



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

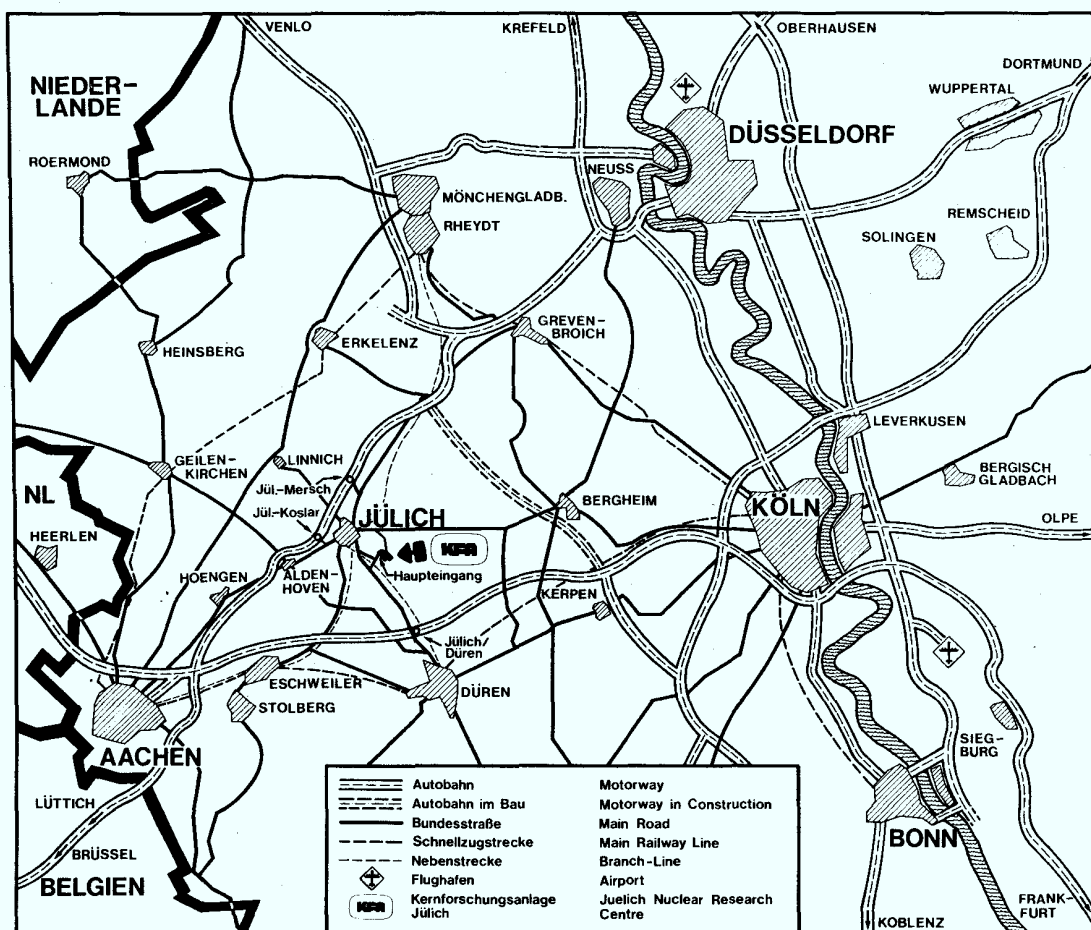
Institut für Chemie
Institut 1: Nuklearchemie

**Einfluß der Protonendosis auf die
chemischen Folgen des Kernprozesses
 $^{14}\text{N}(\text{p},\alpha) ^{11}\text{C}$ in kristallinen
Ammoniumhalogeniden**

von

M. Vogt

Jül – 1690
November 1980
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1690

Institut für Chemie, Institut 1 : Nuklearchemie Jülich – 1690

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 024 61/611 · Telex: 833 556 kfa d

**Einfluß der Protonendosis auf die
chemischen Folgen des Kernprozesses
 $^{14}\text{N}(\text{p},\alpha)^{11}\text{C}$ in kristallinen
Ammoniumhalogeniden**

von

M. Vogt

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
1. EINLEITUNG	1
1.1. Bedeutung des Kohlenstoffisotops ^{11}C	1
1.2. Kernreaktionen zur Produktion von ^{11}C	2
1.3. Zur Chemie heißer Atome	4
1.4. Rückstoßkohlenstoff in Festkörpern	5
1.5. Problemstellung	10
2. EXPERIMENTELLES	12
2.1. Verwendete Targetmaterialien und Trägersubstanzen	12
2.2. Targetkonstruktion	12
2.3. Bestrahlungsbedingungen, Dosisberechnung, Abschätzung der Proben temperatur	17
2.4. Aufarbeitung der bestrahlten Proben	21
2.5. Radiogaschromatographie	21
2.6. Radiohochdruckflüssigkeitschromatographie	24
2.7. Messung der Radioaktivität und Störaktivitäten	27
2.8. Messung der Radiolyseprodukte der Ammoniumhalogenide	28
3. ERGEBNISSE	31
3.1. Zur Radiolyse der Ammoniumhalogenide	31
3.2. Radiogaschromatographische Erfassung der flüchtigen ^{11}C -Rückstoßprodukte	34
3.3. HPLC-Chromatogramme der ^{11}C -Rückstoßprodukte in wässriger Lösung	35
3.3.1. NH_4Cl -System	35
3.3.2. NH_4Br -System	38
3.3.3. NH_4I -System	39
3.4. Dosisabhängigkeit der radiochemischen Ausbeuten	40
4. DISKUSSION	47
5. MÖGLICHKEITEN DER ANWENDUNG DER ERZEUGTEN ^{11}C -PRODUKTE ZUR SYNTHESE MARKIERTER VERBINDUNGEN	67
6. ZUSAMMENFASSUNG	69
7. LITERATURVERZEICHNIS	71

1. EINLEITUNG

1.1. Bedeutung des Kohlenstoffisotopes ^{11}C

Von den radioaktiven Isotopen des Kohlenstoffs haben ^{14}C und ^{11}C eine besondere Bedeutung im Hinblick auf die Markierung organischer Verbindungen. Das ^{14}C (β^- -Strahler, $T_{1/2} = 5730 \text{ a}$) wird hauptsächlich bei der Aufklärung von Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie, in der Biologie zur Untersuchung von Transportvorgängen und in der klinischen Chemie und Pharmakologie eingesetzt. Das kurzlebige ^{11}C ($T_{1/2} = 20,3 \text{ min}$) findet heute in steigendem Maße Anwendung in der Nuklearmedizin zur in-vivo Diagnose und bei Funktionsstudien dynamischer Stoffwechselvorgänge [1]. Im Gegensatz zum ^{14}C , das für solche Untersuchungen nicht anwendbar ist, da die weiche β^- -Strahlung ($E_{\beta^- \text{ max}} = 0,156 \text{ MeV}$) im Gewebe vollständig absorbiert wird, ist das ^{11}C aufgrund seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften für diesen Zweck besonders geeignet. Die Vorteile von ^{11}C -markierten Verbindungen für die Nuklearmedizin sind im folgenden kurz zusammengestellt:

- a) ^{11}C ist ein reiner β^+ -Strahler. Das Positron sendet bei seiner Vernichtung zwei $0,511 \text{ MeV}$ γ -Quanten in einen Winkel von 180° aus, was über die γ, γ -Koinzidenz Schichtaufnahmen von Organen mit Hilfe von Positronentomographen ermöglicht.
- b) Die kurze Halbwertszeit hat eine relativ geringe Ganzkörper-Dosisbelastung für den Patienten zur Folge. Dadurch können hohe Aktivitäten verabreicht und eine hohe statistische Genauigkeit der Messung erreicht werden. Die Anwendung ist nach einigen Stunden wiederholbar.
- c) Die isotope Markierung einer organischen Verbindung hat keinen Einfluß auf deren biologische Wirksamkeit.
- d) Es können sogar hochtoxische Substanzen eingesetzt werden, wenn sie ohne Träger synthetisiert werden.

Nachteilig für diesen Verwendungszweck ist die Tatsache, daß so kurzlebige Isotope nur am Ort der Herstellung appliziert werden können und die aufwendigen Syntheseverfahren, bei denen Curie-Mengen ^{11}C eingesetzt werden, vollautomatisch hinter starken Bleiabschirmungen durchgeführt werden müssen [3,4].

1.2. Kernreaktionen zur Produktion von ^{11}C

Das Kohlenstoffisotop ^{11}C kann über zahlreiche Kernreaktionen mit Hilfe von Teilchenbeschleunigern hergestellt werden. Tabelle 1 gibt einen Überblick über einige mögliche Kernreaktionen.

Tabelle 1: Kernreaktionen zur Erzeugung von ^{11}C , nach [1,2]

Kernprozeß	Energie des Geschoßteil- chens (MeV)	Wirkungs- querschnitt (mb)	Rückstoßenergie (MeV)
a) <u>Kernreaktionen am Kohlenstoff</u> (^{11}C -Produkte geträgert)			
$^{12}\text{C}(n, 2n) ^{11}\text{C}$	20,2 (Schwelle) 33,5 (max.)	17,6 (max.)	ca. 1,1
$^{12}\text{C}(\gamma, n) ^{11}\text{C}$	18,7 (Schwelle) 22	10	ca. 0,5
$^{12}\text{C}(p, pn) ^{11}\text{C}$	45 (max.)	100 (max.)	ca. 1,8
$^{12}\text{C}(^3\text{He}, ^4\text{He}) ^{11}\text{C}$	-	-	-
b) <u>Kernreaktionen zu trägerfreien ^{11}C-Produkten</u>			
$^{14}\text{N}(p, \alpha) ^{11}\text{C}$	3,3 (Schwelle) 7,5 (max.)	290 (max.)	ca. 2,1
$^{10}\text{B}(d, n) ^{11}\text{C}$	0 (Schwelle)	~200	-
$^{11}\text{B}(p, n) ^{11}\text{C}$	3,2 (Schwelle)	~360	-
$^{14}\text{N}(\gamma, t) ^{11}\text{C}$	22,7 (Schwelle)	-	-
$^{16}\text{O}(\gamma, \alpha n) ^{11}\text{C}$	26,2 (Schwelle)	-	-
$^{16}\text{O}(p, pn\alpha) ^{11}\text{C}$	420 bis 980	ca. 8-10	-

Auf die in dieser Arbeit verwendete $^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C}$ -Reaktion soll näher eingegangen werden. In Abbildung 1 ist der Wirkungsquerschnitt nach [5] in Abhängigkeit von der Protonenenergie dargestellt. Die beste Kurve dürfte die von Jacobs et al. [6] sein.

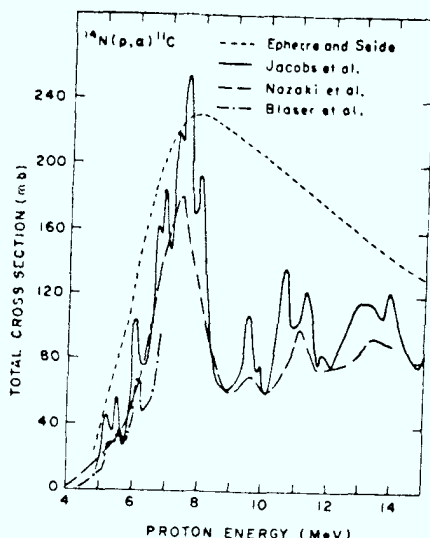


Abb. 1 Abhängigkeit des Wirkungsquerschnittes der Reaktion $^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C}$ von der Protonenenergie, nach [5]

Anhand der Formeln in [7] läßt sich die Schwellenenergie der Reaktion zu $E_S = 3,14$ MeV und die Wärmetönung der Reaktion zu $Q = -2,92$ MeV berechnen.

Zur Berechnung der mittleren Rückstoßenergie $\bar{E}_R$ des Kohlenstoffatoms nach der Emission des α -Teilchens gab Libby [8], vgl. auch [9], eine Näherungsformel an:

$$\bar{E}_R = E_P \cdot \frac{M_R \cdot M_P}{(M_A \cdot M_R)^2} + \frac{M_A (M_A + M_R - M_P)}{(M_A + M_R)^2} \cdot \left[1 + \frac{Q}{E_P} \cdot \frac{M_R + M_A}{(M_A + M_R - M_P)} \right] , \quad (1)$$

mit E = Energie
M = Masse
P = Projektil (^1H)
R = Rückstoßatom (^{11}C)
A = ausgesandtes Teilchen (^4_2He)

Hieraus ergeben sich für Geschoßenergien bis zu den in dieser Arbeit angewandten 13 MeV Rückstoßenergien bis 3,1 MeV.

1.3. Zur Chemie heißer Atome

Die Rückstoßenergien der über Kernreaktionen gebildeten Kohlenstoffisotope ^{11}C und ^{14}C (45 keV) [10] reichen aus, jede chemische Bindung zu sprengen und das Atom von seinem Platz fortzuschießen. Diese Atome mit hoher kinetischer Energie werden in der umgebenden Materie zuerst durch Elektronenanregung, Ionisation, Rutherfordstreuung und dann durch elastische und unelastische Stöße abgebremst. Zuletzt gehen diese immer noch angeregten Atome in "heißen" Reaktionen Bindungen mit den umgebenden Atomen ein, was bevorzugt bei Energien unter etwa 10 eV geschieht. Dieses Teilgebiet der Kernchemie wird als "Chemie heißer Atome" bezeichnet. Eine zusammenfassende Darstellung über dieses Gebiet gibt Stöcklin [2].

