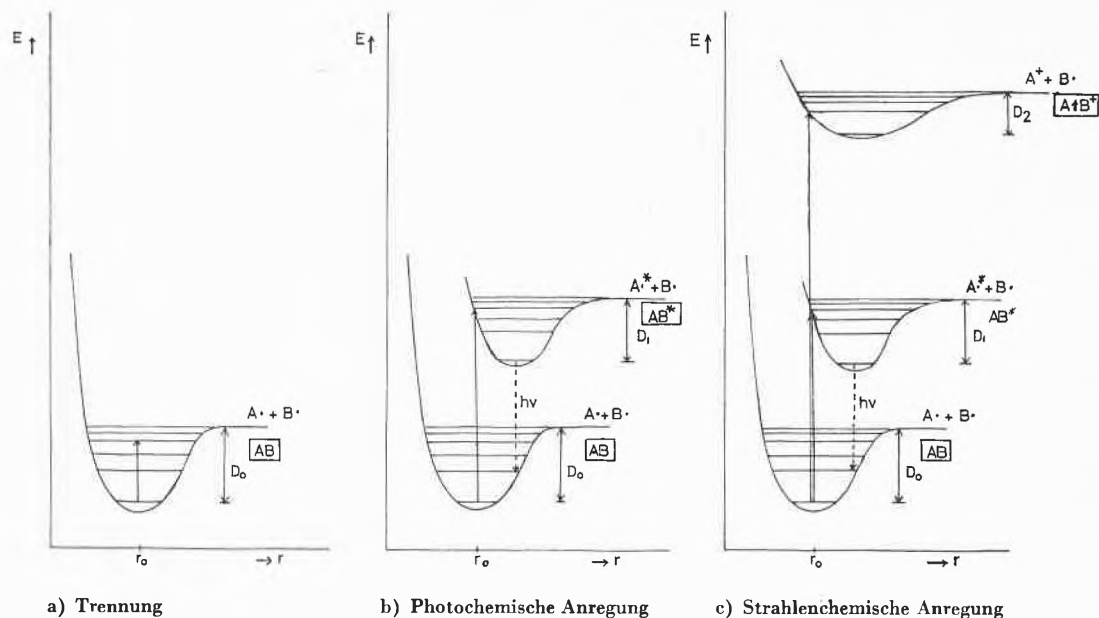


Abb. 3

sprechender Lage der Potentialkurven kann es jedoch auch in die Bruchstücke A und B dissoziieren.

Betrachten wir schließlich noch die Energiezufuhr in Form von ionisierender Strahlung (Abb. 3c). Die Strahlenchemie beruht wie auch die Photochemie auf einer Wechselwirkung der Strahlung mit den Elektronenhüllen von Atomen oder Molekülen. Trotz dieser äußeren Analogie bestehen jedoch wesentliche Unterschiede hinsichtlich des Primäraktes der Strahlenabsorption. Die Energie eines Lichtquants liegt in der Größenordnung von eV, und seine Absorption führt zu definierten Anregungszuständen der Valenzelektronen. Die Energie eines Quants oder Teilchens ionisierender Strahlung demgegenüber liegt in der Größenordnung von keV bis MeV. Im Vergleich zur Lichtabsorption wird die Energie eines solchen Quants oder Teilchens nicht in einem einzigen Prozeß von einem Molekül aufgenommen, sondern es gibt seine Energie in einer Reihe von Einzelschritten ab. Hierbei können, wie auch beim photochemischen Prozeß, angeregte Moleküle entstehen. Durch ionisierende Strahlung werden jedoch verschiedene, insbesondere auch höher angeregte Niveaus erreicht. Großenteils übersteigt jedoch die in einem Einzelschritt abgegebene Energie die Ionisationsenergie des Moleküls. In diesem Fall wird durch Abspaltung eines Elektrons ein Radikalion erzeugt. Die Primärprodukte der Radiolyse sind demnach Radikalionen, angeregte Zustände und thermalisierte Elektronen. Diese Primärprodukte sind jedoch nicht stabil.

Im folgenden wollen wir den Weg dieser Primärprodukte bis zu den stabilen Endprodukten verfolgen.

