Präparative Aspekte der Strahlenchemie

Von H. Drawe

Institut für Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, 517 Jülich 1, Bundesrepublik Deutschland

Summary

The use of ionizing radiation for commercial chemical production of compounds is still in the early stages of development. This paper deals with such methods of synthesis. With this technique, reactions which are often impossible using conventional methods often become feasible. New results suggest that this technique can be quite competitive with conventional methods. In fact the synthesis of ethylbromide is already possible on a commercial scale. It should be noted that radioactive products are not formed using this technique.

Die präparative Synthese von Verbindungen auf strahlenchemischem Wege findet sowohl im Laboratorium als auch in der Industrie mehr und mehr Anwendung. Auch zahlreiche neue Verbindungen sind in letzter Zeit auf diesem Wege dargestellt worden. Die vorliegende Arbeit soll einen Überblick über die wichtigsten strahlenchemischen Synthesewege geben.

1 Einleitung

Die Strahlenchemie im engeren Sinne befaßt sich mit den chemischen Wirkungen von energiereichen Korpuskeln und Wellenstrahlen, die entweder durch Kernprozesse oder durch Beschleunigungsanlagen erzeugt werden. Die Abgrenzung zur Photochemie besteht darin, daß sich diese mit den chemischen Wirkungen der optischen Strahlen (sichtbares Licht, UV, Infrarot) beschäftigt. In der Photochemie liefert ein absorbiertes Quant einen Primärprozeß; dagegen kann ein Teilchen der Kernstrahlung Tausende von Elementarprozessen auslösen[1]. Die Strahlenchemie unterscheidet sich also von der Photochemie durch die wesentlich größere Energie, die die einzelnen Strahlquanten bzw. -korpuskeln mit sich führen (s. hierzu: *Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie,* 3. Auflage, 16. Band, S. 425, 1965). Licht- und UV-Quanten haben Energien in der Größenordnung von Bindungsenergien (3 bis 5 eV). Die Strahlteilchen in der Strahlenchemie haben dagegen Anfangsenergien von Tausenden oder Millionen eV. Die chemischen Bindungsenergien und die Ionisationspotentiale der Atome werden also beträchtlich übertroffen.

In der Strahlenchemie haben wir es mit folgenden Strahlteilchen zu tun: Röntgenquanten, Gammaquanten, schnellen Neutronen, Elektronen, energiereichen Folgekernen aus Kernreaktionen.

Bei der Absorption von Röntgenstrahlen und Gammastrahlen haben wir es mit den folgenden drei Primärprozessen der Energieübertragung zu tun:

a) Compton-Effekt: Das Photon überträgt einen Teil seiner Energie auf ein gebundenes Elektron des absorbierenden Materials.
b) Photo-Effekt: Das Photon überträgt seine gesamte Energie an ein gebundenes Elektron des absorbierenden Materials.
c) Bei einer Quantenenergie von mehr als 1,02 MeV tritt als weiterer Absorptionsprozeß die Paarbildung hinzu.

Von 200 keV bis 1,5 MeV haben wir im Falle von Gammastrahlung hauptsächlich den Compton-Effekt.

In der Strahlenchemie wird die Ausbeute durch den G-Wert angegeben. Der G-Wert (Burton) ist die Anzahl der pro 100 eV absorbierter Energie gebildeten freien Radikale. Einstufige Strahlenreaktionen haben G-Werte in der Größenordnung von 1 bis 10. Größere G-Werte lassen i. a. auf eine Kettenreaktion schließen. Die kinetische Kettenlänge in einer Kettenreaktion ergibt sich aus

$$n = \frac{G(\text{Produkt})}{G(\text{R})}.$$

Für die Deutung der Primärprozesse von Strahlenreaktionen sind die Prozesse, die sich im Massenspektrometer bei der Ionenbildung durch Elektronenstoß abspielen, von Bedeutung. In beiden Fällen sind die Primärvorgänge sehr komplex. Dem interessierten Leser ist hier das moderne Buch von J. L. Franklin, *Ion-Molecule Reactions* (Butterworths, London, 1972) zu empfehlen.

Die Entwicklung von Gammaquellen, Kernreaktoren und Generatoren förderte die Anwendung der Strahlenchemie für chemische Prozesse. Die strahlenchemische Darstellung von Verbindungen erscheint besonders dann von Vorteil, wenn deren Herstellung auf konventionellem Wege Schwierigkeiten macht oder unmöglich ist. Ferner lassen sich in besonders günstig gelagerten Fällen (wie Kettenreaktionen) bei Anwendung von Strahlung besonders reine Produkte erhalten, da keine Katalysatoren zur Auslösung der Reaktion und i. a. eine niedrigere Temperatur benötigt werden. Aus den genannten Gründen werden auch Nebenreaktionen meist vermieden. Im Vergleich zur photochemischen Auslösung ist von Vorteil, daß Gammastrahlung tiefer in das Reaktionsgemisch eindringt, so daß ein größeres Volumen bestrahlt werden kann. Außerdem kann das Reaktionsgefäß aus Metall bestehen. Auch die Färbung von Produkten stört bei der Verwendung von Gammastrahlung nicht.

Werden Produkte im Labormaßstab hergestellt, so spricht man von präparativer, im Industriemaßstab da-

gegen von technischer Strahlenchemie. Beide Gebiete zusammen stellen das Gebiet der «Angewandten Strahlenchemie» dar.
In den folgenden Kapiteln werden die wichtigsten strahlenchemischen Synthesewege diskutiert.

2 Die Strahlensynthese von niedermolekularen Verbindungen

2.1 *Phosphororganische Verbindungen*

Phosphorverbindungen finden als Weichmacher für Kunststoffe, als Extraktionsmittel, als Detergentien, als Farben und Lacke, als Flotationsmittel, als Schmieröladditiva, als Ionenaustauscher und als Kontaktinsektizide Verwendung. Aus diesen Gründen ist jede Art der Synthese solcher Verbindungen von Bedeutung[2]. Phosphortrichlorid soll mit Kohlenwasserstoffen bei Einwirkung schneller Elektronen nach folgendem Reaktionsschema reagieren[3]:

$$RH, PCl_3 \rightsquigarrow R\cdot + H\cdot;\ PCl_2\cdot + Cl\cdot \quad (1)$$
$$H\cdot + PCl_3 \longrightarrow HCl + PCl_2\cdot \quad (2)$$
$$Cl\cdot + RH \longrightarrow HCl + R\cdot \quad (3)$$
$$PCl_2\cdot + R\cdot \longrightarrow RPCl_2 \quad (4)$$
$$PCl_2\cdot + PCl_2\cdot \longrightarrow P_2Cl_4 \quad (5)$$
$$R\cdot + R\cdot \longrightarrow R_2 \quad (6)$$
$$R\cdot + Cl\cdot \longrightarrow RCl \quad (7)$$

Zu interessanten Produkten führt die Kombinationsreaktion (4)[4].