Grundlegende Voraussetzungen für den heutigen Kenntnisstand der Chemie heißer Kohlenstoffatome sind in den 50er und 60er Jahren erarbeitet worden [12-14,2]. Für mechanistische Arbeiten ist die Verwendung von ^{11}C von großem Vorteil, da selbst bei niedriger Bestrahlungsdosis ein Nachweis der gebildeten Produkte noch möglich ist, und die Radiolyse nur einen geringen Einfluß auf die Produkte hat. Die Erzeugung von ^{14}C durch thermische Reaktor-neutronen ist dagegen wegen der starken γ -Strahlung, die während der notwendigen langen Bestrahlungszeiten auf die Probe einwirkt, und der daraus folgenden Radiolyse, die das Produktspektrum erheblich verändern kann, oft für mechanistische Untersuchungen ungeeignet.

Heute ist es im Hinblick auf die synthetisch-nuklearmedizinische Anwendung (s. Abschnitt 1.1.) von großem Interesse, etwas über die primären Reaktionen heißer C-Atome und die Radiolyse der Reaktionsprodukte zu erfahren. Die Synthese von komplizierten, physiologisch interessanten Molekülen geht von einfachen

^{11}C -markierten Vorläufern aus, die durch Rückstoßreaktionen im Target in Ci-Mengen erzeugt werden. Tabelle 2 gibt eine Zusammenstellung einiger Targets und Kernreaktionen, die zu Vorläufern führen.

Tabelle 2: ^{11}C -markierte Vorläufer zur Markierung (nach [17])

Targetmaterial	Kernreaktion	Produkt	Literatur
B_2O_3	$^{10}\text{B}(\text{d},\text{n})\ ^{11}\text{C}$	$^{11}\text{CO} + ^{11}\text{CO}_2$	[1]
	$^{11}\text{B}(\text{p},\text{n})\ ^{11}\text{C}$		[1]
$\text{N}_2(\text{O}_2)$	$^{14}\text{N}(\text{p},\alpha)\ ^{11}\text{C}$	$(^{11}\text{CO}) + ^{11}\text{CO}_2$	[1]
$\text{N}_2(1\% \text{H}_2)$	$^{14}\text{N}(\text{p},\alpha)\ ^{11}\text{C}$	H^{11}CN	[1]
CH_4	$^{12}\text{C}(\text{p},\text{pn})\ ^{11}\text{C}$	$^{11}\text{C}_2\text{H}_2$	[1]
LiNH_2	$^{14}\text{N}(\text{p},\alpha)\ ^{11}\text{C}$	H^{11}CN	[15]
Cu_3N	$^{14}\text{N}(\text{p},\alpha)\ ^{11}\text{C}$	$\text{H}^{11}\text{CN}, \text{CH}_3^{11}\text{CN},$	[16]
		$^{11}\text{CO}_2$	
N_2/HI	$^{14}\text{N}(\text{p},\alpha)\ ^{11}\text{C}$	$^{11}\text{CH}_3\text{I}$	[17]

1.4. Rückstoßkohlenstoff in Festkörpern

Gegenüber den Rückstoßreaktionen heißer Kohlenstoffatome in der Gasphase erlaubt die Erzeugung von C-Rückstoßatomen in kristallinen Stickstoffverbindungen, die Wasserstoff und/oder Halogen enthalten, höhere ^{11}C -Vorläufer darzustellen und die darauf aufbauende Synthese von organischen Molekülen zu vereinfachen. Durch die räumliche Nähe und geometrische Anordnung der Reaktionspartner sollte es möglich sein, Produkte mit hoher Ausbeute zu erhalten und zu stabilisieren, die in der Gasphase nicht gebildet werden oder schon bei geringer Dosisbelastung wieder durch Radiolyse zerstört werden. Ein Beispiel hierzu ist die Bildung und radiolytische Zerstörung von Methylamin in gasförmigem Ammoniak [18].

Im Festkörper sind u.a. Mechanismen postuliert worden [19,20], die sowohl den allgemeinen heißen Festkörperreaktionen als auch den bekannten Gasphasenreaktionen von ^{11}C -Atomen [2] gerecht werden sollen.

- 1) Die Direktsubstitution (Stoßverlagerung), die insbesondere bei frontalen Stößen während des gesamten Fluges des Projektils auftreten kann.
- 2) Die Abstraktion (Herausreißen) von Atomen benachbarter molekularer Einheiten während des Fluges, insbesondere Wasserstoff- und Halogenatomen.
- 3) Der Einschub des heißen ^{11}C in eine andere Bindung ("insertion") bzw. die Anlagerung an Doppelbindungen.
- 4) Die Kombination von Defekten, entweder als Rekombination von Frenkelpaaren (Leerstelle und Zwischengitteratom) oder als Kombination von Zwischengitteratomen zu neuen molekularen Einheiten.
- 5) Eine Verbindungsbildung eines Zwischengitter- ^{11}C -Atoms mit umliegenden, intakten Targetmolekülen.

Das Produktspektrum wird ferner durch die Radiolyse der Targetsubstanz und der schon gebildeten, radioaktiv markierten Produkte beeinflusst, wie auch durch thermische Festkörperreaktionen und Veränderungen bei der Verarbeitung des Targets (Auflösen, Ausheizen).

Eine Direktmarkierung organischer Substanzen und Biomoleküle durch Rückstoßreaktionen ist schon vorher bei ^{14}C [10] diskutiert worden ("non synthetic labelling", [1,20,21]). Jedoch betragen die radiochemischen Ausbeuten besonders bei komplexeren Biomolekülen nur einige wenige Prozent ^{14}C [1,12,22]. Die schnelle und physiologisch einwandfreie Abtrennung der Molekeln aus der Fülle ähnlicher Radiolyseprodukte ist so aufwendig, daß die Direktmarkierung zur Zeit nicht als geeignetes Verfahren angesehen wird. Aussichtsreicher erscheint dagegen der Aufbau von ^{11}C -Vorläufern, die dann in schnellen Synthesen eingesetzt werden.

Es existiert bereits eine umfangreiche Literatur über die Folgen des Kernrückstoßes nach der $^{14}\text{N}(\text{n},\text{p})^{14}\text{C}$ -Reaktion in festen Targets [23], dagegen relativ wenig über die ^{11}C -Kernrückstoßreaktion in Festkörpern. Eine Übersicht über die bisher untersuchten Verbindungen mit Stickstoff und Wasserstoff gibt die Tabelle 3 nach [24] wieder.