Der Primärakt der Absorption eines hochenergetischen Photons oder ionisierenden Teilchens ist in 10^{-15} sec abgeschlossen. Nach dieser Zeit liegen Radikalionen, im Primärakt erzeugte angeregte Zustände und Elektronen

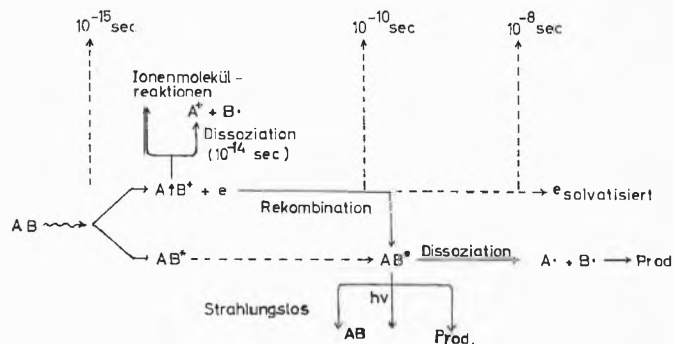


Abb. 4. Reaktionsfolge strahlenchemischer Produktbildung

vor. Die Weiterreaktion des Radikalions hängt von seiner Struktur ab. Einerseits kann es spontan, d. h. in der Zeit einer Molekülschwingung von etwa 10^{-14} sec, in ein Radikal und ein Ion dissoziieren. Andererseits kann es mit einem unangeregten Molekül unter Ionenmolekülreaktionen reagieren⁵. Solche Ionenmolekülreaktionen spielen auf Grund massenspektrometrischer Untersuchungen in der Gasphase eine große Rolle⁶. Es sei hier nur als Beispiel die bekannte Reaktion $\text{CH}_4^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_5^+ + \text{CH}_3$ angeführt.

Die Bedeutung von Ionenmolekülreaktionen in kondensierter Phase ist noch nicht voll geklärt. Es ist zu bedenken, daß die Lebensdauer der Ionen hier nur in der Größenordnung von 10^{-10} sec liegt⁷, da das Elektron

⁵ W. F. LIBBY, *J. Chem. Physics* 35 (1961) 1714; W. F. LIBBY und L. KEVAN, *J. Chem. Physics* 39 (1964) 1288.

⁶ D. P. STEVENSON und D. O. SCHISSLER, in *Actions Chimiques et Biologiques des Radiations* (ed. M. HAÏSSINSKY), Vol. 5, Masson, Paris 1961.

⁷ J. W. BUCHANAN und F. WILLIAMS, *J. Chem. Physics* 44 (1966) 4377.

im allgemeinen nicht aus dem Coulomb-Feld des positiven Ions entkommen kann. Rekombination von Radikationen mit Elektronen dürfte daher in kondensierter Phase eine wesentliche Rolle spielen. Zusätzlich zu den im Primärakt gebildeten angeregten Molekülen entstehen hier erneut hochangeregte Moleküle, die jedoch sehr schnell in den 1. angeregten Zustand übergehen. Wir befinden uns jetzt im Bereich der photochemischen Prozesse. Die angeregten Moleküle können entweder direkt Produkte bilden⁸ oder in Radikale dissoziieren. In Konkurrenz hierzu tritt die Rückkehr in den Grundzustand entweder strahlungslos (innere Konversion, Selbstlöschung) oder durch Aussendung von Fluoreszenzstrahlung. Diese Prozesse sind nach etwa 10^{-8} sec abgeschlossen. Nach dieser Zeit liegen als reaktionsfähige Spezies nur Radikale und gegebenenfalls noch langlebige Triplettanregungszustände vor. Die Reaktionsfolge mündet jetzt in die thermische Chemie. Reaktionen von Radikalen, wie Rekombination und Disproportionierung, bestimmen die Produktbildung.

In besonders gelagerten Fällen stark polarisierbarer Moleküle⁹ oder stark elektronenaffiner Verbindungen¹⁰ kann die Lebensdauer der Elektronen und Ionen wesentlich erhöht sein. So liegt bei der Wasserradiolyse die Lebensdauer des hydratisierten Elektrons in der Größenordnung von μ sec. Diese Stabilisierung der Ionen und Elektronen hat zur Folge, daß in Konkurrenz zur Rekombination andere Reaktionen, wie dissoziativer Elektroneneinfang oder Ionenmolekülreaktionen, ablaufen können.