Gemische von Phosphortrichlorid mit Olefinen liefern bei Einwirkung von γ-Strahlen Chloralkyldichlorphosphine mit hohen *G*-Werten*[5]:

Start:

$$PCl_3 \overset{\gamma}{\rightsquigarrow} PCl_2\cdot + Cl\cdot \quad (8)$$
$$C_6H_{10} \overset{\gamma}{\rightsquigarrow} C_6H_9\cdot + H\cdot \quad (9)$$

Schnelle Folgereaktion:

$$Cl\cdot + C_6H_{10} \longrightarrow HCl + C_6H_9\cdot \quad (10)$$
$$H\cdot + PCl_3 \longrightarrow HCl + PCl_2\cdot \quad (11)$$

Gemeinsame Wachstumsreaktion:

$$PCl_2\cdot + C_6H_{10} \longrightarrow PCl_2{-}C_6H_{10}\cdot \quad (12)$$

Kharasch-Wachstum:

$$PCl_2{-}C_6H_{10}\cdot + PCl_3 \longrightarrow PCl_2C_6H_{10}Cl + PCl_2\cdot \quad (13)$$

Wachstum bei hoher Temperatur:

$$PCl_2{-}C_6H_{10}\cdot + C_6H_{10} \longrightarrow PCl_2CH_{11} + C_6H_9\cdot \quad (14)$$
$$C_6H_9\cdot + PCl_3 \longrightarrow C_6H_9Cl + PCl_2\cdot \quad (15)$$

* *G*-Wert = umgesetzte Moleküle pro 100 eV.

Abbruch bei extremer Dosisleistung:

$$C_6H_9\cdot + PCl_2\cdot \longrightarrow C_6H_9PCl_2 \quad (16)$$

Abbruch bei niedriger Dosisleistung:

$$PCl_2\cdot, PCl_2{-}C_6H_{10}\cdot, C_6H_9\cdot \longrightarrow C_{12}H_{18}, C_6H_9PCl_2 \text{ und unlösliche Produkte} \quad (17)$$

Diese Methode ist zur präparativen Darstellung von Chloralkyldichlorphosphinen sehr geeignet[6]. Aus aromatischen Halogenverbindungen und Phosphinen lassen sich durch Einwirkung von Gammastrahlung Phosphoniumverbindungen herstellen[7]. Auch andere Oniumsalze lassen sich nach dieser Methode darstellen. Der Umsatz wird durch Zusatz von Lösungsmitteln (L) wie Benzol, Cyclohexan und Cyclohexen merklich erhöht. Dieses wird durch einen ionischen Mechanismus erklärt[8]:

$$L \rightsquigarrow L^+ + e^- \quad (18)$$
$$L^+ + (C_6H_5)_3P \longrightarrow L + (C_6H_5)_3P^+ \quad (19)$$
$$e^- + C_6H_5Br \longrightarrow C_6H_5\cdot + Br^- \quad (20)$$
$$(C_6H_5)_3P^+ + C_6H_5\cdot \longrightarrow (C_6H_5)_4P^+ \quad (21)$$
$$(C_6H_5)_4P^+ + Br^- \longrightarrow (C_6H_5)_4PBr \quad (22)$$

Die Phosphoniumsalzbildung läßt sich auch gut als Dosimeter benutzen[9].
Die Michaelis-Arbusov-Reaktion

$$P{-}(OR')_3 + R{-}X \rightarrow [R{-}P{-}(OR')_3]^+ X^- \rightarrow R{-}\overset{\overset{O}{\uparrow}}{P}{-}(OR')_2 + R'{-}X \quad (23)$$

läßt sich durch Gammabestrahlung sehr gut durchführen[10]. Fluor-, Chlor- und Bromaryle bilden mit Trialkylphosphiten Phenylphosphonate mit *G*-Werten, die in der Größenordnung von 1 bis 10 liegen. Auch das reaktionsträge Hexachlorbutadien läßt sich so mit Phosphiten zu Phosphonaten umsetzen[11]. Jodbenzol bildet Phosphonate mit *G*-Werten von einigen 100. Diese Erscheinung wird durch einen Kettenmechanismus erklärt[10].
Die Strahlensynthesen phosphororganischer Verbindungen, ausgehend von elementarem Phosphor, finden zunehmendes Interesse. Weißer Phosphor bildet mit Tetrachlorkohlenstoff roten Phosphor, PCl_3 und CCl_3PCl_2[12]. Der gebildete rote Phosphor enthält CCl_3-Endgruppen chemisch gebunden, so daß sich durch Behandlung mit Brom Trichlormethylphosphordibromid herstellen ließ.
$CHBr_2PBr_2$ und $(CHBr_2)_2PBr$ bilden sich mit hohen *G*-Werten, wenn Lösungen von weißem Phosphor in Bromoform einer Gammastrahlung unterworfen werden[13]. Lösungen von weißem Phosphor in Dimethylsulfid liefern bei Gammabestrahlung roten Phosphor, Trimethylthiophosphit[14] und Trimethylthiophosphat[15].
Biphosphite lagern sich unter dem Einfluß von Gammastrahlung an olefinische Doppelbindungen an[16]:

$$(CH_3O)_2POH + CH_2{=}CH{-}C_4H_9 \xrightarrow{\gamma} (CH_3O)_2\overset{\overset{O}{\uparrow}}{P}{-}CH_2{-}CH_2{-}C_4H_9 \quad (24)$$

Auch an Chlorfluorolefine wurde die strahlenchemische Anlagerung von Biphosphiten durchgeführt[17]. Die Phosphonate wurden zu den entsprechenden Chlorfluoräthylphosphorsäuren hydrolysiert, die sich in die entsprechenden Dichloride überführen lassen.

