



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

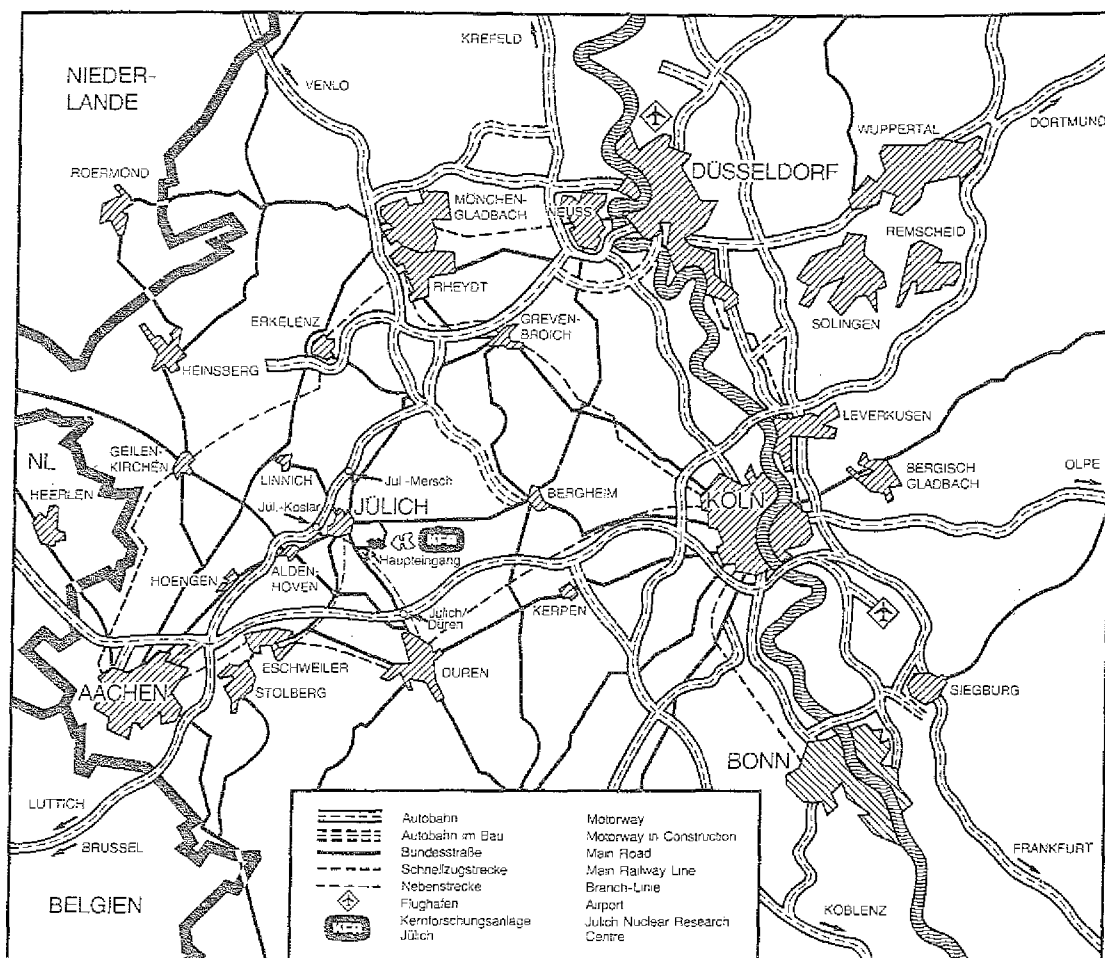
Institut für Chemie 1: Nuklearchemie

**Heiße Reaktionen von ^{13}N
in festem Methan bei 77 K**

von

Jörg Fiergolla
Bruno Nebeling
Kurt Roessler

Jül - 2156
September 1987
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2156

Institut für Chemie 1: Nuklearchemie Jülich – 2156

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 024 61/610 · Telex: 833 556-0 kf d

Heiße Reaktionen von ^{13}N in festem Methan bei 77 K

von

Jörg Fiergolla
Bruno Nebeling
Kurt Roessler

2017-2018

2017-2018

2017-2018

2017-2018

2017-2018

2017-2018

2017-2018

INHALTSVERZEICHNIS	Seite
ZUSAMMENFASSUNG, ABSTRACT	
1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2. ALLGEMEINE GRUNDLAGEN	4
2.1 Kernreaktionen zur Darstellung von ^{13}N , Mechanismus und Energetik	4
2.2 Energieverlust der Rückstoßkerne und Dosisberechnung	7
2.3 Reaktionsmechanismen heißer Atome	9
3. DURCHFÜHRUNG DER BESTRAHLUNGSEXPERIMENTE	12
3.1 Beschreibung des Zyklotrontargets	12
3.2 Beschreibung des Kryostaten	13
3.2.1 Allgemeines	13
3.2.2 Vorversuch zur Strahlaufweitung	15
3.3 Bestrahlung des Methantargets	16
3.3.1 Das Kompaktzyklotron CV 28	16
3.3.2 Probenvorbereitung	17
3.3.3 Bestrahlungsbedingungen	18
3.4 Dosisberechnung und Aktivitätsbilanz	19
3.5 Abschätzung der Probentemperatur	21
3.6 Probenaufarbeitung	22
3.6.1 Vorversuche	22
3.6.2 Aufarbeitungsapparatur	23
3.6.3 Aufarbeitung der bestrahlten Probe	25
3.7 Messung der Störaktivität	27

	Seite
4. CHROMATOGRAPHISCHE ANALYSE DER ^{13}N -MARKIERTEN VERBINDUNGEN UND DER RADIOLYSEPRODUKTE	28
4.1 Allgemeine Grundlagen zur Radiochromatographie	28
4.2 Benutzte Geräte und Materialien	29
4.3 Die gaschromatographischen Trennprobleme bei den untersuchten Systemen	32
4.4 Beschreibung der GC-Trennung	34
5. ERGEBNISSE	40
6. DISKUSSION	43
7. LITERATURVERZEICHNIS	48

100

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden die Reaktionen von Rückstoß- ^{13}N in festem Methan bei 77 K untersucht. Die Erzeugung von ^{13}N erfolgte über die Kernreaktion $^{12}\text{C}(\text{d},\text{n})^{13}\text{N}$. Zur Bestimmung der ^{13}N -Produkte wurde die Radiogaschromatographie eingesetzt.

In der festen Methanphase stellten bei einer Dosis $D^* = 0,6 \text{ eV}$ NH_3 mit 52 % und CH_3NH_2 mit 25 % die Hauptprodukte dar. Eine Besonderheit im ^{13}N -Produktspektrum ist das Fehlen von HC^{13}N , obwohl 4 % $\text{CH}_3\text{C}^{13}\text{N}$ gebildet wurden. Gegenüber der Mehrfachmethylierung des ^{13}N zu $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (3 %) ist die Kohlenstoffkettenverlängerung zum $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ (8 %) bevorzugt. $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ wurde nicht gefunden. Die Bildung des NH_3 ist über einen Abstraktionsmechanismus zu erklären. Die CH_3NH_2 -Bildung wird über die Insertion eines NH -Teilchens in die C-H-Bindung des Methans formuliert. Ein anderer Mechanismus beschreibt die primäre Bildung eines Methylaminradikals durch Insertion des ^{13}N in ein Methanmolekül. Das Methylaminradikal kann mit einem Methanmolekül zu Methylamin oder Dimethylamin weiterreagieren. Die gefundenen ^{13}N -Produkte lagen in hoher radiochemischer Reinheit vor, woraus sich eine eventuelle Anwendung zur Synthese von ^{13}N -Radiopharmaka ergeben könnte. Hinsichtlich der Simulation chemischer Vorgänge im Weltall liefert das System $^{13}\text{N}/\text{CH}_4(\text{s})$ wichtige Erkenntnisse. Doch sind die aufgefundenen stickstoffhaltigen Reaktionsprodukte nicht von so großer biologischer Bedeutung wie in dem System $^{11}\text{C}/\text{NH}_3(\text{s})$.

ABSTRACT

The chemical reactions of recoil- ^{13}N were studied in solid methane at 77 K. ^{13}N was generated via the nuclear reaction $^{12}\text{C}(\text{d},\text{n})^{13}\text{N}$. The radiation dose delivered by the 8.5 MeV deuterons amounted to $D^* = 0.6$ eV per target molecule. The products formed by high energy chemical processes (hot atom chemistry) were analyzed by radio-gaschromatography.

$^{13}\text{NH}_3$ with 52 % and $\text{CH}_3^{13}\text{NH}_2$ with 25 % radiochemical yield were found to be the main products. HC^{13}N was not formed, but $\text{CH}_3^{13}\text{C}\text{N}$ amounts to 4 %. For the more complex products carbon chain prolongation is preferred over multiple methylation such as show the yields of 8 % for $\text{C}_2\text{H}_5^{13}\text{NH}_2$ and 3 % $(\text{CH}_3)_2^{13}\text{NH}$. $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ was not detected.

The formation of $^{13}\text{NH}_3$ is due to hydrogen abstraction, that of $\text{CH}_3^{13}\text{NH}_2$ due to insertion of NH radical into the C-H bond of CH_4 . Another, however, less probable pathway could be the insertion of ^{13}N into methane. The methylamine radical may react with another methane molecule via hydrogen transfer to methylamine or attack to CH_4 to dimethylamine. The ^{13}N -products were formed with high radiochemical purity and can potentially be applied for the synthesis of ^{13}N -radiopharmaceuticals. The reactions studied bear also informations on chemical processes in space (e.g. solar wind interactions with comets or interplanetary dust). ^{13}N -high energy chemical products are, however, of a less exobiological significance than those formed by hot carbon atoms, e.g. in the "mirror" system $^{11}\text{C}/\text{NH}_3(\text{s})$.

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Der Unterschied von chemischen Reaktionen im klassischen Sinne und den Reaktionen von heißen Atomen besteht in der Energie der beteiligten Reaktionspartner. Sie liegt bei thermischen Reaktionen im Bereich von ca. 0,01 bis ca. 0,1 eV - bei heißen Reaktionen mit einigen eV bis zu einigen 10 eV um Größenordnungen über diesen Werten (vgl. Abb. 1).

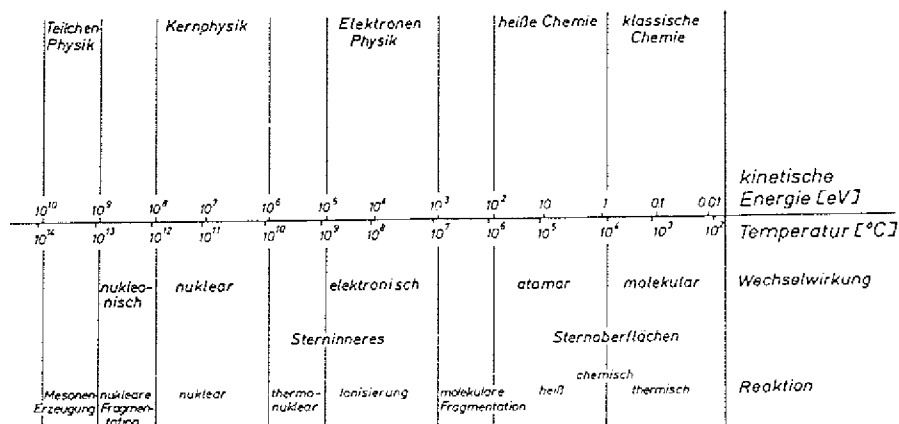


Abb. 1: Energieverteilung und Wechselwirkungen im physikalischen Universum nach [21]

Diese hohe Energie, eingebracht in Form von kinetischer und zu einem geringen Teil auch als elektronische Anregungsenergie, ermöglicht es den heißen Atomen, Prozesse mit hoher Aktivierungsenergie und/oder stark endoenergetische Reaktionen (z.B. Atom-Molekül-Wechselwirkungen) einzugehen, die dann zu einem von den klassischen Reaktionen abweichenden Produktspektrum führen. Bei der Betrachtung der Produkte heißer Reaktionen ist zu beachten, daß oft keine eindeutige Trennung zwischen den durch "reine" heiße Reaktionen gebildeten Produkten und solchen besteht, die aufgrund radiolytischer Effekte gebildet werden. Nicht nur die hohe Energie der Atome, sondern auch die Energieverteilung zeichnet heiße chemische Reaktionen gegenüber denen der klassischen Chemie aus. Während bei letzteren die Reaktionspartner mit der Umgebung im thermischen Gleichgewicht stehen und sich somit die dem System zugeführte Energie auf alle Teilchen verteilt, stellen die heißen Atome energetisch ausgezeichnete Spezies dar, die in einer

weitgehend unveränderten "kalten" Umgebung erzeugt und zur Reaktion gebracht werden können. Aufgrund dieser Energieverteilung ist auch die Kinetik heißer Reaktionen nicht mit der Arrheniusgleichung erfaßbar. Estrup und Wolfgang [1,2] entwickelten, basierend auf Arbeiten von Miller und Dodson [3], eine kinetische Theorie heißer Reaktionen für die Gasphase, die frei von reaktionsmechanistischen Annahmen ist [4]. Zur Zeit werden von Rössler und Eich Computersimulationen mit dem Programm Marlowe zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten heißer Reaktionen durchgeführt (zur Methodik vgl. [5,6]).

Aufgabengebiete der Chemie heißer Atome (hot atom chemistry) sind u.a. die Erzeugung energetisch ausgezeichneten Atome sowie die Untersuchung ihrer chemischen Reaktionsprodukte. Hierfür haben sich folgende Verfahren als sinnvoll erwiesen:

1. die Anwendung des Kernrückstoßes in einer Phase (in situ) oder zwischen verschiedenen Phasen (Rückstoßimplantation) in Verbindung mit radiochromatographischen Analyseverfahren wie etwa Radio-HPLC, -GC und -TLC,
2. die Ionenimplantation in Festkörpern - insbesondere in Verbindung mit der optischen Spektroskopie,
3. die chemische Zerstäubung von Produktmolekülen an der Oberfläche von Festkörpern durch Ionenimplantation in Verbindung mit massenspektrometrischer Analyse (chemical sputtering),
4. Atom- und Ionenstrahlverfahren in Verbindung mit massenspektroskopischer Produktidentifikation und
5. Photodissoziation und Produktanalyse mit optischen (Blitzlichtspektroskopie) oder massenspektrometrischen Techniken.

Praktische Anwendung findet die heiße Chemie u.a. in Gebieten der Medizin, der Biologie und der Chemie. Seit einiger Zeit wird zur Simulation und Erklärung chemischer Vorgänge im Weltall verstärkt die Chemie heißer Atome herangezogen [7-9].

Die Untersuchung des Kernrückstoßes in Verbindung mit der Gaschromatographie erfordert zwar eine Aufarbeitung der Probe (keine In-situ-Produktbestimmung), weist aber folgende Vorteile auf:

- das Arbeiten mit kleinen Dosen,
- die Möglichkeit einer 100 %igen Produktbilanz, und
- bedingt durch die hohe Zahl möglicher Kernreaktionen eine vielseitige Einsetzbarkeit.

Einfache Systeme biogener Projektile mit einfachen gefrorenen Targets, wie sie im Kosmos häufig vorliegen, können Aufschlüsse über neue, abiotische Synthesewege für in der chemischen und biologischen Evolution wichtige organische Moleküle geben. Im Zusammenhang mit früheren Arbeiten zur Chemie heißer Atome in den Systemen $^{11}\text{C}/\text{NH}_3(\text{s})^*$ (77 K) [11,12,52], $^{13}\text{N}/\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ (77 K) [13-16], $^{13}\text{N}/\text{CH}_4(\text{g})$ [17-19] erschien es interessant, auch das System $^{13}\text{N}/\text{CH}_4(\text{s})$ zu untersuchen. Ergänzend zu einer früheren Arbeit [10], bei der aufgrund eingeschränkter analytischer Möglichkeiten keine befriedigende Auflösung des Produktspektrums zu erreichen war, sollten die chemischen Folgen des Kernrückstoßes aufgrund der Kernreaktion $^{12}\text{C}(\text{d},\text{n})^{13}\text{N}$ in festem Methan bei 77 K untersucht und die zu den Produkten führenden Reaktionsmechanismen aufgestellt werden. Des weiteren sollten vergleichende Betrachtungen zwischen dem System $^{13}\text{N}/\text{CH}_4(\text{s})$ (77 K) und dem gut untersuchten System $^{11}\text{N}/\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ [15,20] angestellt werden. Zur Durchführung der Versuche sollten geeignete Bestrahlungsapparaturen (Kryostat, Targets) konstruiert und ein Aufarbeitungsverfahren sowie ein GC-Trennsystem für die zu erwartenden Produkte entwickelt werden, mit dem Ziel, eine bessere Auflösung des Produktspektrums zu erreichen, als es bisher auf HPLC-Basis [10] möglich war.