Im folgenden soll noch betrachtet werden, welchen Einfluß die Strahlenart auf die chemische Produktbildung hat. Wie wir gesehen haben, sind die Primärprodukte der Strahlung von der Strahlenart weitgehend unabhängig. Man sollte daher erwarten, daß gleiche absorbierte Energiemengen von elektromagnetischer, Elektronen- oder Ionenstrahlung gleichartige Produkte in demselben Ausmaß bilden. Für Gamma- und Elektronenstrahlung trifft dies in der Regel zu. Bei Bestrahlung mit Ionen, wie z. B. α -Strahlen, treten jedoch Abweichungen auf. Um dies zu verstehen, muß man noch die geometrische Anordnung der reaktiven Teilchen im Medium berücksichtigen. Die Primärprodukte der Strahlung – Radikationen, Elektronen und angeregte Zustände – sind nicht homogen im Medium verteilt, sondern weisen Ionisationszentren, sogenannte «spurs» (= Fußstapfen in der Bahn eines Teilchens), auf. In der folgenden Abbildung sind die Spurs in der Bahn eines Elektrons schematisch dargestellt (Abb. 5).

Der Durchmesser einer solchen Spur ist vom Medium abhängig. Im Falle der Wasserradiolyse liegt er in der

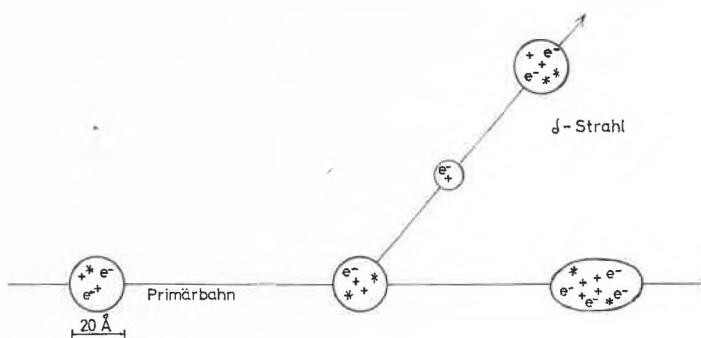


Abb. 5. Spurs in der Bahn eines schnellen Elektrons (nicht maßstabsgetreu)

Größenordnung von 20 Å. Eine Spur enthält etwa 2 bis 3 Ionenpaare, etwa die gleiche Anzahl angeregte Moleküle und 20 unangeregte Moleküle¹¹.

Die Entstehung einer Spur hängt mit den bei der Primärionisation gebildeten Sekundärelektronen und Sekundärquanten zusammen. Auf Grund der hohen Energie ionisierender Strahlung werden bei der Strahlenabsorption die Valenzelektronen der Moleküle nicht bevorzugt, sondern es werden auch Elektronen aus inneren Schalen herausgeschlagen¹². Durch Auffüllen dieser inneren Schalen mit Elektronen aus höheren Schalen treten niederenergetische Röntgenquanten oder Auger-Elektronen auf. Diese werden in unmittelbarer Umgebung ihrer Entstehung absorbiert und führen so zu Anhäufungen von Ionen und angeregten Zuständen. Auch beim Compton- und Photoeffekt treten Sekundärelektronen auf. Soweit diese ihre Energie innerhalb des Radius einer Spur abgeben, zählen die dadurch hervorgerufenen Ionen und angeregten Zustände ebenfalls zu der Spur. Der hochenergetische Anteil der Sekundärelektronen demgegenüber führt zu δ -Strahlen mit eigenen Bahnen (Abb. 5).

Um die Unterschiede in der Produktbildung für verschiedene Strahlenarten zu verstehen, muß man noch die Ionisationsdichte der Strahlung, d. h. die Aufeinanderfolge der einzelnen Spurs in der Bahn eines Teilchens, betrachten. Die Ionisationsdichte einer Strahlung drückt man aus durch die Energiemenge, die ein Quant oder Teilchen auf seiner Bahn im Mittel pro Weglänge an das Medium überträgt. Man bezeichnet diese Größe auch als LET-Wert (LET = Linear Energy Transfer).