2.2 *Hydrohalogenierungen und Halogenierungen*

Seit 1963 stellt die Firma Dow ihr gesamtes Äthylbromid (etwa 500 jato) durch die Addition von Bromwasserstoff an Äthylen unter dem Einfluß von Gammastrahlung her[18]:

$$HBr \longrightarrow H\cdot + Br\cdot \quad (25)$$
$$Br\cdot + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow \cdot CH_2{-}CH_2Br \quad (26)$$
$$\cdot CH_2{-}CH_2Br + HBr \longrightarrow CH_3{-}CH_2Br + Br\cdot \quad (27)$$

Die 100-eV-Ausbeuten dieser Radikalkettenreaktion liegen bei 10^4 bis 10^5. Ein besonderer Vorteil ist die hohe Reinheit des strahlenchemisch erzeugten Äthylbromids. In Analogie zur Hydrohalogenierung wurde auch die strahlenchemische Hydrochlorierung des Äthylens beschrieben[19], die mit hohen *G*-Werten abläuft:

$$\text{Start:} \quad HCl \rightsquigarrow H\cdot + Cl\cdot \quad (28)$$
$$\text{Kette:} \quad C_2H_4 + Cl\cdot \longrightarrow C_2H_4Cl\cdot \quad (29)$$
$$C_2H_4Cl\cdot + HCl \longrightarrow C_2H_5Cl + Cl\cdot \quad (30)$$
$$C_2H_4Cl\cdot + C_2H_4 \longrightarrow C_4H_8Cl\cdot \quad (31)$$
$$C_4H_8Cl\cdot + HCl \longrightarrow C_4H_9Cl + Cl\cdot \quad (32)$$

Benzol läßt sich additiv zu dem Insektizid Gammexan chlorieren[20]:

$$C_6H_6 + 3\,Cl_2 \longrightarrow C_6H_6Cl_6 \quad (33)$$

Die Reaktion wurde hauptsächlich an der Universität Michigan, Ann Arbor, untersucht[21]. Hierbei wurde gefunden, daß bei *G*-Werten von 10^4 bis 10^5 sich der gleiche Anteil an aktivem Isomerem (etwa 12%) im Reaktionsprodukt befindet wie bei der lichtkatalysierten Umsetzung.

Die Chlorierung von Kohlenwasserstoffen zu Polychlorderivaten wurde ausführlich in Japan (Taskasaki Radiation Chemistry Research Establishment) untersucht. Hier wie auch bei der Chlorierung von Dichloräthan zu Tri- und Tetrachloräthan[22] unterscheiden sich Ausbeuten und Produktverteilung nicht von den mittels konventioneller Halogenierung erhältlichen, so daß kein besonderer Anreiz für eine strahlenchemische Durchführung dieser Verfahren besteht.

2.3 *Die Sulfoxidation*

Die Sulfoxidation, d.h. die Reaktion zwischen Schwefeldioxid, Sauerstoff und Kohlenwasserstoffen wurde bereits 1940 bei Hoechst entwickelt[23, 24]. Black und Baxter[25] waren die ersten, die Gammastrahlung zur Initiierung der Reaktion benutzten. Hierbei läuft eine Kettenreaktion ab, die wahrscheinlich durch Radikale aus der Zersetzung des Kohlenwasserstoffes ausgelöst wird:

$$RH \rightsquigarrow R\cdot + H\cdot \quad (34)$$
$$R\cdot + SO_2 \longrightarrow RSO_2\cdot \quad (35)$$
$$RSO_2\cdot + O_2 \longrightarrow RSO_2O_2\cdot \quad (36)$$
$$RSO_2O_2\cdot + RH \longrightarrow RSO_2O_2H + R\cdot \quad (37)$$

In Gegenwart von Wasser reagiert die Persulfonsäure mit Schwefeldioxid:

$$RSO_2O_2H + SO_2 + H_2O \longrightarrow RSO_3H + H_2SO_4 \quad (38)$$

Über die strahlenchemische Synthese von Sulfonsäuren im halbtechnischen Maßstab in Gegenwart von Wasser berichtet Rösinger[36]. Die wässerige Reaktionsmischung wurde in einem 50-Liter-Reaktor durch eine 10000-Ci-Gammaquelle bestrahlt. Die Ausbeuten an Sulfonsäuren lagen bei einigen kg/h. Asinger und Saus[27] beschreiben die für die praktische Anwendung störende Bildung von Disulfonsäuren.

2.4 *Sulfochlorierungen*

Die strahlenchemische Umsetzung von Paraffinen mit SO_2 führt, analog der photochemischen Reaktion, zu Gemischen von Sulfo- und Sulfinsäuren, zusammen mit anderen S-Verbindungen bei einem *G*-Wert von 2 für die Gesamt-S-Aufnahme[28]. Läßt man jedoch gleichzeitig Chlor einwirken, werden mit hohen *G*-Werten (bis $1{,}5 \cdot 10^7$) Sulfonsäurechloride gebildet, gemäß der Bruttoreaktion:

$$RH + SO_2 + Cl_2 \longrightarrow RSO_2Cl + HCl \quad (39)$$

Verwendet man CCl_4 als Lösungsmittel, so sinkt die 100-eV-Ausbeute um etwa 2 Zehnerpotenzen[29]. Hierbei scheinen praktisch keine Unterschiede zur photochemischen Sulfochlorierung[30] zu bestehen, außer daß die Initiierung der Reaktion durch Alkylradikale (bei der Photoreaktion durch Chlorradikale) geschieht. In der UdSSR soll eine technische Anlage zur strahlenchemischen Sulfochlorierung von Erdölfraktionen in Betrieb sein[31].

2.5 *Die Strahlensynthese von Hydrazin*

Bei der Suche nach einem ökonomisch günstigen Verfahren zur Herstellung von Hydrazin wurde die Strahlensynthese aus Ammoniak untersucht[32, 33, 34]. Wegen des gegenwärtig hohen Hydrazinpreises (etwa 10 DM/kg) scheinen derartige Untersuchungen von besonderem Interesse. Die Verwendung von Hydrazin als Treibstoff für Raketen ist ein weiterer Grund für die Suche nach neuen Produktionsverfahren.

Bestrahlt man Ammoniak in der Gasphase mit energiereicher Strahlung, so entstehen Stickstoff, Wasserstoff und Hydrazin. Das Hydrazin entsteht durch Kombination der durch Ammoniak-Dissoziation gebildeten NH_2-Radikale:

$$NH_3 \rightsquigarrow NH_2\cdot + H\cdot \quad (40)$$
$$2\,NH_2\cdot \longrightarrow N_2H_4 \quad (41)$$

Nachteilig auf die Hydrazin-Ausbeute wirken sich die intermediär auftretenden H-Atome aus, da sie mit den Hydrazinmolekülen reagieren:

$$H\cdot + N_2H_4 \longrightarrow N_2H_3\cdot + H_2 \quad (42)$$

So findet man bei Bestrahlung im abgeschlossenen System nur einen *G*-Wert von 0,5. Höhere Ausbeuten werden erhalten, wenn man einen Ammoniakgasstrom an der Bestrahlungsquelle vorbeileitet.