Außerdem sind zahlreiche Untersuchungen mit Metallnitriden durchgeführt worden, die allerdings über die primäre Produktbildung im Festkörper wenig aussagen. Da die Kohlenstoffatome in diesen Systemen zum großen Teil als instabile C-N-Zwischenprodukte vorliegen, findet der entscheidende Schritt der Produktbildung bei der Auflösung statt, die drastische Bedingungen wegen der chemischen Resistenz der Nitride erfordert.

Aber auch hier konnten neben ^{11}CO , $^{11}\text{CO}_2$ und $^{11}\text{CH}_4$ interessante Verbindungen wie H^{11}CN und ^{11}C -Cyanamid in relativ guten Ausbeuten gefunden werden (z.B. [38-40]). Bei Untersuchungen des $^{14}\text{N}(\text{n},\text{p})^{14}\text{C}$ -Prozesses in Cu_3N wurde nicht aufgelöst sondern in Gegenwart eines Fängers thermisch zersetzt. Hierbei entstand u.a. ^{14}C -Acetonitril [16].

Bei den in Tabelle 3 aufgeführten Targetmaterialien ist aus der Aufsummierung der Prozentwerte (Σ) ersichtlich, daß nicht immer eine vollständige Radioaktivitätsbilanz erreicht wurde. In fast allen Fällen sind nur einige mögliche Produkte untersucht worden, da in den älteren ^{14}C -Arbeiten chemische Trennungen durchgeführt wurden (z.B. Fällungen), die eine vollständige Erfassung des Produktspektrums nicht gewährleisten. So fehlt zum Beispiel bei den Ammoniumhalogeniden die Suche nach ^{14}C -Alkylhalogenide fast völlig. In diesem Zusammenhang sind die Arbeiten von Ache und Wolf [41] zur Kernreaktion $^{14}\text{N}(\text{p},\alpha)^{11}\text{C}$ im heterogenen System N_2 -Gas/ NaX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) interessant, bei denen neben ^{11}CO , $^{11}\text{CO}_2$ und $^{11}\text{CH}_4$ auch $^{11}\text{CH}_3\text{X}$, $^{11}\text{CH}_2\text{X}_2$, $^{11}\text{CHX}_3$ und $^{11}\text{CX}_4$ radiogaschromatographisch nachgewiesen wurden.

Tabelle 3: Radiochemische Ausbeuten der Reaktion $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ in kristallinen Ammonium- und Hydraziniumsalzen sowie Amidon, Aziden und festem Ammoniak

SYSTEM	CO	CO ₂	CH ₄	HCN CN	CH ₃ OH	HCHO	FOR	MEA	CYA	URE	ANDERE	Σ	LITERATUR
NH ₄ Cl		9,3			4,2	3,5	2,2	74,3				93,5	[25,26]
NH ₄ Br	1,3	1,7	7,5	2,0	0,4	5,1	1,3	79,1		0,4	<0,9 (MEH), 1,8 (MEB)	101,5	[25,27]
(NH ₄) ₂ SO ₄	2,0	43,0 39,5	0,5	3,9	1,0 0,7	13,2	15,5	16,2		7,3		102,6 98,8	[28,29]
(NH ₄) ₂ NO ₃	19	81										100	[30]
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	4,8	5,8		1,5						11,3 (OXA)		23,4	[31]
(N ₂ H ₆)Cl ₂	7,9 5,0	17,8 7,5	4,2 5,0	71,1								101 47,2	[30,32]
										29,7 (NICHT GASTÖR- MIG)			
(N ₂ H ₆)SO ₄	5,4	4,4	0		0,5	4,0	5,9	14,7	35,0	3,4	6,6 (MED), 4,2 (FOR), 1,4 (MEH), 5,2 (OCN ⁻), 12,1 (GUA)	102,8	[33]

Tabelle 3: Fortsetzung

SYSTEM	CO	CO ₂	CH ₄	HCN CN ⁻	CH ₃ OH	HCHO	FOR	MEA	CYA	URE	ANDERE	Σ	LITERATUR
(N ₂ H ₆)C ₂ O ₄	3,2	5,0		1,6	5,7	12,5	10,0		10,4 (OXA)			48,4	[34]
LiNH ₂ *				X									[15]
KN ₃	1,9	1,5	1,9	45,7	<1	2,1	24,8	17,0	4,4	-(GUA), <1 (FIM)		101	[35,36]
NaN ₃	0,2	0,4	0,2	74,8/ 69,0			19,0	14,5				109	[36,37]
NH ₃ fest (-196°C)**			9,1				74,8					83,9	[18]
ABKÜRZUNGEN: CAR = Carbide, C ⁻ FOA = Formamidin CH(NH)(NH ₂) GUA = Guanidin, C(NH)(NH ₂) ₂ MED = Methylendiimin, CH ₂ (NH ₂) ₂ MEI = Methylenimin CH ₂ =NH OXA = Oxalsäure, Oxalate, C ₂ O ₄ ²⁻ MEB = Methylbromid, CH ₃ Br CYA = Cyanamid, H ₂ N-CN bzw. CN ₂ ²⁻ FOR = HCOOH, HCOO ⁻ MEA = Methylamin, CH ₃ NH ₂ bzw. CH ₃ NH ₃ ⁺ MEH = Methylhydrazin, CH ₃ NH ₂ NH ₂ OCN ⁻ = Isocyanat, OCN ⁻ URE = Harnstoff, (NH ₂) ₂ CO													
												* ¹⁴ N(p,α) ¹¹ C ** bei 3·10 ⁻³ eV-Molekül ⁻¹	

Die zur Zeit für N-haltige Festkörper vorliegenden Daten dürfen somit nur als Vorinformation über mögliche Produkte gewertet werden. Es existieren zwei Vorarbeiten des Instituts für Nuklearchemie, die sich erneut mit der Analyse der in festen Ammoniumhalogeniden erzeugten ^{11}C -Rückstoßprodukte beschäftigen [24,42] und auf die im weiteren noch eingegangen wird.

1.5. Problemstellung

Im Hinblick auf eine Aufklärung des Mechanismus der Reaktionen heißer Kohlenstoffatome und eine Darstellung von Vorläufern für schnelle Markierungen mit dem kurzlebigen Positronenstrahler ^{11}C ($T_{1/2} = 20,3$ min) sollte eine neue Untersuchung der $^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C}$ -Rückstoßreaktion in einfachen festen Stickstoffverbindungen vorgenommen werden. Aufgrund der aus dem Literaturstudium gewonnenen Erfahrung erschien es sinnvoll, die schon in älteren Arbeiten mit Rückstoß- ^{14}C untersuchten Ammoniumhalogenide NH_4Cl und NH_4Br zu wählen und auch das NH_4I einzubeziehen. Die Untersuchung der homologen Reihe der Halogene sollte eine mögliche mechanistische Aussage erleichtern. Da Voruntersuchungen [24,42] überraschend hohe Ausbeuten von Methylamin, Formamidin, Cyanamid und Guanidin zeigte, aber einige andere Produkte, die noch nicht sicher identifiziert werden konnten, sollte in der vorliegenden Arbeit zunächst die Analytik der Produkte mit Hilfe der Gas- und Hochdruckflüssigkeitschromatographie überprüft und erweitert werden.