Tabelle 1. LET-Werte in Wasser

Strahlenart		$\left[\frac{\text{eV}}{\text{Å}} \right]$
γ -Strahlung	1 MeV	0,03
Elektronen	100 keV	0,04
Elektronen	> 1 MeV	0,02
Deuteronen	2 MeV	2,8
He-Ionen	2 MeV	15
Uran-Spaltprodukte		400

⁸ A. WELLER, *Z. Elektrochem.* 64 (1960) 55; H. LEONHARDT und A. WELLER, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* 67 (1963) 791.

⁹ R. L. PLATZMAN, S. 22, in *Physical and Chemical Aspects of Basic Mechanisms in Radiobiology*, National Research Council, Publication No. 305, Washington 1953.

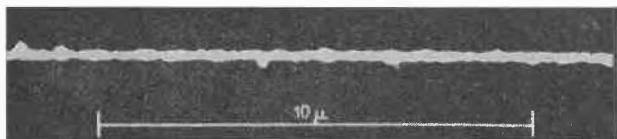
¹⁰ M. R. RONAYNE, J. P. GUARINO und W. H. HAMILL, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 4230.

¹¹ A. H. SAMUEL und J. L. MAGEE, *J. Chem. Physics* 21 (1953) 1080.

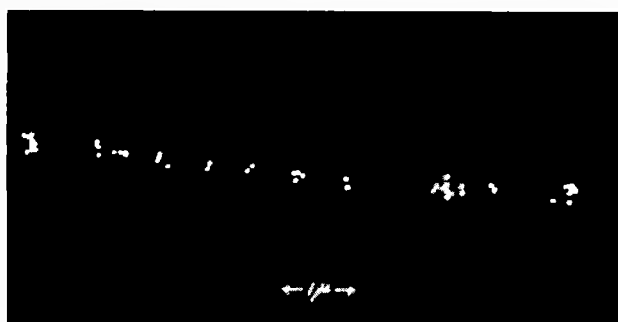
¹² I. G. KAPLAN, *Abstract B 12 of the XXth IUPAC Congress*, Moskau 1965.

In der Tabelle 1 sind die LET-Werte für die Absorption verschiedener Strahlenarten in Wasser aufgezeichnet¹³.

Zur Veranschaulichung der unterschiedlichen Ionisationsdichte verschiedener Strahlenarten sind in Abb. 6 Wilson-Kameraaufnahmen der Absorptionsbahnen eines Protons und eines schnellen Elektrons dargestellt, während in Abb. 7 nochmals schematisch die Absorptionsbahnen von Gamma-, Elektronen- und α -Strahlen einander gegenübergestellt sind.



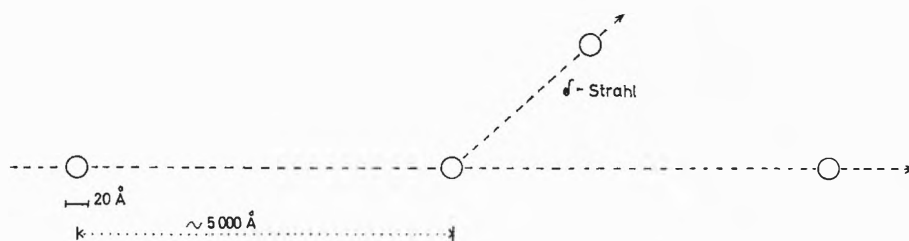
Nebelkammeraufnahme eines Protons (1 MeV)



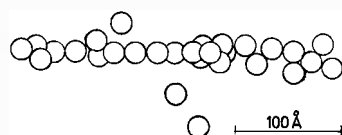
Nebelkammeraufnahme eines schnellen Elektrons (1 MeV)

Abb. 6

Bei Gamma- und Elektronenstrahlung hoher Energie ist der mittlere Abstand der einzelnen Ionisationszentren in der Bahn eines Primärstrahles im Mittel 5000 bis



Bahn eines γ - oder Elektronenstrahls (1 MeV)



Bahn eines α -Strahles (1 MeV)

Abb. 7

10000 Å. Vom Hauptstrahl zweigen die sogenannten δ -Strahlen ab, die den Bahnen der gestreuten Elektronen bzw. Quanten entsprechen. Mit steigender Ionisationsdichte der Strahlung rücken die Spurs in der Bahn der Strahlung näher aneinander und sind bei hochionisierender Strahlung (wie α -Strahlung) nur noch 10 bis 20 Å voneinander entfernt. Da die Durchmesser der Spurs in derselben Größenordnung liegen, überlappen sich diese zu einer zylindrischen Ionisationsbahn (Abb. 7).