2.6 *Oxidationen*

Bei der Bestrahlung von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Sauerstoff entstehen Hydroperoxide, Peroxiverbindungen (ROOR) oder Wasserstoffperoxid[35]. Bei Normaltemperatur sind die 100-eV-Ausbeuten klein; bei höherer Temperatur laufen Kettenreaktionen ab. So erreichen die *G*-Werte bei der Gammaradiolyse eines Methan/O_2-Gemisches bei Zimmertemperatur nur den Wert von maximal 10 für die Bildung von Methylhydroperoxid bzw. Formaldehyd[36, 37]. Wird aber z.B. Hexan in Gegenwart von Sauerstoff der Gammastrahlung bei etwa 200 °C ausgesetzt, so steigen die *G*-Werte auf etwa 10^4 [38].
Oxidationsreaktionen mit Hilfe energiereicher Strahlung wurden durchgeführt mit Xylol[39], Paraffin und Benzol[40–42]. Im Falle der Benzoloxidation entsteht Phenol. Obwohl die 100-eV-Ausbeuten für die Phenolbildung in Gegenwart von Sauerstoff und Fe^{+++}-Ionen etwa 1000 betragen, wird das Verfahren im technischen Maßstab für unwirtschaftlich gehalten[43].

2.7 *Reaktionen mit Hexachlorbutadien*

Hexachlorbutadien ist ein Abfallprodukt der großtechnischen Synthese von Chlorkohlenwasserstoffen und damit von großem industriellem Interesse. Bestrahlt man Gemische von Cyclohexan und Hexachlorbutadien, so entsteht durch Kombinationsreaktion Cyclohexylhexachlorbutadien mit einem *G*-Wert von etwa 3[44].

2.8 *Die Synthese von Glykol*

Alkoholmoleküle spalten unter dem Einfluß energiereicher Strahlung H-Atome (vorwiegend in α-Stellung) ab. Bei der Radiolyse des Methanols werden so Radikale gebildet, deren Kombination Äthylenglykol ergibt:

$$CH_3OH \rightsquigarrow \cdot CH_2OH + H\cdot \quad (43)$$
$$2\cdot CH_2OH \longrightarrow HOCH_2CH_2OH \quad (44)$$

Der *G*-Wert für die Bildung des Glykols beträgt 3,1[45]. Im Falle der Anregung durch Spaltprodukte bei 150 bis 250° beträgt der *G*-Wert für die Glykolbildung 2,0[46].

2.9 *Die Synthese höherer Alkohole*

Aus aliphatischen Alkoholen und Äthylen entstehen höhere Alkohole[47, 48, 49]. Bei der Bestrahlung von Gemischen von 2-Propanol mit Äthylen zwischen 6 und 60 °C entstehen tertiärer Amylalkohol neben höheren tertiären Alkoholen. Die Startreaktion ist:

$$(CH_3)_2CHOH \rightsquigarrow (CH_3)_2\dot{C}OH + H\cdot \quad (45)$$

Der *G*-Wert für die Bildung von tertiärem Amylalkohol nimmt mit steigender Temperatur zu und liegt für 60 °C bei 300. Die Aktivierungsenergie von 6,3 kcal/Mol entspricht der Aktivierungsenergie, die für die Abspaltung eines H-Atoms am α-C-Atom im 2-Propanol benötigt wird.
Bei Bestrahlung mit Elektronen einer Energie von 1,5 MeV und Einleiten von Äthylen nimmt der *G*-Wert an Aceton und tertiärem Amylalkohol linear mit dem Äthylendruck zu. Für die Bildung des Acetons werden folgende Reaktionen angenommen:

$$CH_3CH(OH)CH_3 \rightsquigarrow CH_3COCH_3 + H_2 \quad (46)$$
$$CH_3CH(OH)CH_3 + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CH_3COCH_3 + C_2H_6 \quad (47)$$

Die Gammabestrahlung eines Gemisches von Trifluoräthylen plus Propanol liefert Telomere der Zusammensetzung 1:1, 1:2 und 1:3[50].

2.10 *Die Synthese von Methyl-Alkyl-Ketonen*

Die Reaktion von Acetaldehyd und verschiedenen Olefinen (Äthylen, Propylen und Isobutylen) ist eine Kettenreaktion, die vom Acetal-Radikal $CH_3CO\cdot$ getragen wird[51, 52, 53]:

$$RCH{=}CH_2 + CH_3CHO \longrightarrow CH_3C\overset{O}{\langle}_{CH_2CH_2R} \quad (48)$$

Methylcyclohexylketon entsteht aus Acetaldehyd plus Cyclohexen. Daneben bildet sich Acetoin[54, 55]. In einem Gemisch von *n*-Hexen und Acetaldehyd bilden sich Methylhexylketon und Methylisohexylketon. Die Strahlenausbeute der Ketone hängt ab vom Mischungsverhältnis der Komponenten; das Maximum wird bei 5 Mol-% Hexen erreicht. Für Methylhexylketon liegt der *G*-Wert in der Größenordnung von 400.

2.11 *Die Synthese von Organozinnverbindungen*[56, 57, 58, 59, 60]

Verbindungen des Typs R_2SnBr_2 entstehen bei Gammabestrahlung von Alkylbromiden und metallischem Zinn. Bei der Reaktion von *n*-Butylbromid mit Zinn bilden sich Dibutylzinnbromid, Tributylzinnbromid und Zinn-

bromid. Butylalkohol oder Wasser aktivieren die Reaktion. Die Bildung des Dibutylzinnbromids ist eine Kettenreaktion mit einem *G*-Wert von 10^3 bis 10^4. Homologe des Dibutylzinndibromids (C_3 bis C-) wurden ebenfalls dargestellt. Sie bilden sich mit hohen *G*-Werten (500 bis 1000) und Ausbeuten (80 bis 85%).

2.12 *Additionsreaktionen von Silanen*

Die Strahlenreaktion von Silanen mit Äthylen führt zu Telomeren[61]. In der Gasphase bilden Methylsilan und Dimethylsilan Telomere, die ein oder zwei Moleküle des Taxogens enthalten. Bei einem Verhältnis Silan/Äthylen = 3:1 und 50°C liegen die *G*-Werte für $CH_3SiH_2CH_2CH_3$ bei 38, für $(CH_3)_2SiHCH_2CH_3$ bei 15. Bei Temperaturen um 250°C liegt der *G*-Wert für die Bildung von $CH_3SiH_2CH_2CH_3$ bei einigen Hundert. Unter dem Einfluß von Gammastrahlung läßt sich Triphenylsilan an 1-Octen oder Cyclohexen anlagern[62]. Die Einwirkung ionisierender Strahlen auf Derivate des Äthylens im Gemisch mit Trichlorsilan, Dichlorsilan, Methyldichlorsilan oder Äthyldichlorsilan ergab zum Teil völlig neue Produkte[63, 64].