Die Untersuchungen sollten sowohl mechanistische Aussagen über die ersten Reaktionsschritte des heißen Kohlenstoffatoms zu Primärspezies als auch über ihre Weiterreaktion zu synthetisch brauchbaren, einfachen Ausgangsprodukten ermöglichen.

Die radiometrisch zu ermittelnden radiochemischen Ausbeuten der ^{11}C -Verbindungen geben hierbei jedoch nicht notwendigerweise nur Reaktionen der heißen C-Atome wieder, da das Produktspektrum

durch die begleitende Radiolyse beeinflussbar ist. Es sollte deshalb vor allem der Einfluß der begleitenden Strahlendosis untersucht werden, um aus dem Verlauf der Dosisabhängigkeit Informationen über die Primärprodukte bei sehr kleinen Dosen zu gewinnen. Im Hinblick auf eine Produktion von Synthesevorläufern für weitere Markierungssynthesen sollten auch die Beeinflussung des ^{11}C -Produktspektrums bei Belastung mit hohen Strahlendosen sowie die hierdurch auftretende makroskopische Veränderung der Targetsubstanz infolge Temperatur- und Radiolyseeffekte untersucht werden.

2. EXPERIMENTELLES

2.1. Verwendete Targetmaterialien und Trägersubstanzen

Ammoniumchlorid, -bromid, -iodid (suprapur), Harnstoff p.a., Semicarbazid p.a., Methylaminhydrochlorid p.a., Natriumformiat p.a., Natriumcyanid p.a., Cyanamid p.a. und die C_1 -Halogenide CH_3X , CH_2X_2 , CHX_3 , CX_4 ($X = Cl, Br, I$) wurden von Merck, Darmstadt, bezogen und Formamidinhydrochlorid p.a., Guanidinhydrochlorid p.a., Aminoguanidinsulfat-Monohydrat p.a. von der Firma Riedel De Haën, Seelze-Hannover.

Da die heißen Kohlenstoffatome eine hohe Reaktivität mit Sauerstoff zu den unerwünschten Produkten ^{11}CO und $^{11}CO_2$ aufweisen, ist es unerlässlich, den Sauerstoffgehalt der verwendeten Targetmaterialien so gering wie möglich zu halten. Dazu wurden die Ammoniumhalogenide im Vakuum bei 10^{-1} Pa und 470 K in einem Quarzgefäß sublimiert. Anschließend wurde das Sublimationsgefäß in eine mit Argon 5.0 betriebene Glove-Box gebracht. Das Argon wurde von der Firma Messer Griesheim hergestellt und enthielt 99,999% Ar (max. 1,6 vpm N_2 ; 1,3 vpm O_2 ; 1,2 vpm H_2O -Dampf). Die Salze wurden hier gemörsert, je 200 ± 4 mg abgewogen und mit $2 \cdot 10^8$ Pa in die Targets gepreßt. Es entstanden so Pillen, die transparent waren und einen guten Wärmekontakt zum Boden des Targets hatten.

2.2. Targetkonstruktion

Zum Bestrahlen der Proben wurden zwei verschiedene Targets verwendet: ein wassergekühltes und ein flüssig- N_2 -Kryostat. Abbildung 2 zeigt die erste Targetanordnung. Bei dieser Konstruktion mußte darauf geachtet werden, daß eventuell entstehende Gase nicht entweichen konnten, da einmal gasförmige ^{11}C -Produkte auftreten konnten und zum anderen als Radiolyseprodukt Wasserstoff und Stickstoff erwartet wurden. Die Gasphase mußte also nach der Bestrahlung gesammelt und analysiert werden. Dazu wurde ein Becher aus Edelstahl (V4A) mit 13 mm Innendurchmesser konstruiert, der durch eine mit O-Ringen gedichtete 16 μm Aluminiumfolie verschlossen werden konnte und

ein Volumen von 2,6 ml besaß. Diese Form des Targets bietet außerdem die Möglichkeit, das bestrahlte Salz ohne Verluste zu lösen. Die gesamte Targetanordnung (Abb. 2) bestand aus einem Flansch, der an das Bestrahlungsrohr montiert wurde und das Zyklotronvakuum gegen die Außenatmosphäre mit einer 20 μm Ti-Folie abdichtete.