Der Einfluß der Ionisationsdichte der Strahlung auf die Produktbildung folgt dann aus der Änderung der räumlichen Verteilung der reaktiven Spezies mit der Zeit, gekoppelt mit einer Umwandlung der kurzlebigen Primärprodukte in langlebigere Folgeprodukte. Die kurzlebigen Primärprodukte der Strahlung sind Radikationen, Elektronen und angeregte Zustände. Sie werden sich in hoher Konzentration in der Spur befinden, und Produktbildung wird zunächst vorwiegend über bimolekulare Reaktionen dieser Spezies ablaufen.

Ein Teil der Primärprodukte wird jedoch aus der Spur in den Raum diffundieren und sich dabei, gegebenenfalls über die bei der Rekombination gebildeten angeregten Zustände oder durch direkte Dissoziation der Radikationen, gefolgt von Rekombination, in Radikale umwandeln (vgl. Abb. 4). Diese Radikale werden sich im Medium homogen verteilen. Die Reaktionen dieser homogen verteilten Radikale gehorchen den Gesetzen der chemischen Kinetik, während die Reaktionen der Primärprodukte der Strahlung nur unter der Berücksichtigung der inhomogenen Verteilung beschrieben werden können^{14, 15}.

Wie wir gesehen haben, sind bei Gamma- und hochenergetischer Elektronenstrahlung die einzelnen Spurs weit voneinander getrennt (vgl. Abb. 7). Ein Teil der Primärteilchen wird zwar in der Spur zur Reaktion kommen. Ein Großteil wird jedoch aus der Spur diffundieren und sich in Radikale umwandeln.

Bei hochionisierenden Teilchen, wie z. B. α -Strahlen, überlappen sich die einzelnen Spurs zu einem Zylinder. Primärteilchen aus verschiedenen Spurs können miteinander reagieren. Bei α -Strahlen stehen daher bimolekulare Reaktionen der Primärteilchen im Vordergrund, während bei Gamma- und Elektronenstrahlung die Radikalreaktionen überwiegen. Dies beeinflusst das Ausmaß und in manchen Fällen auch die Art der Produktbildung.

Ein Großteil der Erkenntnisse über die Zwischenstufen strahlenchemischer Reaktionen entstammen Untersuchungen über die Radiolyse des Wassers. Es soll daher

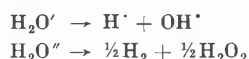
¹³ A. O. ALLEN, *The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions*, S. 6 und 9 (1961).

¹⁴ A. KUPPERMANN, in *Actions Chimiques et Biologiques des Radiations* (ed. M. HAÏSSINSKY), Vol. 5, Masson, Paris 1961.

¹⁵ H. A. SCHWARZ, *Radiation Research Suppl.* 4 (1964) 89.

an Hand der Wasserradiolyse die Entwicklung der dargelegten Vorstellungen kurz aufgezeigt werden.

FRICKE erkannte bereits vor dreißig Jahren, daß H^{\cdot} - und OH^{\cdot} -Radikale wesentliche Zwischenstufen der Wasserradiolyse sind¹⁶. Sie können durch Zusatz von Radikalfängern, wie z. B. Jod, nachgewiesen werden. Zudem erhielt er jedoch einen Anteil an H_2 und H_2O_2 , dessen Bildung durch Zusatz von Radikalfängern nicht beeinflussbar war. Diesen Anteil bezeichnete er als die «molekulare Produktbildung». Er erklärte zunächst den Mechanismus der Wasserradiolyse durch die Existenz von zwei Arten von aktivierten Wassermolekülen, die sich in ihrer Reaktivität unterscheiden:



Bald erkannte er jedoch, daß diese molekulare, durch Radikalfänger nicht beeinflussbare Produktbildung mit der Inhomogenität der Verteilung der Primärprodukte der Strahlung zusammenhängen muß, auf die einerseits aus theoretischen Überlegungen wie auch aus experimentellen Untersuchungen in der Wilson-Kammer geschlossen wurde^{17, 11, 18}. Die sogenannten «molekularen Produkte» sollten durch bimolekulare Rekombination der H - und OH -Radikale innerhalb der Spurs, in denen sie in hoher Konzentration vorliegen, erfolgen. Radikalfänger in mäßigen Konzentrationen können verständlicherweise mit diesen bimolekularen Reaktionen in den Spurs nicht konkurrieren. Die durch Radikalfänger nachweisbaren radikalischen Zwischenstufen demgegenüber entsprechen dem Anteil der Radikale, der aus den Spurs herausdiffundiert ist.

Für die Bildung der H - und OH -Radikale bei der Radiolyse des Wassers wurde bis vor wenigen Jahren folgender Mechanismus angenommen. Im Primärakt der Strahlenabsorption wird das Molekül ionisiert; es entsteht das Radikalion H_2O^+ und ein Elektron mit kinetischer Energie. Das Elektron rekombiniert nach Thermalisierung mit seinem Mutterion unter Bildung des angeregten H_2O^* -Moleküls, das seinerseits in H - und OH -Radikale dissoziiert (Abb. 8a).

Die Radiolyse des Wassers erschien damit geklärt¹⁹. Daß diese Feststellung etwas verfrüht war, ergab der

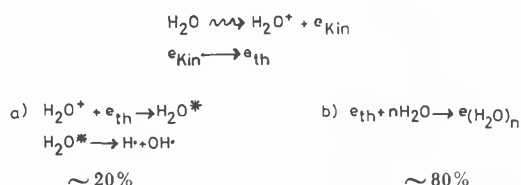


Abb. 8. Primärreaktionen bei der Radiolyse des Wassers

Nachweis des hydratisierten Elektrons als Zwischenstufe der Wasserradiolyse. Die Existenz dieser Spezies war bereits 1953 von PLATZMAN⁹ diskutiert worden. Weitere Hinweise für die Existenz des hydratisierten Elektrons wurden auf chemischem Wege erhalten^{20, 21, 22, 23}. Es zeigte sich, daß nicht alle Reaktionen der reduzierenden Spezies der Wasserradiolyse durch Reaktionen von H -Radikalen allein zu erklären waren. Weiterhin wurde im ESR-Spektrum bei Bestrahlung von alkalischen wäßrigen Lösungen in eingefrorenem Zustand eine Bande festgestellt, die der erwarteten Absorption des hydratisierten Elektrons entsprach^{24, 25}. Der direkte Nachweis des hydratisierten Elektrons in flüssigem Wasser gelang BOAG und HART im Jahre 1962²⁶. Sie setzten hierzu die Technik der Pulsradiolyse ein²⁷ (Abb. 9).

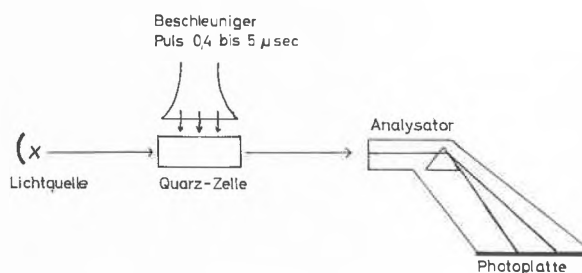


Abb. 9. Prinzip der Pulsradiolyse

Hierbei handelt es sich um eine Übertragung der in der Photochemie von PORTER mit großem Erfolg angewandten Blitzphotolyse auf die Strahlenchemie. In einer Zeit von etwa $2 \mu\text{sec}$ wirkt ein sehr intensiver Elektronenstrahl auf die Probe ein. Sofort nach dem Puls wird ein Meßstrahl durch die Probe geführt und das Spektrum aufgenommen. In Abb. 10 ist das auf diese Weise erhaltene Spektrum des hydratisierten Elektrons aufgezeichnet.