2.13 *Additionsreaktionen von Schwefelwasserstoff*

In Gasgemischen von H_2S mit C_2H_4 hängt die Strahlenausbeute der Reaktionsprodukte von der Zusammensetzung der Mischung ab und erreicht ein Maximum bei 30% Äthylen[65]. In der Hauptsache bilden sich Äthylmercaptan mit einem *G*-Wert von 600 und Diäthylsulfid mit einem *G*-Wert von 250. Die Strahlung löst eine Kettenreaktion mit folgenden Wachstumsschritten aus:

$$SH\cdot + C_2H_4 \longrightarrow \cdot C_2H_4SH \quad (49)$$
$$\cdot C_2H_4SH + H_2S \longrightarrow C_2H_5SH + SH\cdot \quad (50)$$

In der gleichen Weise reagiert H_2S mit Propylen[66].
Die Anlagerung von *n*-Butylmercaptan an 1-Buten führt zu *n*-Butylamylsulfid mit einer Ausbeute von 75 bis 95% und einem *G*-Wert von $8 \cdot 10^4$ [67].

2.14 *Additionsreaktionen von Silanen (Fortsetzung)*

El-Abbady und Anderson[68] untersuchten die Anlagerung von Trichlorsilan und Methyldichlorsilan an verschiedene Olefine; sie erhielten die 1:1-Addukte. Der angenommene Mechanismus lehnt sich an die Arbeiten anderer Forscher an[69, 70], die die Reaktion mit UV-Licht oder Peroxid initiiert haben:

$$H{-}SiCl_3 \rightsquigarrow H\cdot + SiCl_3\cdot \quad (51)$$
$$SiCl_3\cdot + RCH{=}CH_2 \longrightarrow R\dot{C}H{-}CH_2{-}SiCl_3 \quad (52)$$
$$RCH{-}CH_2{-}SiCl_3 + H{-}SiCl_3 \longrightarrow RCH_2{-}CH_2{-}SiCl_3 + SiCl_3\cdot \quad (53)$$
$$R\dot{C}H{-}CH_2{-}SiCl_3 + RCH{=}CH_2 \longrightarrow R\dot{C}H{-}CH_2{-}RCH{-}CH_2SiCl_3 \quad (54)$$
$$R\dot{C}H{-}CH_2{-}RCH{-}CH_2{-}SiCl_3 + H{-}SiCl_3 \longrightarrow RCH_2{-}CH_2{-}RCH{-}CH_2{-}SiCl_3 + SiCl_3\cdot \quad (55)$$

Im allgemeinen überwiegt bei einfachen Olefinen die Reaktion (53), die zu monomeren Produkten führt. Auch die Addition von Trichlorsilan an Cyclohexen und 1-Nonen ergab überwiegend 1:1-Addukte[71]. Rabilloud[72] fand, daß Trichlorsilan 1:1-Addukte mit über 90% Ausbeuten mit folgenden Olefinen ergibt: 1-Buten, 2-Methyl-1-Buten, 2-Penten, 2-Methylbuten, 1-Hexen, 2-Methyl-1-Penten, 1-Hepten, 3-Methyl-1-Penten, 1-Hepten, 1-Okten, 2-Okten, Cyclohexen, 4-Methylcyclohexen. Zimin[73] und Mitarbeiter führten die Addition von Dichlorsilan, Trichlorsilan, Methyldichlorsilan und Äthyldichlorsilan an Olefine und Fluorolefine mit guten Ausbeuten durch.

2.15 *Reaktionen von Acetonitril*

Über die Strahlenchemie des Acetonitrils haben Ayscough, Drawe und Kohler[74] ausführlich berichtet. Auch ein Mechanismus wurde vorgeschlagen, wonach als primäre Ionisationsprodukte CH_3CN^+ und e^- entstehen. Diese geladenen Spezies sollen Vorläufer der Radikale $\cdot CH_2CN$ und $CH_3\cdot$ sein.
Im Gegensatz zur Photoaddition geht die strahlenchemische Anlagerung von Acetonitril an Olefine rasch vor sich[75]. Die Addition geht nach der Markovnikov-Regel vor sich:

$$RCH{=}CH_2 + CH_3CN \longrightarrow RCH_2CH_2CH_2CN \quad (56)$$

2.16 *Carboxylierungen*

Die Carboxylierung organischer Verbindungen in der flüssigen Phase führt zu Carboxylsäuren[76]. Die Carboxylierung von *n*-Hepten ist unabhängig von der Dosisleistung und der Temperatur. Die Strahlenausbeute an Carboxylsäure ist größer, wenn man das CO_2 einleitet, als bei Sättigung.
Als Hauptreaktion wurde postuliert:

$$RH^+ + CO_2^- \rightarrow [RH + CO_2] \xrightarrow{\nearrow RCOOH} R\cdot + H\cdot + CO_2 \quad (57)$$

3 Polymerisation

Über die durch energiereiche Strahlung ausgelösten Polymerisationsreaktionen liegen bereits sehr viele Veröffentlichungen vor[78–84]. Aus diesem Grunde sollen hier nur Arbeiten diskutiert werden, die für eine technische Realisierung in Betracht kommen.
Sehr viele Arbeiten befassen sich mit der Radikal-Poly-

merisation von Vinylverbindungen, wie Vinylchlorid, Acrylnitril, Vinylacetat, im flüssigen Zustand. Die Polymerisationsgeschwindigkeit reiner Monomerer hängt dabei von ihrem $G(R)$-Wert ab; so polymerisiert Styrol viel langsamer als das weniger strahlenstabile Methylmethacrylat.

Ein Vorteil der strahleninduzierten Polymerisation besteht darin, daß die Initiierung in einem beliebigen Temperaturbereich erfolgen kann, so daß gegenüber dem konventionell hergestellten Produkt günstigere Eigenschaften des Polymerisats erzeugt werden können. Ein Beispiel hierfür ist die Strahlenpolymerisation des Äthylens bei Zimmertemperatur. So konnte bereits bei 10 atm Äthylendruck ein Polymeres erhalten werden, dessen Dichte höher als das des Hochdruckpolyäthylens lag und das auch einen um etwa 15° höheren Schmelzpunkt hatte[85]. Diese Arbeiten werden besonders intensiv in den USA und in Japan durchgeführt[86, 87]. In den USA ist eine kontinuierliche Anlage nach Abschluß der Kapselversuche im Brookhaven National Laboratory installiert worden[88, 89]. Das hergestellte Polyäthylen ist von hoher Reinheit und zeigt demzufolge ein sehr gutes dielektrisches Verhalten; Dichte und Kristallinität können in weiten Grenzen variiert werden.