*: (s) = solid, (g) = gas

2. ALLGEMEINE GRUNDLAGEN

2.1 Kernreaktionen zur Darstellung von ^{13}N , Mechanismus und Energetik

Die Darstellung von ^{13}N ist mit Hilfe von geladenen Teilchen aus Beschleunigern über eine Reihe von Kernreaktionen möglich. Daneben werden durch schnelle Neutronen die Reaktion $^{14}\text{N}(n,2n)^{13}\text{N}$ sowie durch γ -Quanten die Kernphotoreaktion $^{14}\text{N}(\gamma,n)^{13}\text{N}$ induziert. Tab. 1 gibt einen Überblick über die in der Literatur aufgeführten Reaktionen mit leichten, geladenen Teilchen. Reaktionen mit schweren Teilchen wurden nicht berücksichtigt, da für deren Reaktionen spezielle Ionenbeschleuniger erforderlich sind.

Tabelle 1: Kernreaktionen zur Darstellung von ^{13}N [22,23]

Reaktion	Schwellen- energie MeV	maximaler Wirkungs- querschnitt mb	Teilchenenergie bei max. Wirkungs- querschnitt MeV
$^{10}\text{B}(\alpha,n)^{13}\text{N}$	-	-	-
$^{11}\text{B}(^3\text{He},n)^{13}\text{N}$	-	5	9,0
$^{12}\text{C}(d,n)^{13}\text{N}$	0,3	150(110)	4,7
$^{12}\text{C}(^3\text{He},pn)^{13}\text{N}$	7,2	128	7,6
$^{13}\text{C}(p,n)^{13}\text{N}$	3,2	211	6,9
$^{14}\text{N}(p,pn)^{13}\text{N}$	11,3	44	17,7
$^{14}\text{N}(^3\text{He},\alpha)^{13}\text{N}$	-	30	9,5
$^{16}\text{O}(p,\alpha)^{13}\text{N}$	5,5	19	17,5

Die Darstellung heißer ^{13}N -Atome erfolgt hauptsächlich über die Kernreaktionen $^{16}\text{O}(p,\alpha)^{13}\text{N}$ und $^{12}\text{C}(d,n)^{13}\text{N}$, da diese mit kommerziellen, niederenergetischen Zyklotrons ausgeführt werden können und mit guter Ausbeute das Produktnuklid bilden [24].

Für die optimale Durchführung eines Aktivierungsexperiments ist die Kenntnis des Wirkungsquerschnittes des Targetteilchens eine wichtige Voraussetzung. In Anregungsfunktionen wird die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnittes von der Teilchenenergie graphisch dargestellt (vgl. Abb. 2). Um eine gute Ausbeute zu gewährleisten, wählt man die Projektilenergie entsprechend dem maximalen Wirkungsquerschnitt. Die Rückstoßenergie, die beim Zerfall des Compoundkerns auf den Produktkern übertragen wird, läßt sich nach der von Libby 1947 aufgestellten Formel als Mittelwert berechnen [25]:

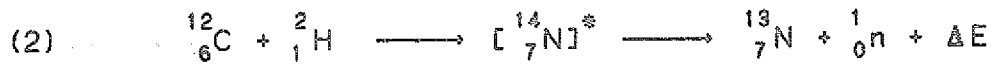
$$(1) \quad \bar{E}_R = E_x \cdot \left[\frac{M_r(B) \cdot M_r(x)}{[M_r(y) + M_r(B)]^2} + \frac{M_r(y) \cdot [M_r(y) + M_r(B) - M_r(x)]}{[M_r(y) + M_r(B)]^2} \cdot \left(1 + \frac{\Delta E}{E_x} \cdot \frac{M_r(B) + M_r(y)}{M_r(y) + M_r(B) - M_r(x)} \right) \right]$$

$\bar{E}_R$ = mittlere Rückstoßenergie

E_x = Projektilenergie

Für die in dieser Arbeit untersuchte Kernreaktion $^{12}\text{C}(d,n)^{13}\text{N}$ sind die energetischen Daten mit Hilfe der aufgeführten Gleichungen berechnet und in Tab. 2 aufgeführt worden.

Tabelle 2: Wichtige Daten der betrachteten Kernreaktion



Reaktionsenergie ΔE	-0,280 MeV
Schwellenenergie E_x^s	0,327 MeV
Potentialschwelle E_x^o	1,738 MeV
Wirkungsquerschnitt σ	100 mb
mittlere Rückstoß- energie $\bar{E}_R(^{13}\text{N})$	2,6 MeV
mittlere Energie des emittierten leichten Teilchens $\bar{E}(n)$	10,6 MeV

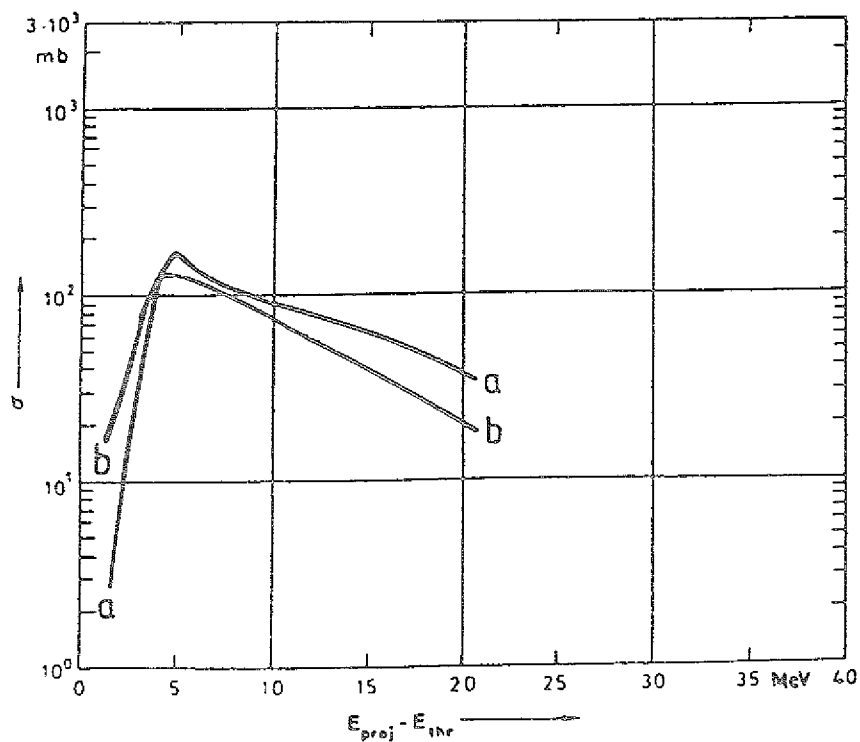


Abb. 2: Anregungsfunktion der Kernreaktion $^{12}\text{C}(d,n)^{13}\text{N}$ nach [23]

2.2 Energieverlust der Rückstoßkerne und Dosisberechnung

Die kinetische Energie eines durch Kernreaktion erzeugten Rückstoßkerns kann je nach Art der Reaktion bis zu einigen MeV betragen. Im Falle des ^{13}N , erzeugt durch die Kernreaktion $^{12}\text{C}(\text{d},\text{n})^{13}\text{N}$, beträgt die Rückstoßenergie ca. 3 MeV und reicht somit aus, die chemischen Bindungen aufzubrechen und den Molekülverband oder sogar den Gitterverband zu verlassen. Während seiner Thermalisierungsphase durchläuft das "heiße" Rückstoßatom physikalische und chemische Prozesse, die bei Atomen, deren Energie der Wärmebewegung der Moleküle entspricht, nicht auftreten. Die Bezeichnung "heiße" Atome wird deutlich, wenn man über die statistische Maxwell-Boltzmann Energieverteilung für eine Anzahl von ^{13}N -Rückstoßatomen eine mittlere kinetische Energie E_R annimmt und die ihr äquivalente Temperatur T bestimmt:

$$(3) \quad E_R = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T \quad ; \quad k = 8,617 \cdot 10^{-10} \text{ eV K}^{-1} \\ \text{(Boltzmann-Konstante)}$$

Für eine mittlere Rückstoßenergie von 3 MeV ergibt sich für das betrachtete Atom eine lokale Temperatur von $2,3 \cdot 10^{10} \text{ K}$ (d.h. $1 \text{ eV} \hat{=} 10^4 \text{ K}$). Es ist hierbei allerdings zu beachten, daß der Begriff Temperatur nur für ein Kollektiv definiert werden kann, dessen Teilchen im thermischen Gleichgewicht vorliegen oder sich dicht bei der Gleichgewichtstemperatur befinden. Das Rückstoßatom jedoch liegt als isolierte, hochenergetische Spezies in einer weitgehend "kalten" Matrix vor. Das heiße ^{13}N -Atom hat anfänglich eine Rückstoßgeschwindigkeit von $7,7 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$. Es verliert zunächst alle diejenigen Elektronen, deren Bohrsche Umlaufgeschwindigkeit unter seiner Eigengeschwindigkeit liegen. Das Atom gibt während dieser Phase der Thermalisierung seine Energie durch Wechselwirkung mit den Elektronen der umgebenden Materie ab. Dies führt zur Ionisation oder Anregung der Atome und Moleküle in seiner Umgebung. Ab einer Energie von ca. 15 keV macht sich die Coulomb-Rutherford-Streuung bemerkbar. Das Teilchen erfährt eine Richtungsänderung. Unterhalb einer Energie von ca. 6 keV erfolgt der Energieverlust weitgehend durch elastische Stöße mit den

Atomen [26]. Nach Erreichen einer Energie unter 100 eV stabilisiert sich der Rückstoßkern durch Aufbau einer neuen z.T. unvollständigen Elektronenhülle (partielle Neutralisation) und eventuell durch Wiederaufnahme einer chemischen Bindung. Es wird davon ausgegangen, daß in den meisten Medien die Rückstoßatome den Energiebereich für chemische Bindungen als neutrale Teilchen erreichen [4].

Der Energieverlust, den ein energiereicher Ionenstrahl beim Durchgang durch Materie erfährt, wird im linearen Bremsvermögen (S) ausgedrückt und kann nach der Bethe-Bloch-Gleichung berechnet werden [27]. Diese Gleichung gibt das Ausmaß der Wechselwirkungen des Ions mit Targetelektronen unter Berücksichtigung relativistischer Geschwindigkeiten quantitativ wieder:

$$(4) \quad S = \frac{-dE}{dx} = \frac{e^4 \cdot z^2 \cdot N \cdot Z}{4\pi \cdot \epsilon_0^2 \cdot m_e \cdot c^2 \cdot \beta^2} \cdot \left(\ln \frac{2 \cdot m_e \cdot c^2 \cdot \beta^2}{\bar{I} (1 - \beta^2)} - \beta^2 \right)$$

z = effektive Ionenladung ; Z = Kernladungszahl

N = Anzahldichte der Targetmoleküle

$m_e = 9,1092 \cdot 10^{-31}$ kg = Ruhemasse des Elektrons

$c = 2,9979 \cdot 10^8$ m s⁻¹ = Lichtgeschwindigkeit

$\beta = \frac{v}{c}$; v = Geschwindigkeit der Ionen

$\bar{I} = (9,8 \cdot Z + 59 \cdot Z^{-0,19})$ eV = mittleres Ionisierungspotential eines Targetmoleküls
(für $Z > 13$) [28]

Für Targetmoleküle mit $Z < 13$ kann S nach [29] angenähert berechnet werden. Integriert man das reziproke Bremsvermögen zwischen 0 und der Anfangsenergie E_0 , erhält man die Reichweite (R) des Ions in der Materie.

$$(5) \quad R = \int_0^{E_0} \frac{dE}{dE/dx}$$

Die vom Target absorbierte Energiemenge wird als Strahlendosis bezeichnet. In der heißen Chemie wird im Gegensatz zur

eigentlichen Energiedosis (D = massenbezogene Energie) meist eine molekülbezogene Energie (D^*) mit den Einheiten eV pro Targetmolekül angegeben (siehe auch Abschn. 3.4), die sich wie folgt berechnet:

$$(6) \quad D^* = \frac{\Delta E \cdot N_I}{N_T}$$

ΔE = Energieverlust eines Ions im Target

N_T = Anzahl der Targetmoleküle

$N_I = \frac{I \cdot A \cdot t}{e}$ = Ionenanzahl; I = Strahlstromdichte
 t = Bestrahlungsdauer
 A = Targetquerschnitt
 e = Elementarladung

Der teilweise oder völlige Energieverlust der Geschößteilchen in "dicken" Targets bewirkt neben der Erwärmung der Probe eine Änderung des Wirkungsquerschnittes der Kernreaktion, woraus sich der tatsächliche Wirkungsquerschnitt als ein über den Energiebereich der Deuteronen integrierter Wert ergibt.

2.3 Reaktionsmechanismen heißer Atome

Zur eindeutigen Unterscheidung von heißen und thermischen Reaktionen wurden von Wolf [30] die folgenden experimentellen Kriterien aufgestellt.

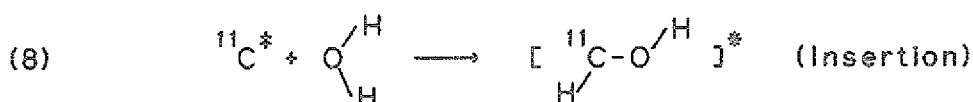
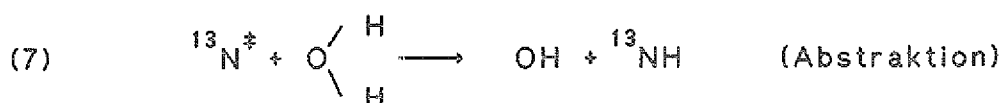
- die heiße Reaktion muß unabhängig von der Temperatur ihrer Umgebung ablaufen,

- sie darf keinen Phaseneinflüssen unterliegen und

- die Reaktion darf durch Radikalfänger und Moderatoren nicht beeinflusst werden.

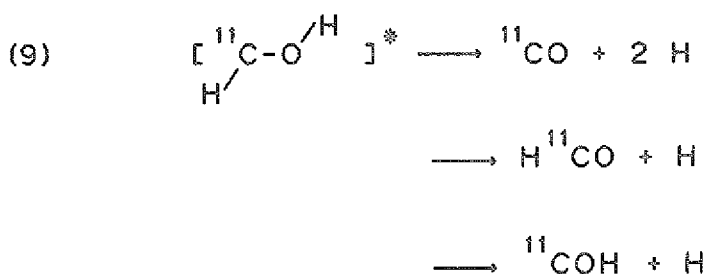
Auf der Grundlage dieser Kriterien sind mechanistische Modelle für heiße Reaktionen aufgestellt worden [4,30,31]. Hierbei sind hauptsächlich zwei wichtige Reaktionswege zu unterscheiden:

- die Abstraktion, bei der in einem Stoßprozeß ein Atom aus seiner Bindung herausgerissen wird und
- die Insertion, bei der sich das heiße Atom in eine bestehende Bindung einschleibt, was zur Bildung angeregter Moleküle und Radikale führt



*: angeregtes Molekül; ‡: Atom mit hoher kinetischer Energie

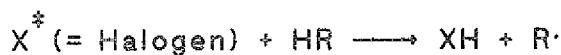
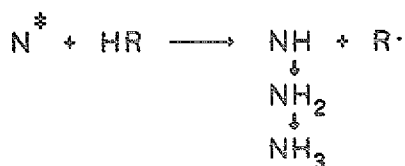
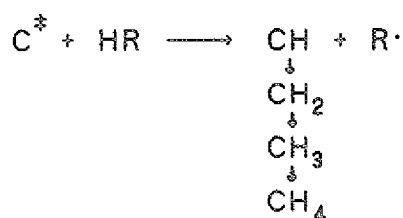
Auf die Insertion folgt oft (vor allem in der Gasphase) eine Fragmentierung des angeregten Moleküls. Im Falle von Gleichung (8) lassen sich folgende Fragmentierungen formulieren [20]:



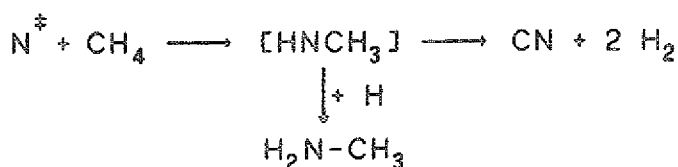
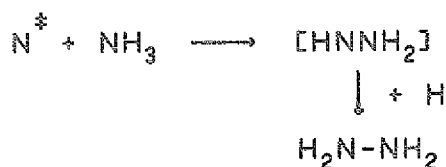
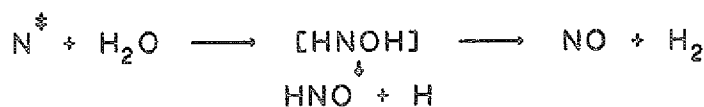
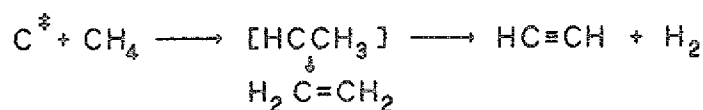
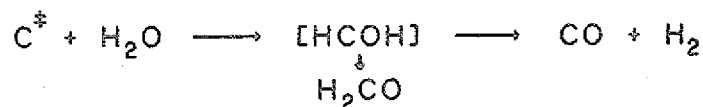
Weitere Mechanismen sind der frontale Stoß, der oft unter Eliminierung von H-Atomen abläuft, und in großen Molekülen die Substitution. Ein weiterer nur in der kondensierten Phase möglicher Mechanismus ist die Komplexbildung mit zwei oder mehr Molekülen, die oft unter starker Eliminierung von H-Radikalen abläuft (vgl. Tab. 3 und die Literatur in [7]).