Der Nachweis des hydratisierten Elektrons als Zwischenstufe der Wasserradiolyse machte erneutes Über-

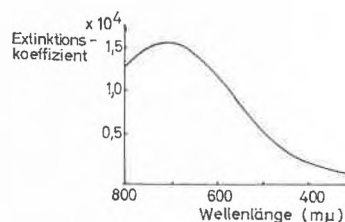


Abb. 10. Absorptionsspektrum des hydratisierten Elektrons in Wasser

²⁰ E. HAYON und J. J. WEISS, *Proceedings of the 2nd International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva* 29 (1958) 80.

²¹ N. F. BARR und A. O. ALLEN, *J. Physic. Chem.* 63 (1959) 928.

²² G. CZAPSKI und H. A. SCHWARZ, *J. Physic. Chem.* 66 (1962) 471.

²³ E. COLLISON, F. S. DAINTON, D. R. SMITH und S. TAZUKI, *Proc. Chem. Soc.* 1960, 140.

²⁴ D. SCHULTE-FROHLINDE und K. EIBEN, *Z. Naturforsch.* 17a (1962) 445, 18a (1963) 99.

²⁵ J. JORTNER und R. SHARF, *J. Chem. Physics* 37 (1962) 2506.

²⁶ J. W. BOAG und E. H. HART, *Nature (London)* 197 (1963) 45.

²⁷ L. M. DORFMAN und M. S. MATHESON, *Pulse Radiolysis*, Pergamon Press, Oxford 1965.

¹⁶ H. FRICKE, E. J. HART und H. P. SMITH, *J. Chem. Physics* 6 (1938) 229.

¹⁷ D. E. LEA, *Actions of Radiations on Living Cells*, Cambridge 1946.

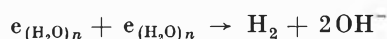
¹⁸ C. T. R. WILSON, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 104 (1923) 192.

¹⁹ J. WEISS, *Nature (London)* 153 (1944) 78.

denken des Mechanismus notwendig. Im Gegensatz zu der früheren Vorstellung ist die wesentliche Reaktion eines Elektrons nicht die Rückkehr zu seinem Mutterion H_2O^+ unter Ausbildung eines hochangeregten Zustandes, der in H- und OH-Radikale zerfällt (Abb. 8a). Vielmehr wird ein Großteil der thermalisierten Elektronen durch Hydratisierung^{9,28} stabilisiert und damit an der Rekombination mit dem Mutterion gehindert (Abb. 8b). Die H-Radikale und die solvatisierten Elektronen haben reduzierende Eigenschaften und werden als die reduzierenden Spezies der Wasserradiolyse zusammengefaßt. Es erwies sich, daß primär 80% der reduzierenden Spezies solvatisierte Elektronen und nur etwa 20% H-Radikale sind.

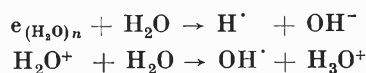
Gleichzeitig mit dem hydratisierten Elektron (Polaron) sollte auch das H_2O^+ -Ion (positives Polaron) auftreten. Es konnte bisher noch nicht nachgewiesen werden. Dies spricht für eine gegenüber dem hydratisierten Elektron wesentlich kürzere Lebenszeit des H_2O^+ -Ions, mag aber zum Teil auch damit zusammenhängen, daß dieses Ion in dem der Pulsradiolyse zugänglichen Spektralbereich keine Absorption aufweist und daher nur indirekt nachgewiesen werden könnte.

Auch an der Bildung der sogenannten molekularen Produkte der Wasserradiolyse H_2 und H_2O_2 sind die hydratisierten Elektronen und möglicherweise auch das H_2O^+ -Ion beteiligt. Sie treten als Primärprodukte der Strahlung anstelle der bisher angenommenen H- und OH-Radikale. Mit Hilfe der Pulsradiolysetechnik gelang es, die Rekombination von zwei solvatisierten Elektronen zu molekularem Wasserstoff nachzuweisen²⁷.



Diese Reaktion findet statt, obgleich sie auf Grund der Abstoßung der beiden negativen Ladungen unerwartet ist. Eine analoge Bildung von H_2O_2 durch Rekombination von 2 H_2O^+ -Ionen in der Spur konnte bisher nicht nachgewiesen werden.