Im Jahre 1956 wurde erkannt, daß Monomere, wie z.B. Isobuten oder Styrol, die bei normaler oder erhöhter Temperatur radikalisch polymerisieren, sich bei Strahlenwirkung bei tiefen Temperaturen nach einem ionischen Mechanismus umsetzen. Damit hat man eine weitere Methode zur Darstellung neuartiger Produkte. Auch vom wirtschaftlichen Standpunkt scheinen diese Verfahren gute Aussichten zu haben; denn die G-Werte sind relativ hoch, z.B. bei der Polymerisation festen Isobutens in Gegenwart von Metalloxiden 10^7 [90]. Ein technisches Handicap dürften allerdings die tiefen Temperaturen sein.

Das gleiche gilt für die hauptsächlich in Japan (Takasaki Research Establishment) durchgeführten Untersuchungen über die strahlenchemische Polymerisation von Formaldehyd und Trioxan, die zu Polyoxymethylenen führt. Der G-Wert für die Polymerisation von festem Formaldehyd liegt bei 10^6 [91]. Die benötigten Temperaturen liegen um $-100\,°C$.

Ob die Polymerisation von Äthylen in wässeriger Silbersalzlösung in Gegenwart von Sauerstoff eine technische Bedeutung erlangen wird, bleibt abzuwarten. Der G-Wert liegt in der Größenordnung von 10^6. Das erhaltene Produkt ähnelt dem Niederdruckpolyäthylen.

4 Copolymerisationen

Nur wenige Homopolymere sind bereits praktisch anwendbar; die meisten makromolekularen Verbindungen erhalten ihre Endeigenschaften durch Copolymerisation. Die durch Strahlung induzierte Copolymerisation hat gegenüber der konventionellen Methode folgende Vorteile[93]:

1. Die Einwirkung energiereicher Strahlung erlaubt es, unter Bedingungen zu arbeiten, bei denen chemische Katalysatoren inaktiv wären (niedrige Temperaturen, feste Phase).
2. Durch die ionisierende Strahlung werden alle aktiven Spezies (Radikale, Elektronen, Ionen, angeregte Moleküle) erzeugt, die Kettenreaktionen initiieren können.
3. Mit Hilfe von Strahlung läßt sich der quasi-stationäre Zustand aktiver Spezies weitgehend regulieren.

Man unterscheidet folgende Arten der Copolymerisation:

1. Statistische Copolymerisation,
2. Alternierende Copolymerisation,
3. Blockcopolymerisation,
4. Copolymerisation in der festen Phase.

Viele Arbeiten wurden auf dem Gebiet der strahlenchemisch induzierten Copolymerisation in homogenen und heterogenen Systemen durchgeführt[94]. Technisch interessant könnten davon hauptsächlich die Bestrebungen werden, aus billigen Ausgangsstoffen hochwertige Polymere herzustellen.

5 Plasmachemie

Das Plasma von Glimmentladungen stellt eine weitere Methode dar, präparative Synthesen durchzuführen. Über Synthesen organischer Verbindungen im kalten Plasma berichtet Suhr[95] ausführlich. Unter Plasma versteht man ein teilweise ionisiertes Gas. Durch Elektronenstöße im kalten Plasma von Glimm- und Corona-Entladungen lassen sich chemische Reaktionen durchführen, die zum Teil auch präparativ brauchbar sein können. Glimmentladungen brennen meist bei Unterdruck. Aus diesem Grunde ähneln die hierzu verwendeten Apparaturen einer Vakuumdestillationsapparatur. Als Anwendungsbeispiel seien hier die Isomerisierungen genannt. So entsteht aus *trans*-Stilben die *cis*-Form[96]. Auch Zimtsäurenitril, Crotonitril und Stilbazol lassen sich so isomerisieren[97]. Auch Eliminierungsreaktionen laufen gut im Plasma ab. Besonders gut lassen sich Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Stickstoff eliminieren. So wurde z.B. aus Phenylisocyanat Azobenzol und Diphenylamin gewonnen:

$$C_6H_5{-}NCO \xrightarrow{-CO} [C_6H_5{-}N] \begin{cases} \xrightarrow{50\,\%} C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_5 \\ \xrightarrow{30\,\%} C_6H_5{-}NH{-}C_6H_5 \end{cases} \qquad (58)$$

Auch Aldehyde und Ketone lassen sich gut decarbonylieren. So entsteht aus Benzaldehyd Benzol und Biphenyl, aus Benzophenon Biphenyl, Fluorenon und Biphenylen.

Auch bimolekulare Prozesse, wie z.B. Dimerisierungen, verlaufen gut im Plasma. So entsteht z.B. aus Benzol

Biphenyl[98]. Häufig werden im Plasma auch Polymerisationen beobachtet.
Der präparative Nutzen einer Plasmareaktion richtet sich nach der Größe des Umsatzes (in %) und der Ausbeute (in g/KWh).

6 Die Wirtschaftlichkeit strahlenchemischer Verfahren

Entscheidend für ökonomische Betrachtungen ist die Beziehung

$$D = f\,(G, M)\,. \tag{59}$$

Hiernach muß das Produkt aus G-Wert (= umgesetzte Moleküle pro 100 eV) und Molekulargewicht möglichst groß gewählt werden, damit der Energiebedarf entsprechend gering ist. Danach sind vor allem Kettenreaktionen (Polymerisationen, Halogenierungen usw.) mit kleinem M und großem G sowie die Behandlung hochpolymerer Stoffe mit großem M und kleinem G ökonomisch vorteilhaft. Andererseits könnte es natürlich sein, daß selbst bei kleinem G und M der entsprechend große Energieaufwand gerechtfertigt ist, wenn das entstehende Produkt kostbar ist.
Allgemein kann man sagen, daß die Anlagekosten mit zunehmender Aktivität der Isotopenquelle nicht proportional, sondern bedeutend langsamer steigen. Die Curie-Preise sinken mit steigender Quellenkapazität. Das wirtschaftliche Optimum liegt bei hohen Aktivitäten, d.h. für mäßige Dosisraten, sind hohe Durchsätze erforderlich, um dieses Optimum zu erreichen.
In der Literatur sind die Kilowattstundenpreise sehr unterschiedlich angegeben. Bei einer Quelle in der Größenordnung von etwa 10^6 Curie beträgt der Kilowattstundenpreis 8 DM. Der Kilowattstundenpreis eines Beschleunigers liegt bei etwa 1,20 bis 2,40 DM.