Tabelle 3: Mechanismen heißer chemischer Reaktionen nach [7]

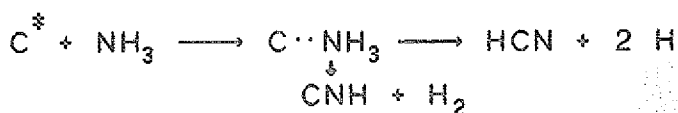
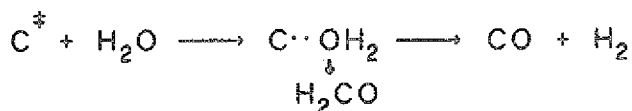
1. Abstraktion



2. Insertion



3. Frontaler Stoß



4. Stoßkomplex



In großen Molekülen
Substitution



3. DURCHFÜHRUNG DER BESTRAHLUNGSEXPERIMENTE

3.1 Beschreibung des Zyklotrontargets

Bei der Auswahl des Targetmaterials mußte beachtet werden, daß während der Bestrahlung und Aufarbeitung der Probe stark korroderende Bedingungen auftreten konnten. Aus diesem Grund wurde als Targetmaterial V4A-Stahl gewählt, der sich bereits bei früheren Arbeiten als genügend widerstandsfähig erwiesen hatte. Das Target bestand im wesentlichen aus vier Teilen: dem Targetdeckel, einem Dichtungsring aus Kupfer, einer Titanfolie und dem Targetflansch (vgl. Abb. 3). In den Targetdeckel wurde der Targetbecher (0,5 mm tief und 15 mm im Durchmesser) sowie eine Dichtungsnase eingearbeitet.

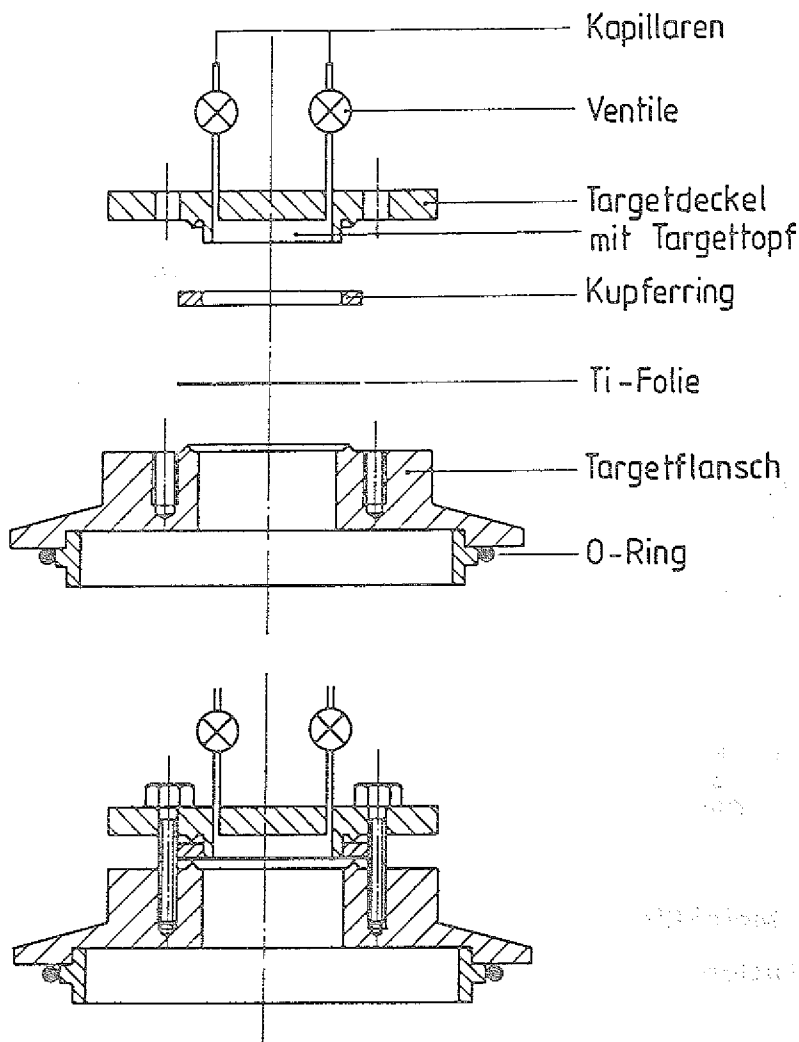


Abb. 3: Darstellung der Targetmontage

In den Boden des Targetbeckers waren zwei Kapillaren aus Edelstahl von 0,45 mm Wandstärke und 0,7 mm Innendurchmesser eingelötet, die als Ein- und Auslaßleitungen für das Methan dienten und durch Hähne (Omnifit^(R)) verschlossen werden konnten. Als Abschluß des Targetbeckers wurde eine 25 µm dicke Titanfolie verwendet, die gleichzeitig als Einlaßfenster für den Deuteronenstrahl diente. Der Targetdeckel wurde mit dem Targetflansch verschraubt, wobei der Kupferring als Dichtung diente. Der Targetflansch diente zur Befestigung des Targets im Kryostaten, wobei ein in den Targetflansch eingelassener Teflon-O-Ring die Flansch-Flanschverbindung abdichtete. Das Target diente im wesentlichen zur Probenaufnahme sowie ihrer Fixierung im Strahlengang. Des weiteren mußte bei der Konstruktion auf eine genügend große Ableitung der bei der Bestrahlung auftretenden Wärme geachtet werden (vgl. Abschn. 3.5).

3.2 Beschreibung des Kryostaten

3.2.1 Allgemeines

Um ein Auftauen der Probe während der Bestrahlung zu verhindern, war es notwendig, sie ständig unter flüssigem Stickstoff zu halten. Zu diesem Zweck und um eine sichere Justierung der Probe im Strahlengang zu gewährleisten, wurde ein vorhandenes Kryostatsystem durch Umbau den Erfordernissen der Versuche angepaßt. Die Anordnung bestand aus zwei Baugruppen, dem eigentlichen Kühlbad, welches mit einer Einspannvorrichtung für das Target versehen war und als Containment für den flüssigen Stickstoff diente, sowie einem Montagerohr, welches die Schnittstelle zwischen Strahlrohr und Kryostat bildete (vgl. Abb. 4). Der Kryostat war doppelwandig aus 2 mm dickem Stahlblech gelötet und die Hohlräume der Wandung zur Isolierung mit Polyurethan ausgeschäumt [12,32]. Die Haltevorrichtung für das Target wurde aus V2A-Stahl gefertigt und bestand aus einem Hebelsystem, welches ein schnelles und sicheres Wechseln der Targets erlaubte. Das Montagerohr bestand aus 6 mm dickem Aluminium und war mit

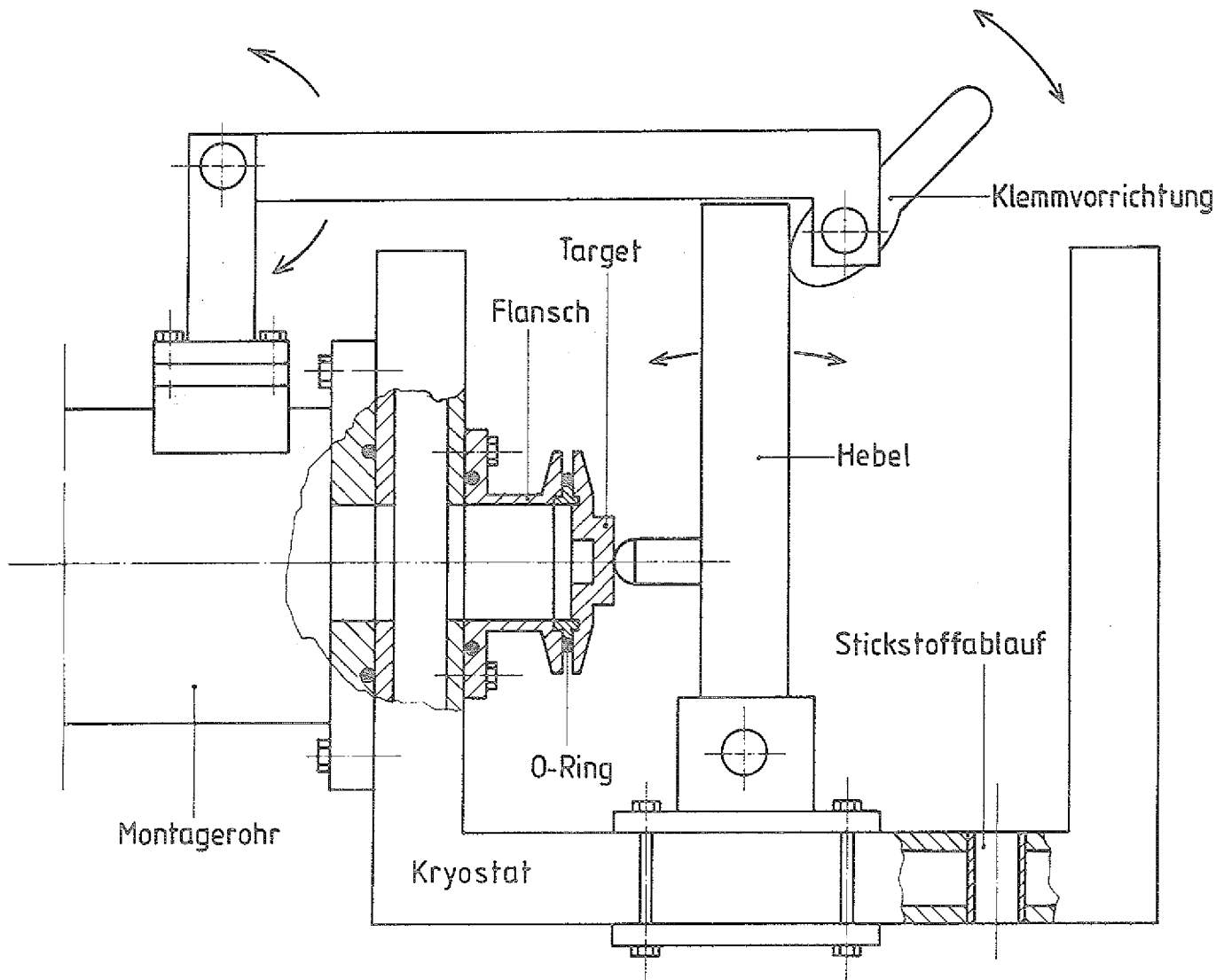


Abb. 4: Querschnitt des verwendeten Kryostaten

verschiedenen Einbauten versehen. Zur Messung der Strahlstromstärke war ein in den Strahlengang einschleibbarer Dummy* vorgesehen. Um die Deuteronen mit einer Eingangsenergie von 14 MeV auf 9 MeV abzubremesen, wurde eine gekühlte Aluminiumfolie von 0,35 mm Dicke (Degrader) in den Strahlengang eingeschaltet. Zur Homogenisierung des Deuteronenstrahls diente eine vor dem Dummy angebrachte Lochblende. Da alle Einbauten dem direkten Deuteronenbeschuß ausgesetzt waren, wurden sie mit einer Wasserkühlung ausgestattet, um eine Aufheizung zu verhindern.

*: Targetattrappe zur Messung des Strahlstromes.

3.2.2 Vorversuch zur Strahlaufweitung

Bei den ersten Bestrahlungsversuchen konnte trotz korrekter Einstellung des Strahlstromes am Dummy und auf dem Target keine Aktivierung der bestrahlten Probe beobachtet werden. Dieses Ergebnis wurde auf eine Aufweitung des Deuteronenstrahls zurückgeführt und durch den folgenden Versuch bestätigt. Auf dem Dummy wurde ein Deuteronenstrom von 2 μA eingestellt. Anstelle des Methantargets wurden im Kryostaten runde Aluminiumscheiben mit verschiedenen Durchmessern (15 mm, 20 mm, 30 mm) angebracht und nacheinander bestrahlt, wobei der das Aluminiumtarget und der den Kryostaten treffende Deuteronenstromanteil getrennt gemessen wurde. Tabelle 4 zeigt deutlich die Abhängigkeit des auftreffenden Deuteronenstroms vom Targetdurchmesser.

Tabelle 4: Abhängigkeit des auftreffenden Deuteronenstroms vom Targetdurchmesser

Target- durchmesser mm	Target Stromstärke μA	Kryostat Stromstärke μA	Gesamt- stromstärke* μA
30	1,3	0,8	2,1
20	0,8	1,3	2,1
15	0,75	1,6	2,15

*:Summe der Stromstärken am Kryostaten und am Target

Aus den so ermittelten Werten ist zu ersehen, daß nur 37 % der das Target treffenden Deuteronen zu einer Aktivierung der Probe beitragen. Durch eine in den Strahlengang eingeschaltete Lochblende aus Edelstahl mit 10 mm Innendurchmesser und 5 cm Länge konnte der Strahlstrom homogenisiert werden, so daß der gesamte Deuteronenstrom für die Aktivierung der Probe zur Verfügung stand (vgl. Abb. 5).

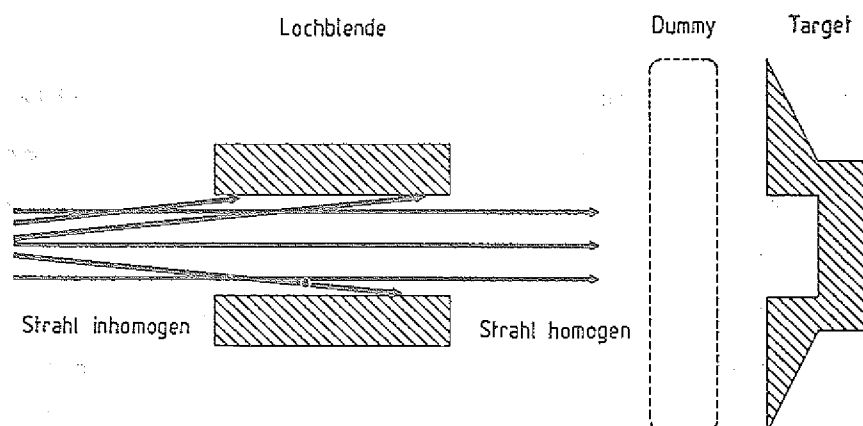


Abb. 5: Schemazeichnung der Lochblende

3.3 Bestrahlung des Methantargets

3.3.1 Das Kompaktzyklotron CV 28

Als Bestrahlungseinrichtung stand das Kompaktzyklotron CV 28 (Cyclotron Corp., USA) im Institut für Festkörperphysik (IFF) der Kernforschungsanlage Jülich zur Verfügung. Es handelt sich hierbei um ein Isochronzyklotron mit variabler Energie der zu beschleunigenden Teilchen.