Wassergekühltes Target

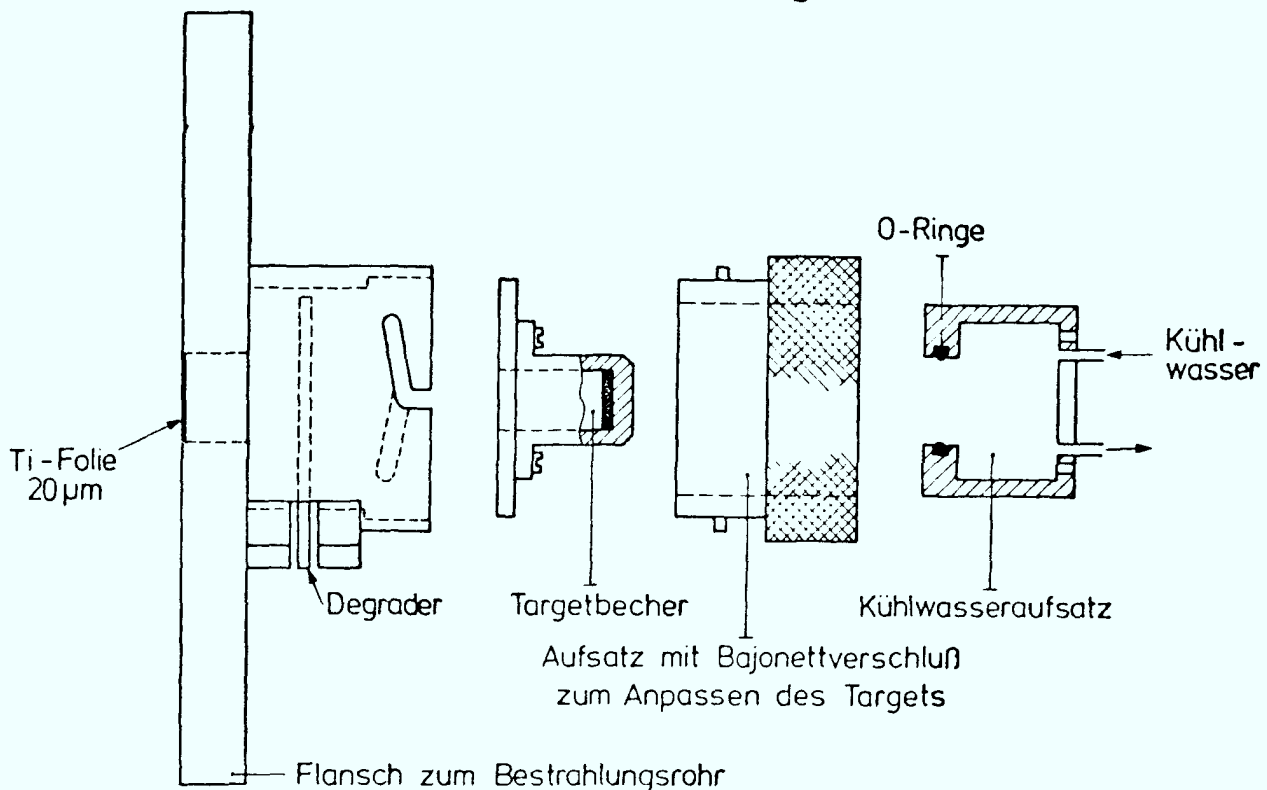


Abb. 2 Wassergekühltes Target (Explosionszeichnung)

Bei einigen Bestrahlungen wurde eine Energiedegradation des Protonenstrahls von 20 auf 13 MeV notwendig, da bei anderen Experimenten häufig mit 20 MeV p bestrahlt wurde und eine Energieumschaltung einen erheblichen Zeitverlust bedeutet hätte. Der Degrader war hinter der Ti-Folie angeordnet und bestand aus einer mit Wasser gekühlten Aluminiumscheibe von $3,308 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$ Schichtdicke [43]. Der eigentliche Targetbecher (s. auch Abb. 6) wurde durch einen Halterring mit Bajonettverschluß auf den Flansch gedrückt. Der Kühleraufsatz wurde dann auf das Target gesteckt und ermöglichte eine 2π -Wasserkühlung.

Die Entnahme des Targets aus der Halterung dauerte ca. 10 s, so daß die Strahlenbelastung für den Operateur gering blieb.

Die zweite Targetanordnung, die auf eine Kühlung mit flüssigem Stickstoff ausgelegt ist, zeigt Abb. 4. Der eigentliche Targethalter ist im Detail in Abb. 3 zu sehen.

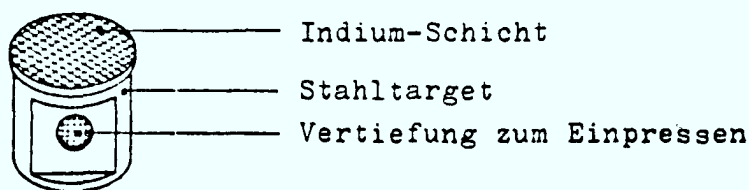


Abb. 3 Tieftemperatur-Targethalter

Das zu bestrahlende Salz wurde hier ebenfalls in der Glove-Box in die runde Vertiefung von 13 mm Durchmesser eingepreßt. Darüber wurde eine 16 μ m Aluminium-Folie festgeklebt, wobei sich der Klebstoff außerhalb der rechteckigen Ausfräsung befand und nicht vom Protonenstrahl getroffen wurde.

Der Targethalter wurde dann im Kryostaten mit einer Schraubvorrichtung an den Boden des Flüssig-Stickstoff-Tanks gepreßt. Eine aufgelötete Indiumschicht sorgte dabei für einen guten Wärmekontakt. Durch ein Schleusensystem konnte der Targethalter in den Kryostaten ein- und ausgeführt werden, ohne daß das Vakuum der Bestrahlungskammer unterbrochen werden mußte. Dies hatte den Vorteil, daß sich alle kalten Teile immer im Vakuum befanden und nicht beschlagen, bzw. Eis ansetzen konnten. Diese Konstruktion ermöglichte außerdem eine schnell aufeinanderfolgende Bestrahlung mehrerer Proben. Eine Abschätzung der Temperatur der Probe während der Bestrahlung wurde anhand des folgenden Vorversuchs durchgeführt.