7 Schlußbemerkung

Längst nicht alle Anwendungen ionisierender Strahlung konnten in der vorliegenden Arbeit besprochen werden. Die wichtigsten Anwendungsmöglichkeiten sind in Abb. 1 aufgezeigt. Hierbei zeigt es sich, daß die Strahlenchemie auch Nachbargebiete, wie die Technologie, die Medizin, die Biologie, die Landwirtschaft und die Elektronik, befruchtet hat. Große Fortschritte auf dem Gebiet der Strahlenchemie lassen erwarten, daß in nächster Zeit die Strahlentechnologie einen Stand erreicht haben wird, der es erlaubt, neuartige, verbesserte Produkte auf den Markt zu bringen.
Der strahlentechnologische Prozeß ist in verschiedenen Fällen durchaus in der Lage, mit der konventionellen Verfahrenstechnik zu konkurrieren.
Dem interessierten Leser wird das Buch von H. Drawe, *Angewandte Strahlenchemie* (Verlag Dr. A. Hüthig, Heiderberg), empfohlen.

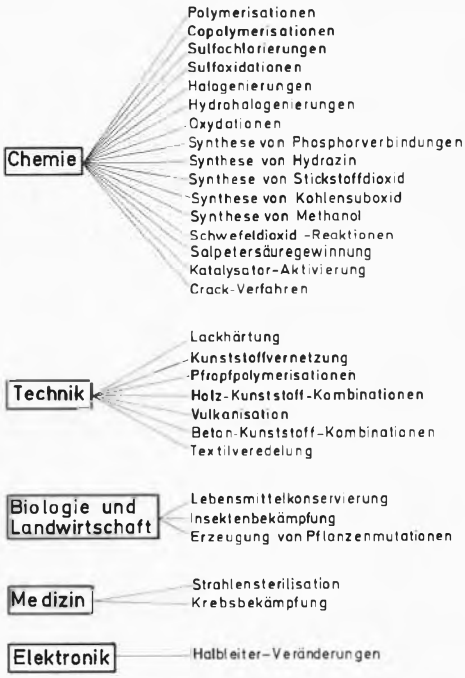

Abb. 1. Anwendung energiereicher Strahlung

Literaturverzeichnis

1 H. Drawe, *Atompraxis 4* (1969) 249.
2 H. Drawe, *Radiochim. Acta 13* (1970) 81.
3 A. Henglein, *Int. J. Appl. Rad. Isotopes 8* (1960) 156.
4 E. J. Babkina, in *Abbreviated English Translations of Scientific Papers Presented in Russian*, XXth International Congress of Pure and Applied Chemistry, USSR, Moskau 1965.
5 K. Wunder, H. Drawe und A. Henglein, *Z. Naturforsch. 19b* (1964) 11, 999.
6 M. Renz, K. Wunder und H. Drawe, *Z. Naturforsch. 22b* (1967) 486.
7 H. Drawe und G. Caspari, *Angew. Chem. 78* (1966) 6, 331.
8 G. Caspari und H. Drawe, *Z. Naturforsch. 22b*, 574 (1967).
9 H. Drawe und W. Faul, *Jül-Report-560-PC* (1968).
10 G. Caspari, H. Drawe und A. Henglein, *Radiochim. Acta 8* (1967) 102.
11 H. Drawe und K. Gorzny, Dtsch. Pat. 1937577.
12 D. Perner und A. Henglein, *Z. Naturforsch. 17b* (1962) 703.
13 P. Airey, H. Drawe und A. Henglein, *Z. Naturforsch. 23* (1968) 916.
14 M. Scheffler, H. Drawe und A. Henglein, *Z. Naturforsch. 23* (1968) 911.
15 H. Drawe, *Z. Naturforsch. 24* (1969) 934.
16 G. Rabilloud, *Bull. Soc. Chim. France 33* (1966) 1195.
17 K. Inukai, T. Ueda und H. Muramatsu, *J. Org. Chem. 29* (1964) 2224.
18 D. E. Harmer, *Industrial Uses of Large Radiation Sources*, IAEA, Wien 1963, S. 205.
19 A. Terakawa, J. Nakanishi und T. Hirayama, *Bull. Chem. Soc. Japan 39* (1966) 892.
20 US Pat. 2662182.
21 *Rep. AECU-2881* (1954).
22 A. Danno, *Radiation Chemistry and its Applications*, IAEA, Wien 1968, S. 23.
23 C. Platz und H. Schimmelschmidt, *Chem. Abstr. 38* (1944) 1249.
24 C. Platz und K. Schimmelschmidt, Dtsch. Pat. 735096 (1940).
25 J. F. Black und E. F. Baxter, *Proc. Soc. Un. Intern. Conf. Genf 29* (1958) 162.