Tabelle 6: Leistungsdaten des Jülicher Kompaktzyklotrons, nach [23]

Teilchenart	Energie MeV	max. Stromstärke μA	
		extern	intern
$^1\text{H}^+$ (p)	2 - 24	70	500
$^2\text{H}^+$ (d)	3 - 14	100	500
$^3\text{He}^{2+}$	5 - 36	70	150
$^4\text{He}^{2+}$	6 - 28	50	100

3.3.2 Probenvorbereitung

Die naßchemische Aufarbeitung der Probe machte es notwendig, das Target nach jeder Bestrahlung auseinanderzubauen und gründlich zu reinigen, um Korrosionsschäden vorzubeugen. Da bei jeder Montage des Targets sich dessen Volumen änderte, war vor jeder Bestrahlung eine Volumenbestimmung und eine Dichtigkeitsprüfung notwendig. Letztere erfolgte durch Abdrücken des Targets mit Methan bei einem Druck von 4 bar. Zur Volumenkontrolle wurde das Target unter Stickstoffkühlung mit Methan gefüllt und das beim Erwärmen des Targets austretende Gas zur Volumenbestimmung aufgefangen. Um Verunreinigungen der Probe u.a. mit Sauerstoff und Wasser weitgehend auszuschließen, wurde das Target kurz vor dem Einfüllen der Probensubstanz auf ca. 250°C aufgeheizt und mit Methan bei

einem Volumenstrom von 200 ml min⁻¹ zwei Minuten lang ausgespült. Die eigentliche Füllung des Targets erfolgte erst unmittelbar vor der Bestrahlung. Zu diesem Zweck wurde es in einem an das Strahlrohr montierten Kryostaten befestigt. Ein Methanstrom von $\dot{V} = 200 \text{ ml min}^{-1}$ wurde kontinuierlich durch das Target geleitet und der Kryostat langsam mit flüssigem Stickstoff gefüllt, wobei das Methan auskondensierte und erstarrte. In Vorversuchen zeigte sich, daß eine vollständige Füllung des Targets erst nach einer vorangegangenen Kühlung möglich war. Aus diesem Grund wurde zur Vorkühlung die erste Targetfüllung in einem Dewar-Gefäß vorgenommen und verworfen. Das vorgekühlte Target konnte nun in den Kryostaten eingebaut und, wie oben ausgeführt, gefüllt werden. Bei dem Probenmaterial handelte es sich um Methan (5.5) von der Firma Messer-Griesheim. Vom Hersteller wurden folgende Verunreinigungen mit ihren Volumenantellen angegeben: O₂ 0,1 ppm, H₂O 0,1 ppm, CO + CO₂ 0,1 ppm, N₂ 2 ppm, Kohlenwasserstoffe 0,1 ppm. Als Kohlenwasserstoffverunreinigung konnte Butan gaschromatographisch nachgewiesen werden. In Tab. 7 sind die physikalischen Daten des Methans aufgeführt.

Tabelle 7: Physikalische Daten des verwendeten Targetmaterials [34,35]

M g · mol ⁻¹	Fp. K	Kp. K	$\rho_{(293)}$ g · cm ⁻³	$\rho_{(90)}$ g · cm ⁻³
16,04	89,15	109,15	$0,717 \cdot 10^{-3}$	0,517

3.3.3 Bestrahlungsbedingungen

Die Bestrahlung erfolgte bei einer Deuteronenenergie von 14 MeV und einem Strahlstrom von 4 μA . Die Bestrahlungsdauer betrug eine Minute. Durch eine Vier-Sektorenblende mit separater Strommessung pro Blendeneinheit war es möglich, die Strahlform zu kontrollieren und durch eine Wobblereinheit eine gleichmäßige Bestrahlung zu gewährleisten. Die Eingangsenergie der Deuteronen lag mit

14 MeV weit oberhalb des Wirkungsquerschnittmaximums von 6 MeV. Eine Umschaltung von den im Servicebetrieb oft gewünschten 14 MeV auf 9,1 MeV hätte eine erheblich verlängerte Betriebszeit mit sich gebracht. Aus diesem Grund wurde die Energie der Deuteronen durch einen Degradier aus Aluminium mit einem Flächengewicht von $94,5 \text{ mg cm}^{-2}$ (0,035 cm Dicke) auf die gewünschte Energie abgesenkt. Hierdurch lag die Energie der Deuteronen beim Eintritt in das Methan im Maximum des Wirkungsquerschnitts (vgl. Abb. 6).

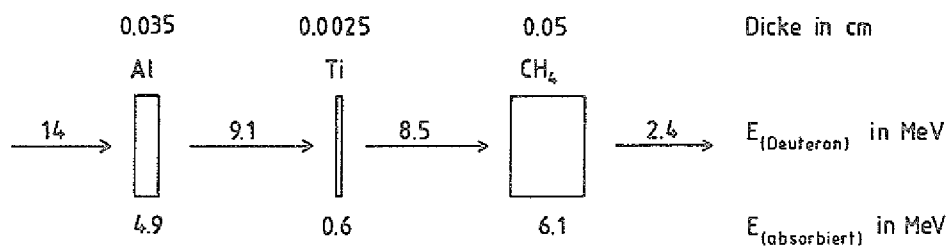


Abb. 6: Energieverlust des Deuteronenstromes beim Durchgang durch Degradier, Ti-Folie und Methanarget

3.4 Dosisberechnung und Aktivitätsbilanz

In der Strahlenchemie wird die Dosis häufig in eV je Targetmolekül angegeben. Sie soll im folgenden mit D^* bezeichnet und in der Einheit eV angegeben werden. D^* berechnet sich nach Formel (6). Mit Hilfe des aus Tabellenwerken [29] entnommenen energieabhängigen Bremsvermögens S der Targetmoleküle und deren Molenbruch läßt sich aufgrund der Bethe-Gleichung der Energieverlust der Deuteronen berechnen. Verbindungen werden hierbei wie Mischungen aus ihren Elementen behandelt. Die Energieabsorption E_d der Methanmoleküle ergibt sich somit aus :

$$(10) \quad \Delta E_d = \sum_E S \cdot X_E \cdot d_E$$

Die Flächendichte des Targetelements d_E läßt sich hierbei aus der Dichte des Methans (bei 70 K = $0,52 \text{ g cm}^{-3}$) [34,35] multipliziert mit der Targetdicke und dem Molenbruch X_E der Elemente berechnen. Die Anzahl der Targetmoleküle N_T berechnet sich unter Annahme idealer Bedingungen zu:

$$(11) \quad N_T = N_A \cdot \frac{p \cdot V}{R \cdot T} ,$$

wobei N_A die Avogadrokonstante und V das Gesamtvolumen des aufgetauten Methanelses darstellt. Die Anzahl der Deuteronen N_d erhält man aus dem am Target gemessenen Strahlstrom I_d , der Bestrahlungszeit t sowie der Elementarladung e zu:

$$(12) \quad N_d = \frac{I_d \cdot t}{e} .$$

Hieraus ergibt sich bei einer Energieabsorption von 6,1 MeV pro Deuteron eine durchschnittliche Moleküldosis von $D^* = 0,6$ eV. Bei diesen Berechnungen blieb die Änderung des Wirkungsquerschnittes über die Targetdicke unberücksichtigt.

Zur Aufstellung der Aktivitätsbilanz und somit zur Kontrolle der gemessenen Strahlströme wurden die theoretische und die gemessene Aktivität verglichen. Die theoretische Aktivität läßt sich bei bekanntem Wirkungsquerschnitt [36,37] mit Hilfe der Aktivierungsgleichung berechnen.

$$(13) \quad A = \Phi \cdot \sigma \cdot N_K \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t}) .$$

A = Aktivität, Bq

σ = Wirkungsquerschnitt

Φ = Deuteronenflußdichte

N_K = Anzahl der Ausgangskerne (hier ^{12}C)

t = Bestrahlungszeit

$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$ ($T_{1/2}$ = Halbwertszeit)

Daraus ergab sich für eine Strahlstromstärke von 1 μA und einer Bestrahlungsdauer von 1 min eine theoretische Aktivität von $2,5 \cdot 10^8$ Bq ($6,8 \cdot 10^{-3}$ Ci). Die experimentell bestimmte ^{13}N -Aktivität betrug im Durchschnitt $3,5 \cdot 10^7$ Bq ($9,5 \cdot 10^{-4}$ Ci). Dies entspricht einem Anteil von 14,1 % der theoretischen Aktivität. Durch die Vielzahl der Fehlermöglichkeiten z.B. durch die Aufweitung und Streuung des Strahls an der Oberfläche des Degraders und der Ti-Folie sowie durch Fehler aufgrund von Adsorption im Target ist dieser geringe Wert zu erklären. Das Ergebnis steht in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten [12].

3.5 Abschätzung der Probentemperatur

Eine wichtige Voraussetzung für die erfolgreiche Bestrahlung der Probe ist eine möglichst genaue Kenntnis der Probentemperatur. Ein direktes Messen der Probentemperatur ist während der Bestrahlung nicht möglich, da der Meßfühler unmittelbar der Deuteronenstrahlung ausgesetzt wäre, was zu Fehlmessungen oder zur Zerstörung der Meßsonde führen würde. Es ist somit notwendig, eine Abschätzung des auftretenden Temperaturgradienten in der bestrahlten Probe anhand der Wärmeleitfähigkeitsdaten und unter Berücksichtigung der Wärmeübergangskoeffizienten der Targetkomponenten vorzunehmen. Die in Tabelle 7 aufgeführten Ergebnisse wurden mit Hilfe der Gleichung (14) [38] berechnet, wobei die größte denkbare Energieabsorption zugrunde gelegt wurde.

Tabelle 7: Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten der Targetmaterialien und Abschätzung des Temperaturanstiegs in der Probe

Substanz	Temperatur der Targetrückwand (K) bei $\alpha =$			Wärmeleitfähigkeitskoeffizient λ (J K ⁻¹ cm ⁻¹ s ⁻¹)	ΔT (K) bei $\alpha =$		
	1,0	0,5	0,2		1,0	0,5	0,2
CH ₄	79,5	82,0	89,5	0,4597*	2,5	5,0	12,5
Fe	77,3	77,6	78,5	1,68	0,3	0,6	1,5

α : Wärmeübergangskoeffizient in (J K⁻¹ cm⁻² s⁻¹)

*: Da keine Werte für die Wärmeleitfähigkeit von CH₄ verfügbar waren, wurde die Wärmeleitfähigkeit von CH₃Cl für die Abschätzung zugrunde gelegt.

$$(14) \quad - \frac{dQ}{dt} = \lambda \cdot A \cdot \frac{dT}{dL}$$

Q : abgeleitete Wärmemenge

t : Zeit

λ : Wärmeleitfähigkeitskoeffizient

A : Probenfläche

T : absolute Temperatur

L : Probendicke

In erster Näherung kann angenommen werden, daß die durch die Deuteronen in die Probe eingebrachte Energie in Wärme umgewandelt

wird. Die geringen Abmessungen der Probe sowie die guten Wärmeleitwerte des Targetmaterials und die tiefe Temperatur des umgebenden Kühlmediums lassen bei einer berechneten maximalen Leistungsdichte von $17,6 \text{ W cm}^{-2}$, entsprechend einem Wärmeeintrag von $31,2 \text{ J s}^{-1}$ bezogen auf das gesamte Target, keine Erwärmung der Probe über den Schmelzpunkt erwarten. Die Ergebnisse der Abschätzung wurden im Experiment bestätigt.

3.6 Probenaufarbeitung

3.6.1 Vorversuche

Die Aufarbeitung der Probe erfolgte auf naßchemischen Wege. Dies war notwendig, da es trotz zahlreicher Vorversuche wegen starker Adsorption auf die Targetwände nicht gelang, die aktiven Probenbestandteile in genügend kurzer Zeit und in ausreichender Menge in der Gasphase aus dem Target auszutreiben. Durch Spülen des Targets bei ca. 250°C mit Helium (50 ml min^{-1}) dem 1 % Ammoniak als Träger zugesetzt wurde, konnte in einem Zeitraum von 10 Minuten nur 7 - 10 % der Gesamtaktivität aus dem Target herausgetrieben werden. Um eine genügend große Aktivität zu erhalten, wurde das Target mit einer 5 %igen HCl-Lösung, in der pro 6 ml je $2,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ der zu erwartenden Produkte als Träger gelöst waren, ausgespült. Tabelle 8 gibt die Zusammensetzung der Targetspüllösung wieder.

Tabelle 8: Zusammensetzung der Targetspüllösung

Träger	Masse Träger pro 6 ml Lösung (in g)
$\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
$\text{CH}_3 \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
$(\text{CH}_3)_2 \text{NH} \cdot \text{HCl}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
$(\text{CH}_3)_3 \text{N} \cdot \text{HCl}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_2 \text{H}_5 \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
$\text{CH}_3 \text{CN} \cdot \text{HCl}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$
KCN^*	$2,6 \cdot 10^{-5}$

*: wurde in fester Form zugesetzt

Anhand von Ausspülversuchen konnte das benötigte Spülvolumen ermittelt werden. Da zur möglichst vollständigen Überführung der Aktivität aus der flüssigen Phase mit einem möglichst kleinen Flüssigkeitsvolumen gearbeitet werden sollte, wurde auf die ca. 4 % Restaktivität im Target verzichtet und das Spüllösungsvolumen auf 6 ml eingeschränkt. Abb. 7 zeigt die Verteilung der Aktivität in Abhängigkeit vom Spülvolumen.

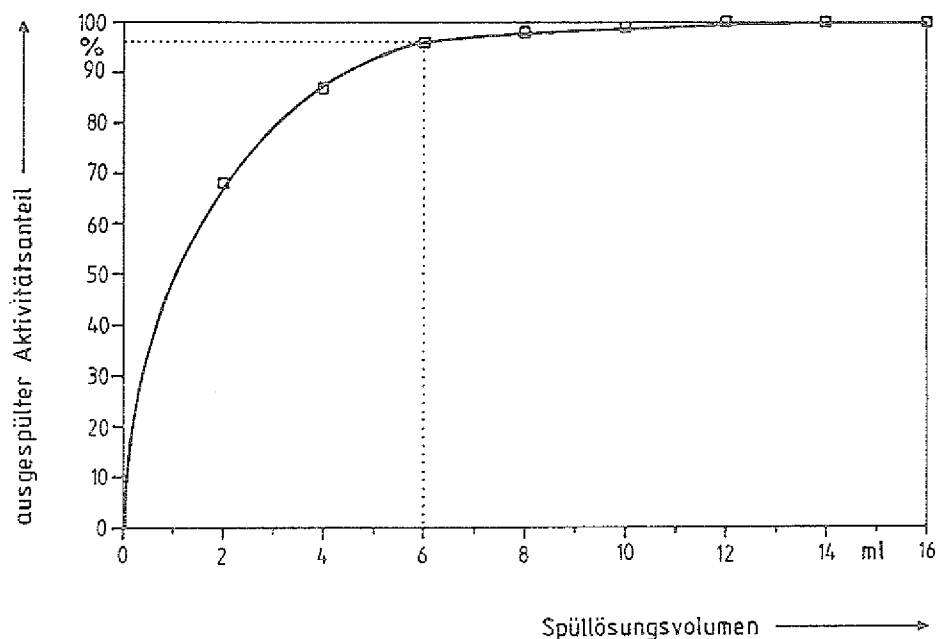


Abb. 7: Abhängigkeit der ausgespülten Aktivität vom Spülvolumen

3.6.2. Aufarbeitungsapparatur

Die Aufarbeitungsapparatur wurde in einem Aktivabzug hinter einer Bleiabschirmung aufgebaut (vgl. Abb. 8). Ein T-Stück wurde an einem Schenkel mit einer Injektionskanüle versehen, die es ermöglichte, mittels einer Spritze die Spüllösung durch das Target zu treiben. Um das Target mit Helium spülen zu können, war der zweite Schenkel des T-Stückes über ein Dosierventil (Miconn^(R)) mit einer Heliumflasche verbunden. Der Auslaß des T-Stückes war über einen Teflonschlauch (Innendurchmesser 0,7 mm) mit dem Target verbunden. Das Target selber konnte drehbar aufgehängt werden, um es in die für die Spülung günstigste Lage zu bringen. Hinter das Target wurde ein Auffanggefäß für die