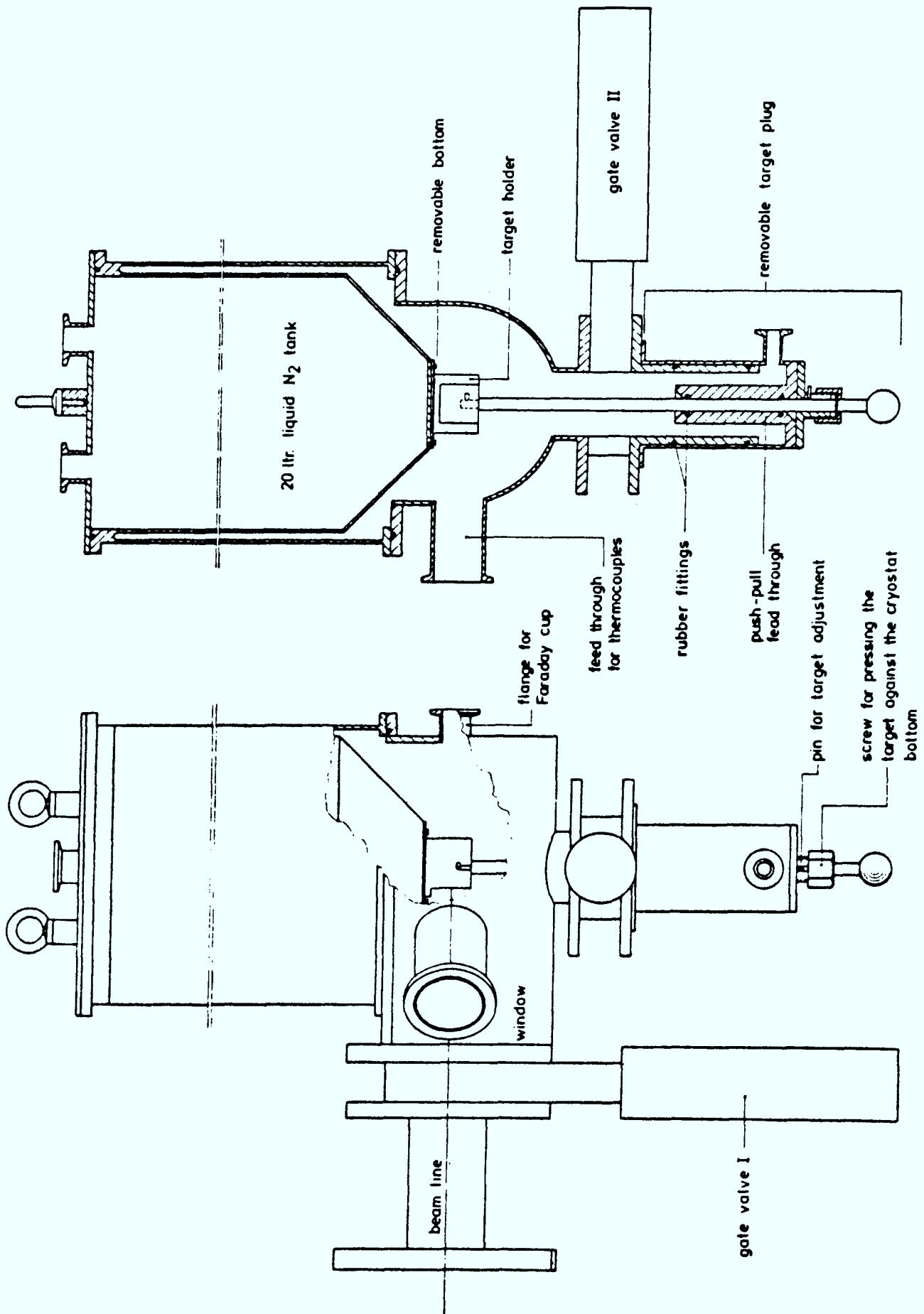


Abb. 4 Schemazeichnung des Kryostaten [44]

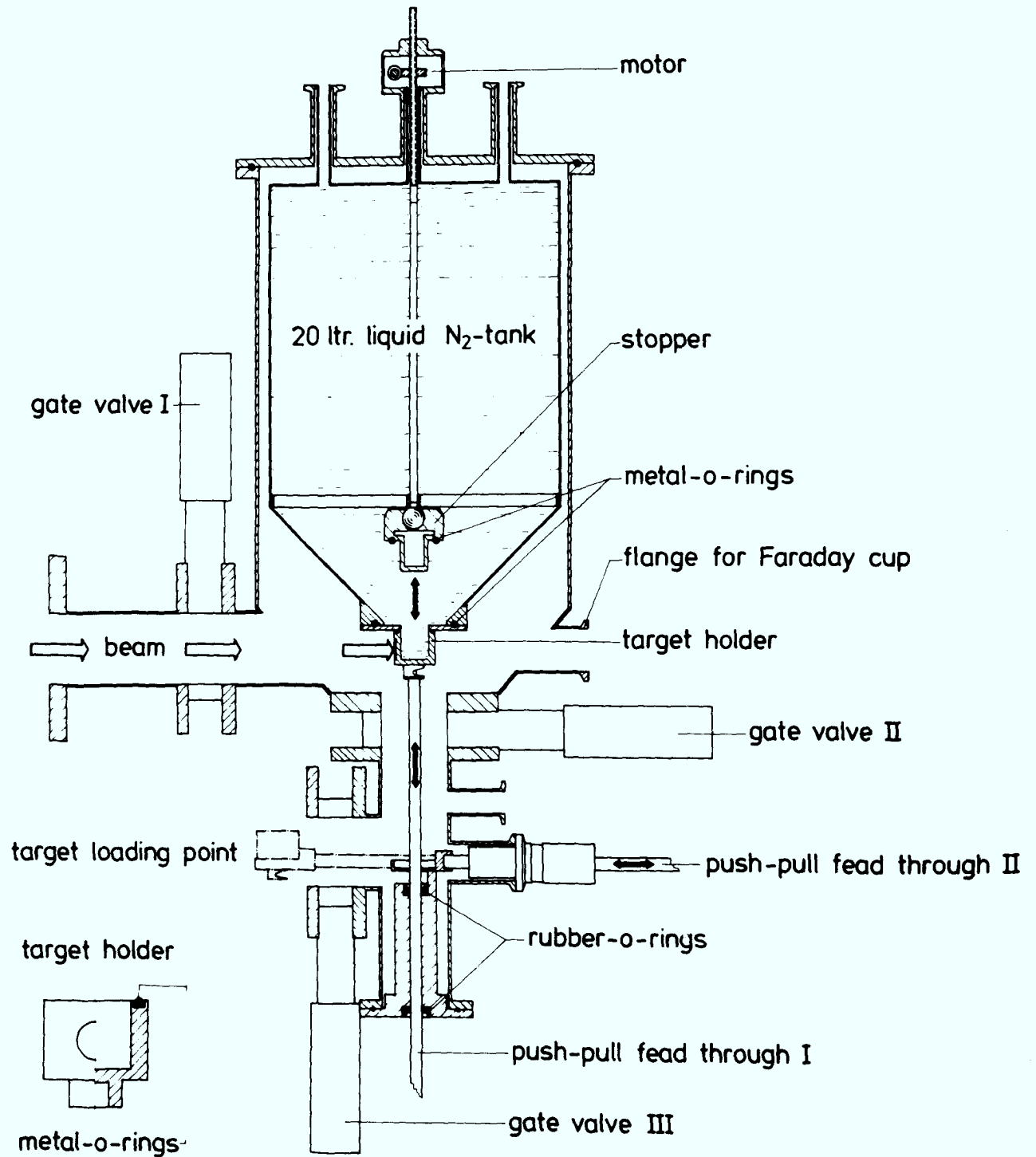


Abb. 5 Schemazeichnung des verbesserten Kryostaten

Der Targethalter wurde elektrisch beheizt und die Temperatur über ein Thermoelement gemessen. Die tiefste erreichbare Temperatur nach Montage im Kryostaten lag bei 130 ± 10 K. 77 K wurden nicht erreicht, da durch die Haltestange Wärme zugeführt wurde. Bei einer Heizleistung von 20 Watt, die der thermischen Leistung eines Protonenstrahls von $5 \mu\text{A}$ und 4 MeV Energieverlust im Target entspricht, lag die Temperatur bei 163 ± 20 K.

Da sich im Laufe der Arbeiten herausstellte, daß die Kühlleistung infolge Wärmeübergangsschwierigkeiten dieser Kryostatenanordnung für Strahlströme über $10 \mu\text{A}$ nicht ausreichend war, wurde mit der Konstruktion einer neuen Anordnung begonnen (s. Abb. 5). Hierbei wird das Target ebenfalls durch ein Schleusensystem in den Kryostaten eingebracht. Es besteht aus einem Topf, der nach Öffnen eines Stopfens im Tank direkt mit flüssigem Stickstoff gefüllt wird. Dieser Kryostat befand sich zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit in Bau.