26 S. Rösinger, *Large Radiation Sources for Industrial Processes*, IAEA, Wien 1969, S. 91.
27 F. Asinger und A. Saus, *Large Radiation Sources for Industrial Processes*, IAEA, Wien, 1969, S. 77.
28 A. Henglein, H. Url und W. Hoffmeister, *Z. physik. Chem. 18* (1958) 26.
29 A. Henglein und H. Url, *Z. physik. Chem. 9* (1956) 285.
30 H. Kroepelin, *Angew. Chem. 64* (1952) 273.
31 L. Wuckel, *Chem. Techn. 20* (1968) 1.
32 D. Cleaver, E. Collinson und F. S. Dainton, *Trans. Faraday Soc. 56* (1960) 1640.
33 C. P. Fritsch, J. Cusak, R. I. Miller und M. R. Gustavson, *Chem. Engng. Progr. 57* (1961) 37.
34 D. A. Landsman, *Nuclear Eng. 7* (1962) 50.
35 N. A. Bach, *Proceedings of the United Nation International Conference on the Peaceful Use of Atom Energy 7* (1955) 538.
36 J. A. Hearne und R. W. Hummel, *Rep. AERE-R-4581* (1964).
37 J. A. Hearne und R. W. Hummel, *Rep. AERE-R-4871* (1965).
38 P. J. Lucchesi und W. J. Bartock, *J. Amer. Chem. Soc. 82* (1960) 4528.
39 D. Verdin, S. M. Hyde und F. Neighbour, *J. Physic. Chem. 69* (1965) 1992.
40 H. Hotta und A. Terakawa, *Bull. Soc. Chem. Japan 33* (1960) 335.
41 N. Suzuki und H. Hotta, *Bull. Soc. Chem. Japan 37* (1964) 244.
42 A. Danno, *Hydrocarbon Process. Petrol. Refin. 43* (1964) 131.
43 M. Steinberg und L. Greene, *US-AEC-Rep. BNL-5735* (1960).
44 H. Drawe und K. Grübel, *Z. Naturforsch. 24b* (1969) 11.
45 P. T. Adams und J. H. Baxendale, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 4215.
46 A. K. Wiebe, W. P. Conner und G. W. Kinzer, *Nucleonics 19* (1961) 2, 50.
47 K. Hirota und M. Hatada, *Bull. Chem. Soc. Japan 34* (1961) 1644.
48 K. Hirota und M. Hatada, *Annual Report of the Japanese Association of Radiation Research on Polymers 4* (1962) 215.
49 K. Hirota, M. Hatada und N. Ohtsuka, *Annual Report of the Japanese Association of Radiation Research on Polymers 4* (1962) 219.
50 B. Chutny, F. Liska und V. Dědek, *Large Radiation Sources for Industrial Processes*, IAEA, Wien 1969, S. 31.
51 K. Hirota und M. Hatada, *Bull. Chem. Soc. Japan 33* (1960) 1682.
52 K. Hirota und M. Hatada, *Bull. Chem. Soc. Japan 36* (1963) 817.
53 M. Hatada, J. Takazaki und K. Hirota, *Bull. Chem. Soc. Japan 37* (1964) 166.
54 K. Hirota, J. Takazaki und M. Hatada, *Annual Report of the Japanese Association of Radiation Research on Polymers 4* (1962) 223.
55 K. Hirota, A. Shingyouchi und M. Hatada, *Annual Report of the Japanese Association Research on Polymers 4* (1962) 227.
56 L. V. Abramova, N. I. Sheverdina und K. A. Kocheshkov, *Doklady Akad. Nauk SSSR 123* (1958) 681.
57 A. F. Fentiman, R. E. Wyant, D. A. Jeffrey und J. F. Kircher, *J. Organometal. Chem. 4* (1965) 302.
58 I. V. Vereshchinskii, V. V. Pozdeev, V. Yu. Miretskii und A. V. Ivanov, USSR Pat. 181104.
59 A. F. Fentiman, R. E. Wyant, J. L. McFarling und J. F. Kircher, *J. Organometal. Chem. 6* (1966) 645.
60 I. V. Vereshchinskii, D. D. Lebedev, V. Y. Miretskii und A. T. Podkhalyzin, *Adv. Chem. Soc. 82* (1968) 475.
61 F. W. Lampe, J. S. Snyderman und W. H. Johnston, *J. Physic. Chem. 70* (1966) 3934.
62 A. M. El-Abbady, *J. Chem. U.A.R. 9* (1966) 281.
63 A. V. Zimin und A. D. Verina, *Doklady Akad. Nauk SSSR 144* (1962) 567.
64 A. M. El-Abbady und L. C. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 1737.
65 B. G. Dzantiev und A. V. Shishkov, *Khim. Vys. Energy 1* (1967) 111.
66 B. Sugimoto, W. Ando und S. Oae, *Bull. Chem. Soc. Japan 37* (1964) 365.
67 A. Fontijn und J. W. T. Spinks, *Can. J. Chem. 35* (1957) 1384.
68 A. M. El-Abbady und L. C. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 1737.
69 M. S. Kharasch, E. V. Jensen und W. H. Urry, *J. Amer. Chem. Soc. 67* (1945) 1964.
70 L. H. Sommer, E. W. Pietrusza und F. C. Whitmore, *J. Amer. Chem. Soc. 69* (1947) 188.
71 R. V. Dzhagatspanyan, V. I. Zetkin und M. T. Filippov, *Chem. Abstr. 55* (1961) 21013.
72 G. Rabilloud, *Bull. Soc. Chim. France 1965*, 2152.
73 A. V. Zimin, A. D. Verina, L. P. Sidorova und A. V. Gubanova, *Doklady Akad. Nauk SSSR 144* (1962) 576.
74 P. B. Ayscough, H. Drawe und P. Kohler, *Radiat. Res. 33* (1968) 263.
75 J. Rokach und C. H. Krauch, *Naturwiss. 54* (1967) 166.
76 F. Gutlbauer und N. Getoff, *Österr. Chemiker-Ztg. 67* (1966) 373.
77 E. P. Kalyazin und V. J. Makrov, *Neftekhimiya 3* (1964) 95.
78 A. Charlesby, *Atomic Radiation and Polymers*, Pergamon/Oxford/London/New York/Paris 1960.
79 A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymer Systems*, Interscience Publishers, New York/London 1962.
80 A. J. Swallow, *Radiation Chemistry of Organic Compounds*, Pergamon/Oxford/London/New York/Paris 1960.
81 R. Roberts, *Radiation-initiated Polymerisation and Graft Polymerisation*, Review Series, IAEA, Wien 1961, Nr. 13.
82 D. Hummel, *Angew. Chem. 75* (1963) 330.
83 K. Kaindl und H. Graul, *Strahlenchemie*, Verlag Dr. A. Hüthig, Heidelberg 1967.
84 A. Henglein, W. Schnabel und J. Wendenburg, *Einführung in die Strahlenchemie*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1969.
85 GB 777847 und GB 778225.
86 A. Danno, *Radiation Chemistry and its Applications*, IAEA, Wien 1968.
87 *Nucleonics 23* (1965) 27.
88 L. E. Kuckacka, P. Colombo und M. Steinberg, *J. Polymer. Sci. 16* (1967) 579.
89 L. E. Kukacka und M. Steinberg, *Chem. Engng. Progr. Symp. Ser. 62* (1967) 69.
90 R. Roberts, *Industrial Uses of Large Radiation Sources in Industry*, Warschau 1959.
91 Y. Tsuda, *J. Polymer Sci. 49* (1961) 369.
92 S. Rösinger und St. Müllner, *Application of Large Radiation Sources in Industry*, IAEA, Salzburg 1963, Nr. 1, S. 405.
93 D. O. Hummel, *Large Radiation Sources for Industrial Processes*, IAEA, München 1969, S. 117.
94 T. H. Bates, J. V. F. Best und T. F. Williams, *Trans. Faraday Soc. 58* (1962) 192.
95 H. Suhr, *Angew. Chem. 84* (1972) 876.
96 H. Suhr und U. Schücher, *Synthesis 1970*, 431.
97 H. Suhr und U. Schöch, in Vorbereitung.
98 H. Suhr, G. Rolle und B. Schrader, *Naturwiss. 55* (1968) 168.

Berichtigung

In der Septembernummer der *Chimia* wurden auf den Seiten 548 und 549 Textgruppen in der Reihenfolge verstellt.

Nach dem Absatz: ... *bestimmt werden*, sollte Tabelle 1 und der folgende Text bis: ... *Die aus Schmelz-* (Seite 549) und weiter Seite 548: *indexwerten errechneten* bis: *von Interesse sind* folgen.

Wir bedauern diesen Fehler und bitten unsere Leser um Entschuldigung Verlag und Redaktion