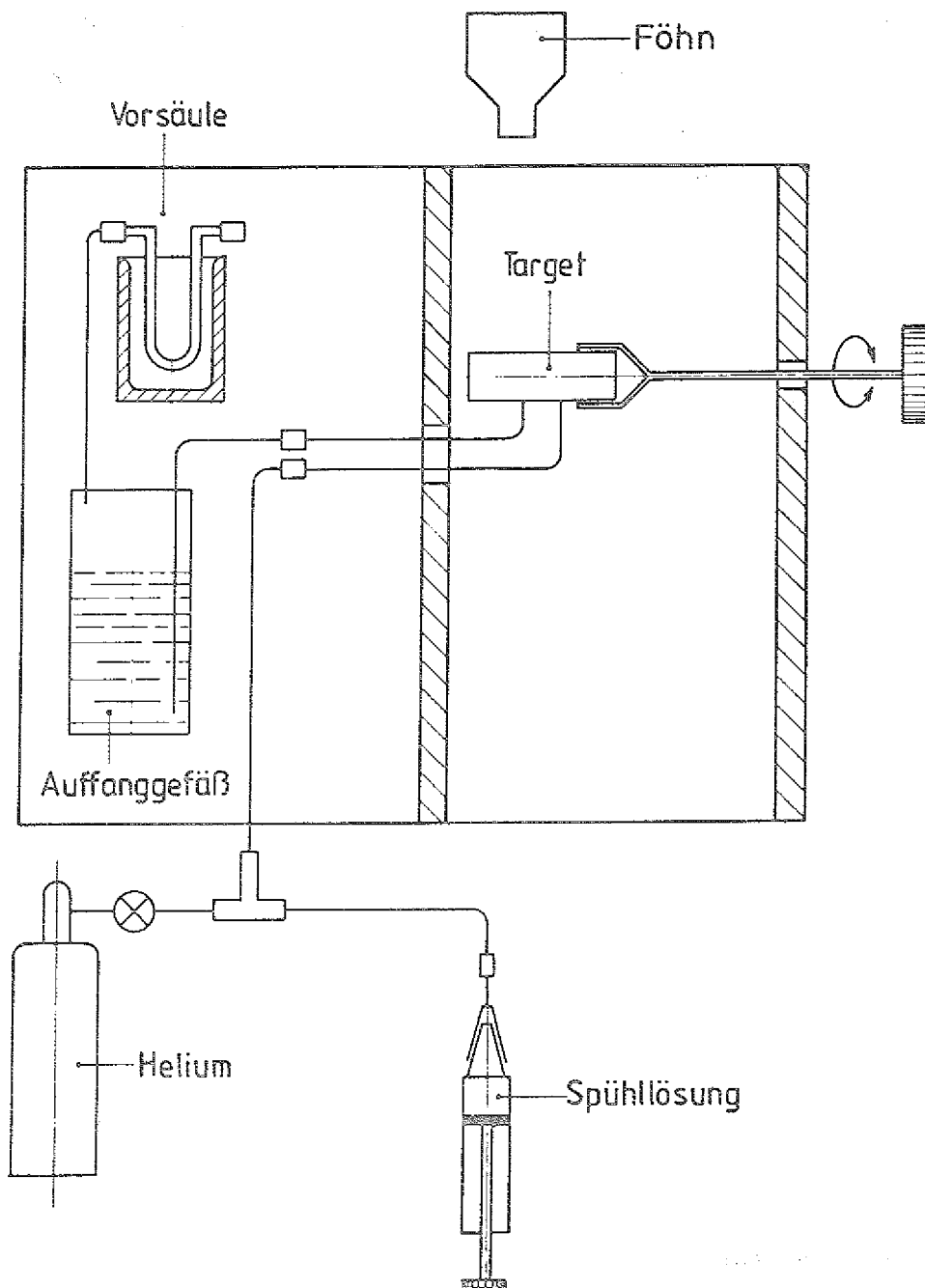


Abb. 8: Schema der Aufarbeitungsapparatur

Spüllösung geschaltet, welches auf der Auslaßseite über einen Teflonschlauch mit der GC-Vorsäule verbunden war. Die Vorsäule wurde mit einer Aceton-Trockeneismischung auf ca. -70°C gekühlt. Alle Verbindungen zum Target und zur Vorsäule wurden über 1/16" Swagelok-Verschraubungen hergestellt. Das Auffanggefäß entsprach in seiner Funktionsweise einer Waschflasche. Es bestand aus einem zylindrischem Glasgefäß mit einem Innendurchmesser von 18 mm und einem Volumen von 10 ml. Es war durch einen mit einem Septum

versehenem Schraubverschluß, durch welchen die Teflonschläuche geführt wurden, verschließbar (vgl. Abb. 9).

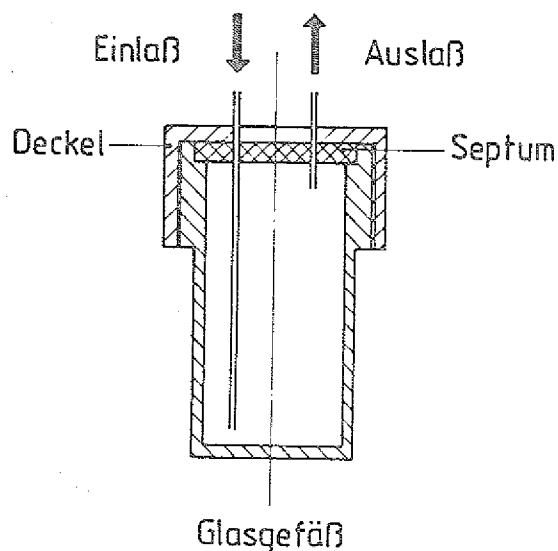


Abb. 9: Gefäß zum Auffangen der Targetspüllösung

3.8.3 Aufarbeitung der bestrahlten Probe

Das Target mit der bestrahlten Probe wurde in einem mit Blei abgeschirmten Dewar-Gefäß unter flüssigem Stickstoff zur Aufarbeitung in das Labor transportiert. Hier wurde es in einem Aktivabzug befestigt und über Teflonschläuche mit der Aufarbeitungsapparatur verbunden. Mit Hilfe eines Föhns wurde das Target aufgetaut und das entweichende Gas durch eine 10 cm lange mit Chromosorb 103 gepackte GC-Vorsäule geleitet, welche (auf -70°C gekühlt) die aktiven Probenbestandteile adsorbierte. Die im Target verbliebene Restaktivität wurde mit insgesamt 6 ml Targetspüllösung (vgl. Tab. 9) portionsweise ausgewaschen, wobei das Target mit einem Föhn auf ca. 80°C erwärmt wurde. Die Spüllösung wurde in einem hinter das Target geschalteten Auffanggefäß gesammelt. Zur Freisetzung der in der Lösung als Hydrochloride vorliegenden Amine und des Ammoniaks wurde die Lösung durch Kaliumhydroxid (je 4 g) auf einen pH-Wert von 14 eingestellt. Durch die Hydratations- und Neutralisationswärme stellte sich in der Spüllösung eine Temperatur von ca. $80 - 90^{\circ}\text{C}$ ein, die

während der weiteren Aufarbeitung durch Heizen mit einem Föhn aufrechterhalten wurde. Mittels eines Heliumstromes von $\dot{V} = 60 \text{ ml min}^{-1}$ wurde das Target 5 Minuten lang ausgeblasen. Vom Target aus wurde der Heliumstrom durch die Spüllösung im Auffanggefäß geleitet, um auf diese Weise die flüchtigen, aktiven Verbindungen auf die hinter das Auffanggefäß geschaltete Vorsäule zu spülen. Die Aktivität auf der Säule und die verbliebene Restaktivität in der Spüllösung wurden getrennt in einem Curiemeter gemessen und durch Summation die Gesamtaktivität bestimmt. Auf diese Weise konnten 30 - 58 % der in der Spüllösung vorhandenen Aktivität auf die Vorsäule gebracht werden. Bei dieser naßchemischen Aufarbeitungsmethode ist zu berücksichtigen, daß eventuell gebildete schwerer flüchtige Verbindungen bevorzugt in der Spüllösung zurückbleiben und sich dadurch einer genauen Bestimmung entziehen können. Zur Bestimmung von eventuell gebildetem HC^{13}N wurde die oben beschriebene Aufarbeitung modifiziert, wobei die Targetspüllösung im Gegensatz zur Aminbestimmung nicht durch KOH alkalisiert, sondern im sauren pH-Bereich ($\text{pH} = 1$) belassen wurde. Unter diesen Bedingungen lagen die Amine als Hydrochloride in der Lösung vor, so daß lediglich HCN und Acetonitril als flüchtige Komponenten durch den Heliumstrom auf die GC-Vorsäule überführbar waren. Als Träger wurden $2,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol KCN}$ ($\hat{=} 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ g}$) im Auffanggefäß vorgelegt. Die Dosierung des festen KCN erfolgte durch "Verdünnen" von 16 mg KCN mit 1 g KCl. Von dieser Mischung wurde 1 mg in dem Auffanggefäß für die Spüllösung vorgelegt. Um eine Aussage darüber zu machen, inwieweit das Produktspektrum der heißen Reaktionen von Radiolyseeinflüssen verfälscht wurde, war es nötig, die radiolytischen Veränderungen in den Methanproben zu ermitteln. Zu diesem Zweck wurden zwei Methanproben unter den in Abschn. 3.3.3 aufgeführten Bedingungen bestrahlt. Die bestrahlten Proben wurden aufgetaut und das entweichende Gas getrennt in zwei vorher evakuierten Glaskolben mit Septum aufgefangen. Der Druck in den Glaskolben wurde mit Helium auf Atmosphärendruck eingestellt. Mit einer Gasspritze konnten durch das Septum aliquote Gasmengen entnommen und gaschromatographisch analysiert werden.

3.7 Messung der Störaktivität

Zur Bestimmung einer eventuellen Störaktivität wurde die Restaktivität der Targetspüllösung in einem Autogammazähler (Packard Instruments), dessen Diskriminator auf die 511-keV-Linie der Positronenvernichtungsstrahlung des ^{13}N eingestellt war, gemessen. Mit den so ermittelten Werten wurde die Abklingkurve des ^{13}N aufgenommen, die in Abb. 10 wiedergegeben ist. Es stellte sich heraus, daß praktisch keine Störaktivität vorlag. Auch auf der GC-Vorsäule konnte nur die reine ^{13}N -Aktivität nachgewiesen werden. Eine eventuelle Störaktivität hätte sich durch die Kernreaktion $^{12}\text{C}(\text{d},\text{p}2\text{n})^{11}\text{C}$ mit ^{11}C ($T_{1/2} = 20,3 \text{ min}$) ergeben können. Es zeigte sich allerdings, daß durch diese Reaktion, wohl aufgrund ihres hohen Schwellenwertes [39], keine meßbaren Mengen des Störnuklids ^{11}C gebildet wurden.

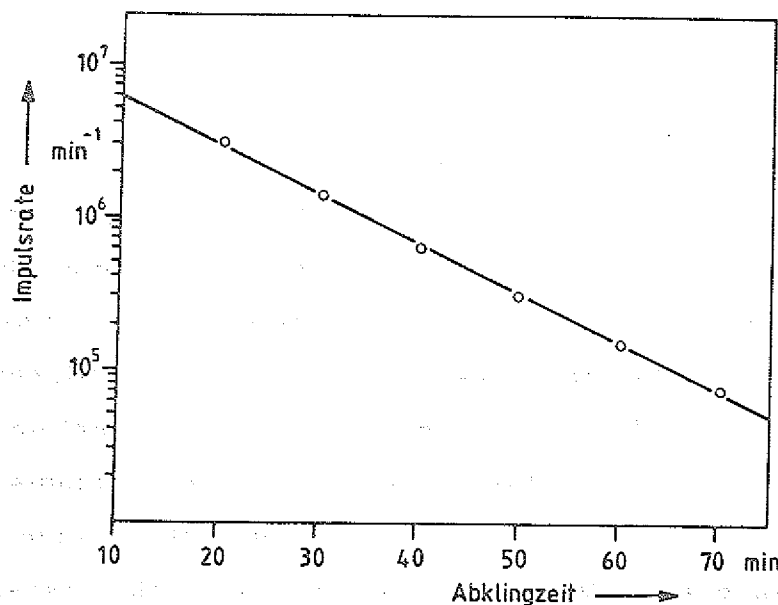


Abb. 10: Abklingkurve des ^{13}N

4. CHROMATOGRAPHISCHE ANALYSE DER ^{13}N -MARKIERTEN VERBINDUNGEN UND DER RADIOLYSEPRODUKTE

4.1 Allgemeine Grundlagen der Radiochromatographie

Da die Produkte heißer Reaktionen meist nur in praktisch gewichtslosen Mengen auftreten ($10^6 - 10^9$ Moleküle je Probe), sind sie weder mit den klassischen analytischen Methoden noch auf direktem Wege mit spektroskopischen Verfahren nachweisbar. Zur Trennung solcher trägerfreien Produkte eignen sich andere physikalische Verfahren wie etwa Gas-, Papier-, Säulen- und Dünnschichtchromatographie sowie die Elektrophorese, die in Verbindung mit geeigneten Detektoren eine Identifizierung der getrennten Komponenten ermöglichen. Bei der Radiogaschromatographie setzt man der zu untersuchenden Probe die zu erwartenden Produkte in inaktiver Form als Träger zu. Die trägerhaltige Probe wird nun durch normale GC-Trennung aufgetrennt. Es schließt sich eine Aktivitätsmessung der das Trennsystem verlassenden Gase an, wobei alle Detektoren zur Radioaktivitätsmessung strömender Gase zur Anwendung kommen können. Genannt seien innere Durchflußzähler wie etwa Ionisationskammern oder Proportionalzählrohre für weiche β^- -Strahler, oder für γ -Strahler Geiger-Müller-Zählrohre bzw. Szintillationszähler in 2π - oder 4π -Geometrie. Die chromatographisch getrennten Fraktionen erreichen zunächst den Strahlendetektor, um 4 - 8 Sekunden später einem konventionellen Detektor (z.B. Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) oder Flammenionisationsdetektor (FID)) zugeführt zu werden. Dies ermöglicht eine nahezu synchrone Messung des "Massensignals" und des Aktivitätssignals der eigentlichen Produktkomponenten der heißen Reaktionen. Bei diesem Verfahren können beide Signale etwa mit Hilfe eines Zweikanal-Kompensationsschreibers zeitbezogen registriert werden. Bei Proben mit großer Strahlenbelastung (hohe Dosen) können vom WLD (besser noch von einem FID) eventuelle Spuren von Radiolyseprodukten registriert werden. Es kann aber auch, wie in dieser Arbeit aus technischen Gründen praktiziert, ohne gleichzeitige Aufnahme des Massensignals gearbeitet werden. Die Peaks der so

erhaltenen Radiochromatogramme werden hierbei mit Hilfe von Eichchromatogrammen nachträglich zugeordnet. Dieses Verfahren findet vor allem bei der Auftrennung ungeträgerter Proben Anwendung. Erscheinen ein Massen- und ein Aktivitätspeak gleichzeitig im Chromatogramm, so handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um die gleiche Substanz. Im Zweifelsfall kann die Trennung auf einer Säule mit geänderten Trenneigenschaften wiederholt werden. Treten die betrachteten Peaks noch immer gemeinsam auf, handelt es sich mit großer Sicherheit um die gleiche Substanz. Statt mit einer anderen Trennsäule kann die Trennung auch nach einer Derivatisierung der eingesetzten Substanzen wiederholt werden. Über die Retentionsdaten der zugesetzten Träger geben Vorversuche Auskunft. Die Radiochromatographie ist vor allem für die mit kurzlebigen Isotopen markierten Verbindungen geeignet, da die Trennungen in genügend kurzer Zeit möglich sind.