In Konkurrenz zur bimolekularen Rekombination der Primärprodukte der Strahlung innerhalb der Spur tritt die Diffusion dieser Teilchen in den Raum. Hierbei wandeln sie sich in Radikale um:



Das $e_{(\text{H}_2\text{O})_n}$ geht in das H-Radikal, das H_2O^+ -Ion in das OH-Radikal über. Etwa 10^{-5} sec nach dem Primärakt der Strahlenabsorption liegt eine homogene Verteilung dieser Radikale im Raum vor^{14,15}. Dies sind die Radikale, die sich durch Radikalfänger nachweisen lassen.

Am Beispiel der Wasserradiolyse sei nochmals auf den Einfluß der Ionisationsdichte der Strahlung auf die Pro-

duktbildung zurückgekommen. In Abb. 11 sind die G-Werte der molekularen Produkte H_2 und H_2O_2 sowie der Radikale H^\cdot und OH^\cdot in Abhängigkeit von der Ionisationsdichte der Strahlung, ausgedrückt durch den LET-Wert, aufgetragen¹³. Als Richtwerte sind die LET-Werte von Elektronen, Deuteronen und α -Strahlen mit jeweils 2 MeV Energie markiert.

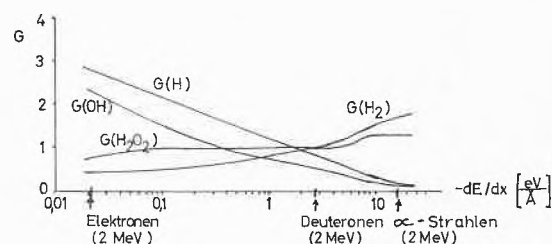


Abb. 11. G-Werte der Produkte der Wasserradiolyse in Abhängigkeit vom LET-Wert der Strahlung ($\text{pH} = 7$). G-Wert = Zahl der Moleküle, gebildet / 100 eV absorbierte Energie

Aus der Abbildung ist zu ersehen, daß mit zunehmender Ionisationsdichte der Strahlung die molekularen Produkte H_2 und H_2O_2 ansteigen, die Radikale H^\cdot bzw. OH^\cdot demgegenüber abnehmen. Wie bereits dargelegt, steht dies damit in Zusammenhang, daß sich mit steigender Ionisationsdichte der Strahlung zunehmende Überlappung der Spurs ergibt, die schließlich bei hochionisierenden Teilchen zu zylindrischen Ionisationsbahnen führt. Durch die Überlappung der Spurs werden bimolekulare Reaktionen von Primärteilchen aus verschiedenen Spurs möglich. Dies führt zu einer vermehrten Bildung von molekularen Produkten auf Kosten der radikalischen Produkte.

Diese Auffassung wird gestützt durch den Einfluß der Dosisleistung auf die molekulare Produktbildung bei den hohen Dosisleistungen von Elektronenbeschleunigern. Bei Dosisleistungen in der Größenordnung von 10^{10} rad/sec tritt bereits eine zeitliche Überlappung der Spurs aus verschiedenen Elektronenbahnen auf. Dies hat ein Ansteigen der molekularen Produkte H_2 und H_2O_2 auf Kosten der H- und OH-Radikale zur Folge²⁹.

Ich hoffe, daß es mir gelungen ist, einen Einblick in die Probleme der Strahlenchemie zu geben. Sie ist eine der jüngsten Zweige der Chemie. Gerade in den letzten Jahren hat sie große Fortschritte gemacht und ist auf dem besten Wege, sich von einer Holzhammermethode zu einer verstandenen Folge chemischer Reaktionen zu entwickeln. Für den Chemiker birgt sie interessante Aspekte, da bei der Einwirkung ionisierender Strahlung reaktive Zwischenstufen eine Rolle spielen, die sonst in der Chemie kaum auftreten. Kenntnis der Reaktionen dieser Spezies sollte einerseits neue Möglichkeiten chemischer Synthese ergeben und andererseits die Wirkung ionisierender Strahlung auf lebende Systeme verstehen lassen.

²⁸ A. HENGLEIN, *Angew. Chem. Int. Edit.* 5 (1966) 256.

²⁹ H. C. SUTTON und J. ROTBLAT, *Proc. Roy. Soc. A* 255 (1960) 490.