4.2 Benutzte Geräte und Materialien

Als Testsubstanzen zur Entwicklung des GC-Trennsystems dienten Ammoniak (NH_3), Monomethylamin (MMA), Dimethylamin (DMA), Trimethylamin (TMA), Monoethylamin (MEA) sowie Acetonitril (ACN) und Cyanwasserstoff (HCN). Aufgrund früherer Arbeiten war mit dem Auftreten dieser Verbindungen zu rechnen [10,18]. Für die Bestimmung der Radiolyseprodukte wurden als Eichsubstanzen Ethan (3.5), Ethen (3.5), Acetylen (2.5), Propan (3.5) und Butan (2.5) eingesetzt. Alle Gase wurden von der Firma Messer-Griesheim bezogen. Die Amine und das Ammoniak wurden durch Umsetzung mit KOH aus ihren Hydrochloriden freigesetzt. Zu diesem Zweck wurden 1 bis 2 Gramm der Hydrochloride zusammen mit einigen KOH-Plättchen in einen Glaskolben von 10 ml Volumen gegeben. Der Kolben konnte über einen Young-Hahn an eine Vakuumpumpe angeschlossen werden. Nach dem Evakuieren wurden mittels einer Spritze durch ein Septum ca. 0,5 ml Wasser in den Kolben gebracht und so die Freisetzung der Amine eingeleitet. Die Reaktion wurde durch Erwärmen des Glaskolbens mit einem Föhn beschleunigt. Durch das Septum konnte nun mit Hilfe einer Gasspritze die gewünschte

Probenmenge entnommen und auf den Gaschromatographen aufgegeben werden. HCN wurde durch Umsetzung von KCN mit H_3PO_4 dargestellt und zur Lagerung unter flüssigem Stickstoff aufbewahrt, da ansonsten eine sehr schnelle Polymerisation einsetzte. Das verwendete ACN hatte Suprapura-Qualität und stammte ebenso wie KCN, KOH und H_3PO_4 von der Firma Merck. Die Hydrochloride wurden von der Firma Fluka bezogen. Bei allen Proben handelte es sich um p.a.

Substanzen, die unverändert eingesetzt wurden. Die gaschromatographische Trennung erfolgte auf einem Gaschromatographen der Firma Shimadzu (Typ GC-9A), der mit einem Satellitenofen, einem WLD sowie einem FID als Detektoren ausgerüstet war. Für die Vorversuche diente ein Gaschromatograph L350 der Firma Siemens, ebenfalls mit einem WLD ausgerüstet. Beide Geräte verfügten über stufenlos heiz- und kühlbare Öfen, so daß eine temperaturprogrammierte Trennung möglich war. Als Trägergas wurde Helium (5.6) der Firma Messer Griesheim eingesetzt. Zur Ofenkühlung diente CO_2 . Als Trennsäulen wurden 4 m lange Glassäulen mit einem Innendurchmesser von 3 mm verwendet, die durch Spülen mit Dimethyldichlorsilan silyliert wurden, um Adsorptionen an den Innenwänden weitgehend zu vermeiden. Als Vorsäule zur Probenaufgabe diente ein 10 cm langes U-Rohr, das mit Chromosorb 103 als Adsorbens gefüllt war. Die Packungsmaterialien für die Trennsäulen waren Chromosorb 103, 60 - 80 mesh (bezogen von der Firma Chromopak) und Volaspher Al, 100 - 120 mesh (Merck) belegt mit 15 % Triton X100 (Merck). Die Belegung des Volaspher Al erfolgte durch Aufschlämmen des Packungsmaterials in einer entsprechenden Menge Triton X100, welches in Aceton gelöst war. Das Lösungsmittel wurde in einem Rotationsverdampfer abdestilliert. Für die Auftrennung der Radiolyseprodukte wurde Porapak N, 80 - 100 mesh von Chromopak eingesetzt. Die Säulen werden im weiteren mit Chromosorb-, Volaspher- und Porapaksäule bezeichnet. Bei Chromosorb 103 handelt es sich um ein poröses, mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol. Volaspher Al ist ein vollsynthetisches Trägermaterial auf Siliciumdioxidbasis ohne Oberflächenbehandlung. Bei der stationären Phase Triton X100 handelt es sich um den Polyether Octylphenylpolyethylenglykoether Porapak N besteht aus porösen Polymerkugeln aus mit Divinylbenzol vernetztem

Polystyrol [40-48]. Chromosorb 103 wurde im Rahmen der Versuche sowohl in unbehandelter Form als auch belegt mit 4 % KOH eingesetzt. Die Belegung erfolgte durch AufschlÄmmen des Packungsmaterials in einer wÄßrigen KOH-Lösung mit entsprechendem Volumen. Mit Hilfe eines Rotationsverdampfers wurde das Wasser abdestilliert. Zur Kontrolle des Belegungsgrades wurde das getrocknete Packungsmaterial zurückgewogen. Bei der Auswahl der Säulenmaterialien war auch zu beachten, daß das durch die Probenaufarbeitung in der Probe enthaltene Wasser die chromatographische Trennung nicht stören durfte. Zur Verminderung von Adsorptionen in den Kapillaren des Gaschromatographen wurden diese mit DC 200 (Chromopack), einem reinen Methylsilicon nicht näher bekannter Zusammensetzung, beschichtet. Die mit Tetrachlormethan entfetteten Kapillaren wurden zu diesem Zweck mit einer 10 %igen DC 200-Lösung mit Toluol als Lösungsmittel gespült und getrocknet. Zur Steuerung des Trägergasstromes wurden zwei Sechshehähne (Firma Valcon) eingesetzt. Zur Aktivitätsmessung wurde ein Bohrloch-Szintillationszähler mit NaJ(Tl)-Kristall der Firma Ortec (vgl. Tab. 9) in Verbindung mit einem Messplatz der Firma Berthold verwendet. Um eine genügend hohe Zählausbeute zu erreichen, wurde das zu messende Gas durch eine Teflonkapillare, die zu einer Schleife gewickelt im Bohrloch des Szintillationszählers angebracht war, geleitet. Zur Aufzeichnung der Chromatogramme und zur Datenerfassung diente ein Zweikanal-Kompensationsschreiber der Firma Kipp & Zonen sowie Computer der Firmen IBM und Apple. Als Interface zwischen Computer und Messgerät diente eine RS 232-Schnittstelle. Das Programm zur Datenerfassung wurde selbst geschrieben, die Datenauswertung erfolgte mit einer Vielkanal-Software der Firma Ortec. Später wurde zur Datenerfassung und -auswertung das Programm Ramona der Firma Raytest eingesetzt.

Tabelle 9: Technische Daten des verwendeten Szintillations-
detektors

Bohrlochszintillationszähler NaJ(Tl) von der Firma Ortec
Maße (Kristall) : 2 x 2", Bohrlochdurchmesser: 2,5 cm, Tiefe: 4 cm
Teflonschleife : Länge: 3 m, Innendurchmesser: 0,7 mm
Durchflußzeit : 6,6 s

4.3 Die gaschromatographischen Trennprobleme bei den untersuchten Systemen

Aus den Chromatogrammen sowie den Retentionsdaten der mit KOH belegten Chromosorb 103-Säule ist zu ersehen, daß eine Trennung von NH_3 und MMA sowie die ausreichende Trennung von DMA, TMA und MEA mit dieser Säule nicht möglich ist (vgl. die Tab. 10 und 11). Die unbelegte Chromosorbsäule weist wesentlich bessere Trenneigenschaften besonders bei NH_3 und MMA auf. Die Trennung von DMA, MEA und TMA erfolgt allerdings auch hier nur mit ungenügender Auflösung. Auf der Volasphersäule war eine ausreichende Trennung des DMA-MEA-TMA-Gemisches möglich, allerdings überlagerten sich auf dieser Säule DMA mit NH_3 und TMA mit MMA. In den Tab. 11 - 14 sind die Retentionsdaten der verwendeten Säulen aufgeführt. Um den störenden Einfluß von NH_3 und MMA auf der Volasphersäule auszuschalten war es notwendig, die Probenkomponenten NH_3 und MMA vor der Probenaufgabe auf die Volasphersäule abzutrennen. Zu diesem Zweck wurde der Volasphersäule eine Chromosorbsäule vorgeschaltet, da NH_3 und MMA auf dieser Säule die kürzesten Retentionszeiten aufweisen und sowohl untereinander als auch von den restlichen Probenkomponenten (Rest = DMA, TMA, MEA und ACN) mit genügend hoher Auflösung abgetrennt werden konnten (vgl. Abb. 11). Neben der Bestimmung der Amine und des Ammoniaks mußte in einem gesonderten Versuch HCN nachgewiesen werden. Die HCN-Bestimmung wurde mit Hilfe der Chromosorbsäule durchgeführt. Zur Abschätzung des Radiolyseeinflusses auf das Produktspektrum war es notwendig, neben den radioaktiven stickstoffhaltigen Verbindungen auch die durch Radiolyse gebildeten Verbindungen (Kohlenwasserstoffe) zu bestimmen. In Tab. 12 sind die Trennparameter für die einzelnen Säulen angegeben. Neben den eigentlichen Trennproblemen traten materialbedingte Schwierigkeiten auf. So war es zunächst aufgrund starker Adsorption in den Stahlkapillaren des Gaschromatographen und in der Metallschleife nicht möglich, auswertbare Radiochromatogramme aufzunehmen. Erst durch Verwendung einer Teflonschleife und durch Beschichtung der Stahlkapillaren mit DC 200 ließen sich diese Störungen beheben. Des weiteren erwies sich die Zugabe der Träger

als problematisch, da bei zu geringem Trägerzusatz die aktiven Moleküle im Zählrohr und im Kapillarsystem des Gaschromatographen so stark adsorbiert wurden, daß keine auswertbaren Chromatogramme aufgenommen werden konnten. War der Trägerzusatz zu groß, konnten die Säulen überladen werden, was die Auswertung der Chromatogramme erschwerte oder unmöglich machte. Die Alterung der GC-Säulen stellte ebenfalls ein Problem dar, da sie eine Verschiebung der Retentionszeiten und eine verminderte Trennleistung mit sich brachte.

Tabelle 10: Retentionsdaten für Chromosorb 103 + 4 % KOH

Substanz	Nettoretentionszeit t_s min	Kapazitätsverhältnis $k' = \frac{t_s}{t_m^*}$
NH ₃	1,8	1,8
CH ₃ NH ₂	1,9	1,9
(CH ₃) ₂ NH	4,3	4,3
C ₂ H ₅ NH ₂	4,5	4,5
(CH ₃) ₃ N	4,8	4,8
CH ₃ CN	9,8	9,8
HCN	-	-

* : t_m = Retentionszeit des Dosierpeaks (Totzeit)

Tabelle 11: Retentionsdaten für Chromosorb 103 unbelegt

Substanz	Nettoretentionszeit t_s min	Kapazitätsverhältnis $k' = \frac{t_s}{t_m}$
NH ₃	1,8	1,8
CH ₃ NH ₂	3,2	3,2
(CH ₃) ₂ NH	4,4	4,4
C ₂ H ₅ NH ₂	5,1	5,1
(CH ₃) ₃ N	5,3	5,3
CH ₃ CN	9,8	9,8
HCN	10,5	10,5

Tabelle 12: Retentionsdaten für Volaspher Al + 15 % Triton X100

Substanz	Nettoretentionszeit t_s min	Kapazitätsverhältnis $k' = \frac{t_s}{t_m}$
NH ₃	1,2	0,9
CH ₃ NH ₂	1,3	1,0
(CH ₃) ₂ NH	2,1	1,6
C ₂ H ₅ NH ₂	2,2	1,7
(CH ₃) ₃ N	4,4	3,3
CH ₃ CN	7,2	5,4
HCN	-	-

Tabelle 13: Retentionsdaten für Porapak N

Substanz	Nettoretentionszeit t_s min	Kapazitätsverhältnis $k' = \frac{t_s}{t_m}$
CH ₄	1,2	4,8
C ₂ H ₄	5,5	22,0
C ₂ H ₆	6,3	25,2
C ₂ H ₂	8,3	33,2
C ₃ H ₈	12,8	51,2
C ₄ H ₁₀	18,6	74,4

4.4 Beschreibung der GC-Trennung

Das zur Analyse der bestrahlten Proben eingesetzte GC-Trennsystem bestand aus dem Gaschromatographen GC-A9 der Firma Shimadzu mit zwei getrennt temperaturprogrammierbaren Öfen. Im ersten Ofen befand sich die Vorsäule zur Probenaufgabe sowie die über einen Sechsweghahn mit der Vorsäule verbundene Chromosorbsäule. Im zweiten Ofen war eine Volasphersäule montiert, die über einen zweiten Sechsweghahn zum einen mit dem Detektoreingang (Zählrohr), zum anderen mit der Chromosorbsäule in Ofen 1 verbunden war (vgl. Abb. 11 und 12). Zur Probenaufgabe wurde zunächst die auf -70° C gekühlte Vorsäule mit der auf ihr akkumulierten Probe

in den ersten Ofen des Gaschromatographen eingebaut. Nach Erreichen einer Ofentemperatur von 140°C (nach ca. 1 min) wurde die Vorsäule mit Hilfe des Sechsweghahnes in den Trägergasstrom eingeschaltet und so die Probe auf die Chromosorbsäule überführt.

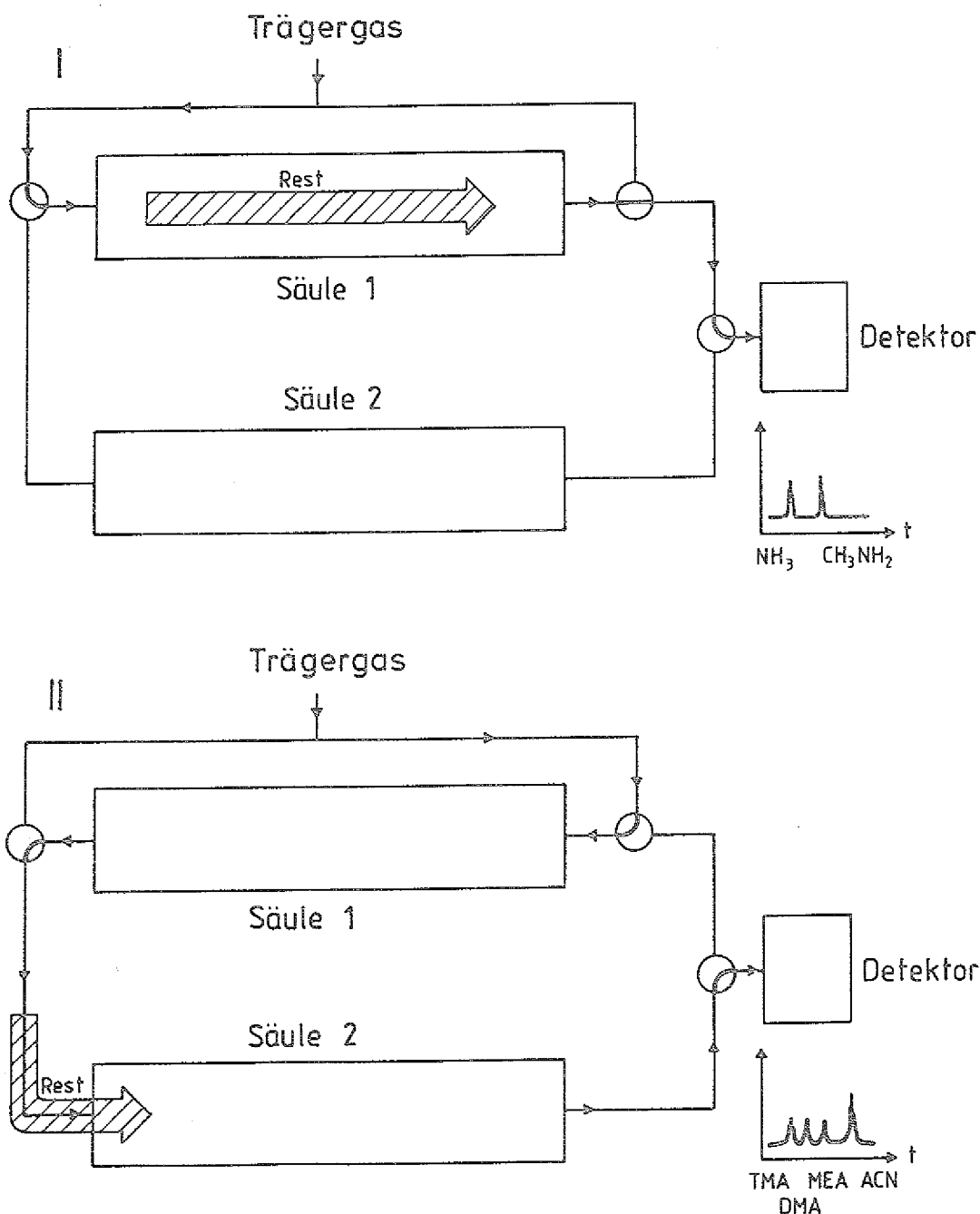


Abb. 11: Schematische Darstellung des Trennsystems

Rest = DMA, TMA, MEA, ACN

Säule 1 = Chromosorb 103, Säule 2 = Volaspher Al

Die Chromosorbsäule in Ofen 1 war über eine Stahlkapillare mit dem Sechsweghahn in Ofen 2 verbunden. Durch diesen zweiten Sechsweghahn war es möglich, die Volasphersäule zu Beginn der

Trennung aus dem Trägergasstrom auszukoppeln und das die Chromosorbsäule verlassende Gas und die darin enthaltenen Probenkomponenten entweder direkt auf den Detektor zu geben (vgl. Abb. 12, Schaltung 1) oder später zu einer weiteren Auftrennung erst über die Volasphersäule zu leiten. Diese Schaltung ermöglichte eine Abtrennung und Detektion von NH_3 und MMA, ohne diese über die Volasphersäule führen zu müssen (vgl. Abb. 11 (I)). Nach 3,5 Minuten war die MMA-Fraktion abgetrennt, und es erfolgte eine Umschaltung der beiden Sechsweggehähne (vgl. Abb. 12 Schaltung 2). Durch diese Umschaltung wurde im Ofen 2 die Volasphersäule in den Trägergasstrom geschaltet und im Ofen 1 zum einen die Vorsäule aus dem Trägergasstrom herausgenommen und zum anderen in der Chromosorbsäule eine Umkehr der Flowrichtung (Backspacing*) bewirkt. Das Backspacing war notwendig, um den teilweise aufgetrennten Probenrest (Rest = DMA, TMA, MEA und ACN) am Eingang der Chromosorbsäule (in diesem Schaltzustand Säulenausgang) zusammenzuführen und von dort als ein Summenpeak (Peak ist hier als Konzentrationszone der Probenkomponenten in der Säule zu verstehen) zur weiteren Auftrennung auf die Volasphersäule zu geben. Diese Säule wurde nun 14 Minuten lang bei 70°C gefahren. Während dieser Zeit verließen die Fraktionen TMA, DMA und MEA das Trennsystem. Um die Retentionszeit des noch auf der Säule befindlichen ACN zu verkürzen und der Peakverbreiterung entgegenzuwirken, wurde die Säule mit einer Aufheizrate von $40^\circ \text{C min}^{-1}$ auf 160°C aufgeheizt. Die Chromosorbsäule wurde isotherm bei 140°C gefahren. Die Retentionsdaten sind in Tabelle 15 dargestellt. Zum Nachweis von HCN wurden von den Aminbestimmungen unabhängige Versuche auf der unbelegten Chromosorbsäule durchgeführt (vgl. Abschn. 3.6.3)

*: Ohne Backspacing wären die Probenkomponenten in der Reihenfolge DMA, MEA, TMA auf die Volasphersäule aufgegeben worden. Da diese Säule die genannten Substanzen aber in der Reihenfolge TMA, DMA, MEA auftrennt, hätte während des Trennvorganges der TMA-Peak den DMA- und den MEA-Peak "überlaufen" müssen, was zu einer Überlagerung der Peaks in der Säule führt. Erst ab dem Zeitpunkt der Peaküberlagerung findet eine effektive Auftrennung der Probenkomponenten statt. Die Auswirkung dieses Effektes kommt einer Verkürzung der Trennsäule gleich, und die Trennleistung wird unzureichend.

Tabelle 15: Retentionsdaten des GC-Trennsystems

Substanz	Nettoretentionszeit t_s min	Kapazitätsverhältnis $k' = \frac{t_s}{t_m}$
NH_3	1,8	1,8
CH_3NH_2	3,2	3,2
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	10,7	10,7
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	12,0	12,0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	13,0	13,0
CH_3CN	18,5	18,5

Die Trennparameter entsprachen hierbei denen der Aminbestimmung. Zur Abtrennung der Radiolyseprodukte wurde ebenfalls der GC-9A der Firma Shimadzu eingesetzt. 10 μl des aufgetauten, bestrahlten Targets wurden auf eine Porapakssäule gegeben und aufgetrennt. Um eine Aussage darüber machen zu können, in welchem Maße die gefundenen Substanzen durch Radiolyseeinfluß entstanden sind, wurde unter gleichen Bedingungen ein Chromatogramm des als Targetmaterial eingesetzten Methans aufgenommen. Durch Subtraktion beider Chromatogramme wurde der durch Radiolyse gebildete Anteil der aufgefundenen Substanzen bestimmt (vgl. Abb. 13).

Es stellte sich heraus, daß lediglich C_2H_6 und C_3H_8 als Radiolyseprodukte auftraten. Als Detektor diente ein FID; die Datenerfassung und Auswertung erfolgte mit Hilfe eines Computers der Firma Apple (Europlus) und einer Dreikanalsoftware der Firma Raytest. Als Schnittstelle zwischen Computer und FID diente ein selbstgebauter Analog-Digital-Converter (ADC), der wahlweise mit den Eingangsspannungen 1 mV oder 1 V betrieben werden konnte und am Ausgang ein Frequenzsignal von 0 - 100 kHz lieferte. Die quantitative Auswertung der Peakflächen war nach Aufnahme eines Eichchromatogramms mit dem verwendeten FID möglich. Die Eichung erfolgte durch Aufgabe bekannter Mengen (2 μl) der in der bestrahlten Probe gefundenen Substanzen. Es wurden jeweils mindestens fünf Messungen durchgeführt und die Peakfläche als Mittelwert aus diesen Meßwerten gebildet.

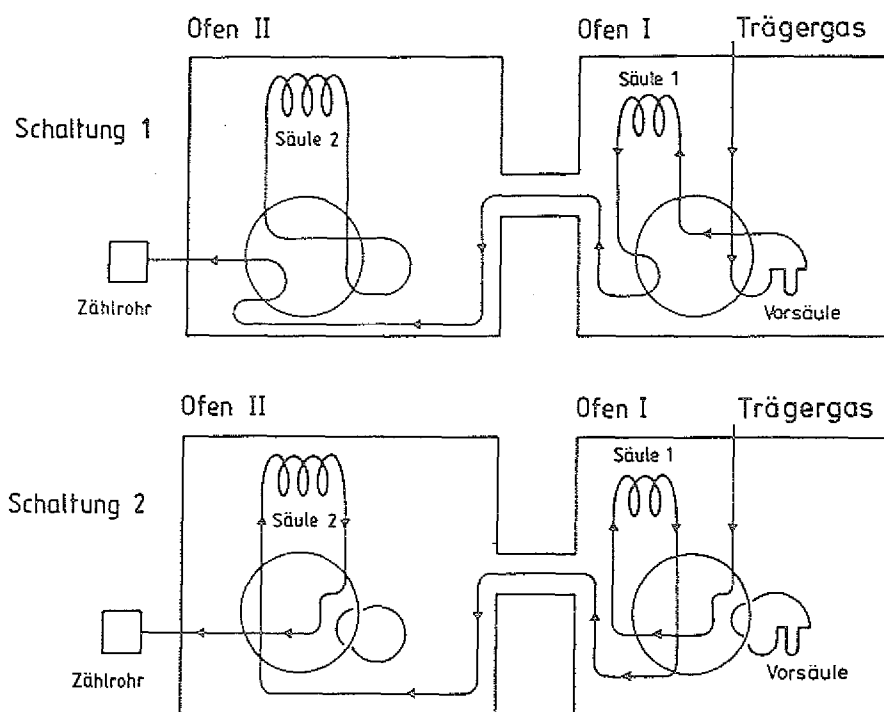


Abb. 12: Schema der Trägergasführung im GC-Trennsystem

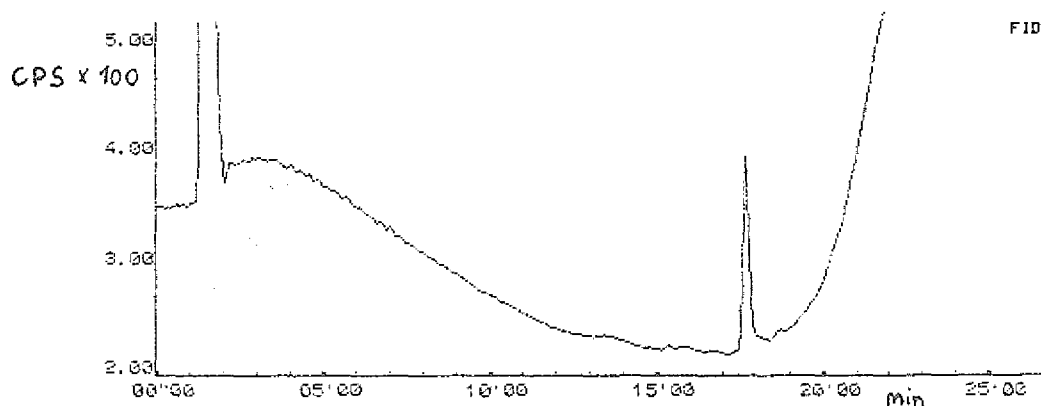


Abb. 13 I : Chromatogramm von unbestrahltem Methan (C_4H_{10} : 17,6 min¹⁾)

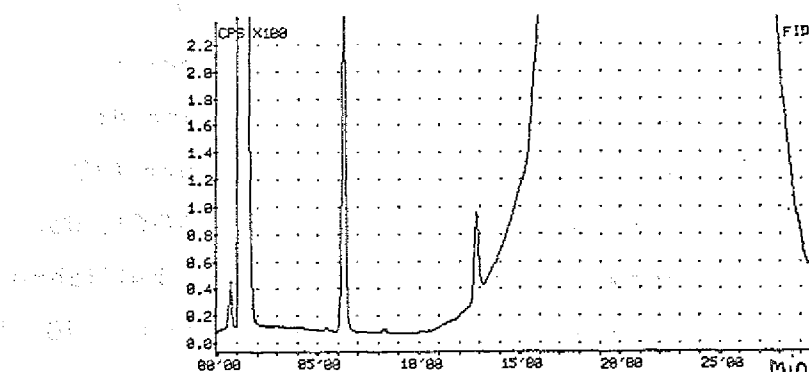


Abb. 13 II: Chromatogramm von bestrahltem Methan ($D^* = 0,6$ eV)

CH_4 : 1,2 min; C_2H_6 : 6,3 min²⁾; C_3H_8 : 12,8 min²⁾

¹⁾ : Verunreinigung des Methans; ²⁾ : Radiolyseprodukte

Der Basislinienanstieg in den Chromatogrammen bei ca. 20 min bzw. ca. 15 min ist durch das Temperaturprogramm bedingt. Der unterschiedliche zeitliche Ansatz des "Basislinien-Shifts" ist auf die Säulenalterung zurückzuführen.

Tabelle 15: Parameter für die GC-Trennung

I Chromosorb 103 (belegt mit 4 % KOH und unbelegt)

Trennung von NH_3 und MMA von DMA, TMA, MEA und ACN sowie
Bestimmung von HCN

Säule : Glas, silyliert
Länge : 4 m
Innendurchmesser : 3 mm
Flow (Trärgas) : 40 ml min^{-1} (He 5.6)
Temperaturprogr. : 140°C Isotherm

II Volaspher Al + 15 % Triton X100

Trennung von DMA, TMA, MEA und ACN

Säule : Glas, silyliert
Länge : 4 m
Innendurchmesser : 3 mm
Flow (Trärgas) : 40 ml min^{-1} (He 5.6)
Temperaturprogr. : 70°C (14 min) $\xrightarrow{40^\circ \text{C min}^{-1}}$ 160°C (7 min)

III Porapak N

Trennung von CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_8 und C_4H_{10}

Säule : Glas, silyliert
Länge : 4 m
Innendurchmesser : 2 mm
Flow (Trärgas) : 25 ml min^{-1} (He 5.6)
Temperaturprogr. : 70°C (2 min) $\xrightarrow{8^\circ \text{C min}^{-1}}$ 170°C (15 min)

Abb. 14 verdeutlicht. In der Tab. 17 sind die Ausbeuten der Radiolyseprodukte angegeben. Es zeigte sich, daß Ethan mit 7 % (bezogen auf die Gesamtprobenvolumen) das Hauptprodukt darstellt, während Propan mit ca. 2 % gebildet wurde. Diese niedrigen Werte lassen erwarten, daß die Radiolyse keinen meßbaren Einfluß auf die Produktbildung durch heiße Reaktionen nimmt.

Tabelle 17: Ausbeute der Radiolyseprodukte in $\text{CH}_4(\text{s})$ bei $D^0 = 0,6 \text{ eV}$

Radiolyseprodukt	Ausbeute in Vol. %
Ethan	7
Propan	2

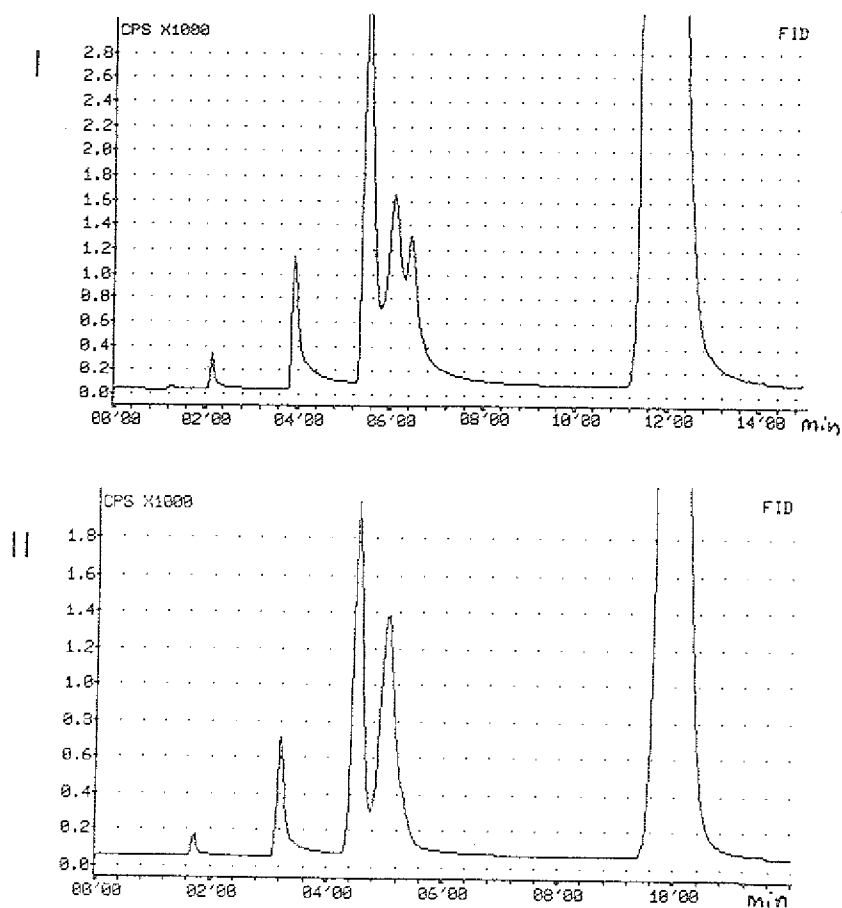


Abb. 14: Abnahme der Trennleistung einer Chromosorb 103 Säule
 I Neu konditionierte Säule
 II Trennleistung nach 2 - 3 Trennungen

In den Vorversuchen zeigte sich, daß eine reine Gasphasen-
aufarbeitung unter Verwendung von Metalltargets nicht möglich
ist (vgl. Abschn. 3.6.1). Dies wird bedingt durch die starke
Adsorption der polaren, stickstoffhaltigen Moleküle und Radikale
auf Metalloberflächen [18].

6. DISKUSSION

Bei der Gegenüberstellung der ^{13}N -Produktverteilung aus den gaschromatographischen Daten dieser Arbeit mit den Werten einer früheren Arbeit [10] auf HPLC-Basis ist eine trendmäßige Übereinstimmung bei den Hauptprodukten NH_3 und CH_3NH_2 festzustellen. Auch bei den Minoritätsprodukten sind mit Ausnahme des $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ keine wesentlichen Diskrepanzen erkennbar. Die von Jung [10] getroffene Zuordnung eines Peaks zu HCN konnte eindeutig widerlegt und eine Neuordnung zum CH_3CN getroffen werden. Auch die Auflösung der bei Jung als Summenpeak auftretenden Produkte CH_3NH_2 und $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ konnte erreicht und die Abwesenheit von $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ nachgewiesen werden. Die nun vorliegenden genaueren Meßwerte lassen eine bessere Deutung auch der früheren Ergebnisse zu. In Tabelle 18 sind die Ergebnisse der oben genannten und dieser Arbeit gegenübergestellt.

Tabelle 18: Vergleich der radiochemischen Ausbeuten (in %) im System $^{13}\text{N}/\text{CH}_4(\text{s})$

	NH_3	CH_3NH_2	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	CH_3CN	HCN	NO/NO_2	Rest
I	52	25	3	-	8	4	-	-	7
II	41	+32(29)---(3)- Keine eindeutige Auflösung (!) ge- schätzte Werte.			<0,3	15	----- 6 ----- Peak konnte nicht aufgelöst und zugeordnet werden.		6

I: diese Arbeit auf GC-Basis

II: aus [10] auf HPLC-Basis

Zur Interpretation der Produktspektren ist es notwendig, den Einfluß der Radiolyse auf die Produktverteilung zu bestimmen. Um eine Aussage über das System $^{13}\text{N}/\text{CH}_4(\text{s})$ bei einer Dosis

$D^* = 0,6$ eV machen zu können, wurde ein Vergleich mit anderen, über einen weiten Dosisbereich untersuchten ähnlichen Systemen angestellt. Des weiteren wurden die Ergebnisse der Untersuchung der makroskopischen Radiolyseprodukte herangezogen. In Tabelle 19 sind für einige Systeme die kritischen Dosiswerte, bei denen erste Radiolyseeffekte erkennbar werden, eingetragen.

Tabelle 19: Einsatz der Radiolyse in einigen festen Rückstoßsystemen

Feststoffsystem (77 K)	kritische Dosis D^* in eV, für		Literatur
	Reduktion durch H	Oxidation durch OH, NH	
$^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	2	10	[20,7]
$^{11}\text{C}/\text{NH}_3(\text{s})$	5	200	[7,15]
$^{13}\text{N}/\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	0,1	3	[16]

Offenbar sind ^{13}N -Produkte radiolyseempfindlicher, vor allem bedingt durch den Angriff der bei 77 K schon recht mobilen H-Radikale. Bei der in dieser Arbeit untersuchten Dosis $D^* = 0,6$ eV schließt auch die Tatsache, daß kaum eine makroskopische Radiolyse zu beobachten war, eine teilweise radiolytische Veränderung der ^{13}N -Produkte durch Angriff der H-Radikale nicht aus. Für die Produktverteilung der in Tab. 19 aufgeführten Systeme ist aber die Oxidation durch OH-Radikale, NH_2 -Radikale oder NH (Nitren) wesentlich schwerwiegender. Diese findet aber erst bei einer wesentlich höheren Dosis statt. Für das System $^{13}\text{N}/\text{CH}_4(\text{s})$ ist daher vor allem der Angriff von H-Radikalen unter Reduktion zu NH_3 zu diskutieren (vgl. auch das System $^{11}\text{C}/\text{NH}_3$ [49]). Aus der oben genannten Abhängigkeit ist zu erwarten, daß die bei 77 K noch relativ unbeweglichen CH_3 -Radikale erst bei höheren Dosen und damit bei höheren Konzentrationen eine Rolle spielen. Innerhalb der Stoßkaskade des ^{13}N -Projektils werden natürlich CH_3 -Radikale gebildet, die sich aber zum Teil in beträchtlicher Entfernung in der CH_4 -Matrix befinden. Bei

$D^* = 0,6 \text{ eV}$ dürften nach allen bisherigen Erkenntnissen noch keine wesentlichen räumlichen Überlappungen der Stoßkaskaden stattfinden, so daß in der Nähe der ^{13}N -Atome keine Konzentrierung der CH_3 -Radikale zu erwarten ist. Der geringe Anteil mehrfach methylierter Verbindungen, vor allem aber das völlige Fehlen von $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, lassen darauf schließen, daß auch während des Auftauprozesses und der damit verbundenen erhöhten Mobilität der CH_3 -Radikale keine wesentliche Veränderung der ^{13}N -Produkte auftritt. Hierfür spricht auch die geringe Konzentration der ^{13}N -Produkte. Die CH_3 -Radikale werden bevorzugt mit ihresgleichen oder mit H-Radikalen kombinieren, wobei das Methaneis und die Targetwand als dritter Stoßpartner zur Energieabgabe fungieren. Die allernächste Nähe um das zur Ruhe kommende Rückstoßatom wird durch einen besonderen Stoßeffect zwischen Partnern ungleicher Massen (Alinierung) eher mit leichten H-Atomen als mit dem schwereren Kohlenwasserstoffradikalen angereichert sein. Daher ist eine Reduktion der Primärprodukte eher zu erwarten als ein Angriff durch die CH_3 -Radikale [50]. Bei der Betrachtung der Produkte im System $^{13}\text{N}/\text{CH}_4(\text{s})$ läßt sich der hohe NH_3 -Anteil (52 %) durch Abstraktionsreaktionen, aber auch, ähnlich wie in dem System $^{11}\text{C}/\text{NH}_3(\text{s})$ [7] beobachtet, durch den reduktiven Abbau höherer Stickstoff-Kohlenstoffverbindungen erklären. Das Auftreten erheblicher Mengen höherer Kohlenstoff-Stickstoffverbindungen wie CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ sowie CH_3CN und das Fehlen von HCN zeigen, daß bei der untersuchten Dosis der radiolytische Angriff das Produktspektrum noch nicht wesentlich verändert hat. Zur Verdeutlichung für die weitere Diskussion und um die Ähnlichkeiten zwischen einigen Rückstoßsystemen aufzuzeigen, sind in den Abb. 15 und 16 die Reaktionsschemata für die Bildung der Primärprodukte in den Systemen $^{13}\text{N}/\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ und $^{13}\text{N}/\text{CH}_4(\text{s})$ gegenübergestellt. Die Bildung von CH_3NH_2 läßt sich über die Insertion von einem NH -Teilchen in ein CH_4 -Molekül erklären. Einen weiteren Mechanismus stellt in Analogie zur CO_2 -Bildung im System $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}$ die gleichzeitige Reaktion von ^{13}N mit zwei CH_4 -Molekülen dar. Dieser Mechanismus könnte auch zur Bildung von $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ führen. Die $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ -Bildung ist aber auch über die Reaktion eines angeregten CH_3NH -Radikals mit einem CH_4 -Molekül zu erklären.

angeregter Zwischenprodukte kurz nach der Einschlebung des $^{13}\text{N}^{\ddagger}$ in eine C-H-Bindung sowie durch die Verlagerung des reaktiven Zentrums zum Kohlenstoff kann es zu einem Angriff auf ein CH_4 -Molekül in der unmittelbaren Nachbarschaft des angeregten ^{13}N -haltigen Moleküls kommen. Dies führt zu einer Verlängerung der Kohlenstoffkette und kann zur Formulierung der $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ -Bildung herangezogen werden. Für die Bildung von CH_3CN wird zunächst ein zentraler Stoß des heißen ^{13}N mit einem CH_4 -Molekül unter Ausbildung eines angeregten CN-Radikals angenommen. Das angeregte Radikal kann nun mit einem weiteren CH_4 -Molekül zu CH_3CN weiterreagieren. Die bevorzugte Bildung von CH_3CN über diesen Mechanismus ohne das gleichzeitige Auftreten von HCN wird gestützt durch Beobachtungen von Perkins und Koski [51]. Sie konnten zeigen, daß die in der Gasphase beobachtbare HCN-Bildung mit steigendem Gasdruck und zunehmendem Targetvolumen abnahm (bei gleichzeitig verstärktem Auftreten von CH_3CN). Eine Steigerung der HCN-Bildung war durch Zugabe von Moderatoren (z.B. in Form der Edelgase Ar und Kr) zu dem Targetgas zu beobachten. Diese Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß der Bildung von HCN ein thermischer Reaktionsmechanismus zugrunde liegt, der nur dann maßgebend sein kann, wenn das angeregte Primärprodukt seine überschüssige Energie an einen inerten Stoßpartner, z.B. Edelgasatom oder Targetwand, abführen kann. In einer festen Methanmatrix besteht für das durch zentralen Stoß gebildete angeregte Radikal keine Möglichkeit, überschüssige Energie an einen inerten Stoßpartner abzugeben, so daß die Weiterreaktion mit einem CH_4 -Molekül sehr stark bevorzugt ist. Der über einen Dreierstoß formulierte Mechanismus ist ungeeigneter, das Auftreten von CH_3CN (4 %) zu erklären, da er mit einer starken Wasserstoffeliminierung verbunden ist. Bei den nicht identifizierten Produkten könnte es sich um längerkettige Amine oder Nitrile handeln. Auch das Auftreten von Verbindungen mit C-C- oder C-N-Doppelbindungen ist möglich. Es ist allerdings zu beachten, daß unter den aggressiven Bedingungen der Probenaufarbeitung (vgl. Abschn. 3.6.3) ein Angriff, vor allem auf die C-N-Doppelbindungen, unter Bildung von Hydrolyseprodukten stattfinden kann.

7. LITERATURVERZEICHNIS

- 1 P.J. Estrup, R. Wolfgang, J. Am. Chem. Soc. 82(1960)2661
- 2 R. Wolfgang, J. Chem. Phys. 39(1963)2983
- 3 J.M. Miller, R.W. Dodson, J. Chem. Phys. 18(1950)865
- 4 G. Stöcklin, Chemie heißer Atome, Verlag Chemie, Weinheim 1969
- 5 W. Westmeier, K. Rössler, Report Jül-1563, Dezember 1978, 47p
- 6 K. Rössler, G. Eich, In Properties and Interactions of Interplanetary Dust, R.H. Giese, P. Lamy (Hrsg.), D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht 1985, 351
- 7 K. Rössler, Rad. Effects 99(1986)21
- 8 K. Rössler, Radiochim. Acta 42(1987) im Druck
- 9 K. Rössler, in Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Astrophysics, A. Léger et al. (Hrsg.), D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht 1987, 173
- 10 H.-J. Jung, Diplomarbeit, Fachhochschule Aachen/Abt. Jülich, November 1984, 69p
- 11 C. Mathias, Diplomarbeit, Fachhochschule Aachen/Abt. Jülich, Juli 1982, 79p
- 12 M. Vogt, Dissertation, Universität zu Köln, Report Jül-1855, Juni 1983, 124p
- 13 K. Rössler, H. Lattke, C. Mathias, L.M. Al-Shukri, M. Vogt, J. Lab. Comp. Radiopharm. 19(1982)1618
- 14 K. Rössler, M. Vogt, in Radiation Research, J.J. Broerse et al. (Hrsg.), Martinus Nijhoff Publ., Amsterdam 1983, A6-05
- 15 K. Rössler, H.-J. Jung, B. Nebeling, Adv. Space Res. 4(12)(1984)83
- 16 K. Rössler, K. Schurwanz, Report Jül-1990, April 1985, 52p
- 17 M.G. Straatmann, M.J. Welch, Rad. Res. 56(1973)48
- 18 R.S. Tilbury, J.R. Dahl, W.G. Monahan, J.S. Laughlin, Radiochem. Radioanal. Letters 8(1971)317
- 19 M.J. Welch, J.F. Lifton, J. Amer. Chem. Soc. 93(1970)3385
- 20 B. Nebeling, Diplomarbeit, Universität zu Köln, Report Jül-1973, Februar 1985, 69p
- 21 R. Wolfgang, Sci. American 214(1)(1966)82
- 22 R.A. Ferrieri, A.P. Wolf, Radiochim. Acta 34(1983)69

- 23 K.A. Keller, J. Lang, H. Münzel, G. Pfennig, Landolt-Börnstein, Q-Values and Excitation Functions of Nuclear Reactions, Part b, Excitation Functions of Charged Particles, Springer-Verlag, Berlin 1973, Bd. 5
- 24 K. Rössler, A. Izquierdo-Falquina, H.-J. Jung, Bibliography on Recoil Chemistry of ^{13}N and ^{16}O , Institut für Chemie 1, KFA Jülich 1983
- 25 W.F. Libby, J. Am. Chem. Soc. 69(1947)2523
- 26 R. Bates, Atomic and Nuclear Processes, American Press, New York 1962
- 27 M.v. Ardenne, Tabellen zur angewandten Physik, Bd. I, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaft, Berlin 1962
- 28 H. Ebert (Hrsg.), Phys. Taschenbuch, 5. Auflage, Braunschweig 1976
- 29 U. Littmark, Handbook of Range Distributions, J.F. Ziegler (Hrsg.), Pergamon Press, New York 1980, Bd. 6
- 30 A.P. Wolf, in Advances in Physical and Organic Chemistry, V. Gold (Hrsg.), Academic Press, New York 1964, 2, 201
- 31 R. Wolfgang, Progress in Reaction Kinetics, G. Porter (Hrsg.), Pergamon Press, Oxford 1964, 3, 97
- 32 M. Vogt, A. Gabrysch, K. Rössler, J. Lab. Comp. Radiopharm. 19(1982)1369
- 33 V. Sendler, Diplomarbeit, Fachhochschule Aachen/Abt. Jülich, Juli 1978
- 34 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Kohlenstoff, Teil B2, System Nr. 14, Verlag Chemie, Weinheim 1968
- 35 Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, 4. Auflage, 4. Ergänzungswerk, 1. Teil, Springer-Verlag, Berlin 1972
- 36 D.M. Yost, L.N. Ridenour, K. Sinohara, J. Chem. Phys. 3(1935)133
- 37 G. Albouy, J.-P. Cohen, M. Gusakow, Mme. N. Poffe, H. Sergolla, L. Valentin, Phys. Lett. 2(1962)306
- 38 P. Dobrinski, G. Krakau, A. Vogel, Physik für Ingenieure, 5. Auflage, Verlag B.G. Teubner, Stuttgart 1980
- 39 D.H. Wilkinson, Phys. Rev. 100(1955)32
- 40 Y. Tonogai, Y. Ito, M. Harada, Shokuhin-Eiseigaku-Zasshi 25(1984)149

- 41 S. Lewis, M.A. Eastwood, W.G. Brydon, J. Chromatogr. 207(1981)47
- 42 S. Fuselli, G. Benedetti, Atmos. Environ. 16(1982)2943
- 43 R.C. Lundstrom, L.D. Radicot, J. Assoc. Off. Anal. Chem.
66(1983)1158
- 44 C.E. Andre, A.R. Molser, Anal. Chem. 45(1973)1971
- 45 M. Dalene, L. Mathiasson, J.Å. Jönsson, J. Chromatogr. 207(1981)37
- 46 G. Nota, V.R. Miraglia, C. Improta, J. Chromatogr. 207(1981)47
- 47 A. Askar, GIT Fachz. Lab. 5(1980)462
- 48 P. Lövkvist, J.Å. Jönsson, J. Chromatogr. 286(1984)279
- 49 F. Cacace, A.P. Wolf, J. Am. Chem. Soc. 84(1962)3202
- 50 K. Rössler, Uranium Recoil Chemistry, Proc. Int. Conf. Nuclear and
Radiochemistry, Lindau (FRG), 8-12 Oktober 1984, 5.36
- 51 W.C. Perkins, W.S. Koski, J. Phys. Chem. 66(1962)474
- 52 E. Armboost, K. Rössler, Report Jül-2089, Oktober 1986, 84p

Der Dank der Autoren gilt der Betriebsgruppe des Kompaktzyklotron CV 28
im IFF für die Deuteronenbestrahlung.

1. Spalte: Die Anzahl der Personen, die sich im Jahr 1990 in der
begehrtesten Kategorie befanden, war 100.

Die Spalte zeigt die Veränderung der Anzahl der Personen in der
begehrtesten Kategorie von 1990 bis 1995. Die Veränderung ist
positiv, da die Anzahl der Personen in der begehrtesten Kategorie
von 100 auf 110 gestiegen ist.