2.3. Bestrahlungsbedingungen, Dosisberechnung, Abschätzung der Probestemperatur

Die Bestrahlungen wurden am Kompaktzyklotron CV 28 (Cyclotron Corp.) der KFA Jülich durchgeführt. Der Protonenstrahl hatte eine Energie von 13 MeV. Die Strahlströme variierten von 0,1 bis $5 \mu\text{A}$ und die Bestrahlungszeiten von 3 s bis 60 min (vgl. auch Tabelle I im Anhang). Am Strahlrohrende waren vier Sektorenblenden angebracht, die so eingestellt wurden, daß der Strahl einen Durchmesser von 13 mm hatte. Da eine Strommessung an jeder einzelnen Blende erfolgte, war es möglich, die Strahlform zu kontrollieren und so eine gleichmäßige Bestrahlung der Probe sicherzustellen. Der Strahlstrom wurde mit einer Integratoreinheit gemessen, die es erlaubte, die Ladungsmenge zu bestimmen, die das Target getroffen hatte. Bei Kenntnis der Energieabsorption im Target ist somit eine Berechnung der absorbierten Dosis möglich.

Die Energieabsorption wurde anhand der Bethe-Formel berechnet:

$$B_E = \frac{dE}{dx} = \frac{2 \cdot \pi \cdot z_i^2 \cdot e^4}{m_o \cdot c^2 \cdot \beta^2} \cdot NZ \left[L \cdot n \frac{2 \cdot m_o \cdot c^2 \cdot \beta^2 \cdot Q_{\max}}{I^2 \cdot (1 - \beta^2)} - 2 \cdot \beta^2 \right] \quad (2)$$

- B_E : Bremsvermögen, $J \cdot cm^2 \cdot g^{-1}$
 z_i : Ordnungszahl des Geschoßteilchens
 e : Ladung eines Elektrons, $A \cdot s$
 m_o : Ruhemasse eines Elektrons, g
 c : Lichtgeschwindigkeit, $cm \cdot s^{-1}$
 β : Geschwindigkeit des Geschoßteilchens pro Lichtgeschwindigkeit
 NZ : Anzahl der Elektronen pro Targetvolumen
 $Q_{\max}$: Wärmetönung, $J \cdot s$
 I : Ionisationspotential des Targetmaterials, $J \cdot s$
 E : Energie des Geschoßteilchens, $J \cdot s$

Für diese Rechnung stand das Programm GARY des Zentralinstitutes für Mathematik der KFA Jülich zur Verfügung. Dieses Programm behandelt Verbindungen wie Mischungen aus den Elementen und berechnet deren Bremsvermögen nach folgender Formel, s.[43]:

$$\left. \frac{dE}{d(\beta x)} \right|_n = \frac{\sum_i^n N_i \frac{dE}{d(\beta x)}_i}{\sum_i^n N_i} \quad (3)$$

- N_i : relative Anzahl der Atome jedes Elementes
 n : Anzahl der verschiedenen Elemente in der Mischung

Um die Energieabhängigkeit des Bremsvermögens zu berücksichtigen, wurde das Target in zwanzig gleiche Schichten unterteilt und die Energieabnahme für jede Schicht berechnet. Die Ergebnisse können einen Fehler bis 20% beinhalten; sie sind in Tabelle 4 kurz zusammengestellt.

Die Dosis wurde in ($\text{eV} \cdot \text{Molekül}^{-1}$) angegeben, wie es im Arbeitsgebiet der Chemie heißer Atome in der Gasphase üblich ist. Da es sich hier jedoch um Ionenkristalle handelt, ist die Bezeichnung "Molekül" nur formal richtig. Sie wurde aber beibehalten, um einen Vergleich mit anderen Arbeiten zu erleichtern.

Interessant für die Beurteilung der Produktspektren und deren Dosisabhängigkeit ist die Temperatur der Proben während der Bestrahlung. Leider konnte dieser Parameter nicht direkt gemessen werden, da der Temperaturfühler dem intensiven Protonenstrahl ausgesetzt wäre und daraus eine Fehlmessung resultiert hätte. Beim Target mit Wasserkühlung muß man davon ausgehen, daß bei höchster Dosisleistung ($\hat{=}$ 5 μA Strahlstrom) in den vorderen Teilen der Proben schon einmal die Sublimationstemperatur des NH_4Cl erreicht werden konnte. Bei niedrigerer Dosisleistung ($\leq$ 1 μA) wird allerdings die Temperatur 400 K kaum überschreiten. Das Wärmetransportproblem liegt hauptsächlich in der Probe selbst, die ein Isolator ist, und deren Kontakt zum Targetboden. Der Stahlbecher wird sich kaum über 350 K erhitzen, wie eine Überschlagsrechnung ergab. Bei den Tieftemperaturexperimenten wird anhand des Vorversuches mit dem Kryostaten (s. Abschnitt 2.2.) davon ausgegangen, daß sich die Probe nicht über Raumtemperatur erwärmen wird.

Tabelle 4 : Dosisbelastung bei einer Bestrahlung von Ammoniumhalogeniden mit $1 \mu\text{A}\cdot\text{s}$
 ^{13}MeV Protonen

Target (200 mg)	spez. Energieverlust ($\text{MeV}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Moleküle pro Target	Dicke des Targets (cm)	Dosis ($\text{eV}/\text{Molekül}$)	(Mrd)
NH_4Cl	50	$2,23 \cdot 10^{21}$	$9,9 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	2,52
NH_4Br	66	$1,23 \cdot 10^{21}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	2,05
NH_4I	116	$8,31 \cdot 10^{20}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	2,11

2.4. Aufarbeitung der bestrahlten Proben

Das wassergekühlte Target wurde nach der Bestrahlung an eine Vakuumapparatur mit Töplerpumpe angeschlossen (s. Abb. 6). Nach Evakuieren des Raumes A wurde die Töplerpumpe in Betrieb genommen und das Volumen B nach Durchstoßen der Folie mit einem Stahldraht in die Gasfalle C und das Gasaliquot D gepumpt. Der Vorgang des Töplerns wurde viermal wiederholt, um die Gase quantitativ zu überführen. Ein Zusatz von Träger (CO , CO_2 , CH_4 und flüchtige C_1 -Halogenide) durch das Septum S sollte eine Absorption der trägerfreien Produkte an den Glaswänden und der Quecksilberoberfläche weitgehend verhindern. Das Volumen der Gasfalle C betrug 6 ml, das des Aliquots D 5 ml. Das Quecksilber wurde beim letzten Töplervorgang bis zu einer ausgemessenen Marke hochgedrückt, so daß das gesamte Gasvolumen 12 ml ausmachte.

Danach wurde 1 ml H_2O , in dem die bekannten Trägersubstanzen gelöst waren, durch das Septum zu der Probe im Targetbecher gegeben. Mit Hilfe eines Magnetrührers, der schon vorher auf die Folie gelegt worden war und nun in den Targetbecher gestoßen wurde, konnte die Probe schnell gelöst werden. Von dieser Lösung wurden 50 μl auf die HPLC-Säule gegeben und 3 mal 50 μl als Aliquot genommen. Die Proben, die im Kryostaten bestrahlt wurden, wurden nach Aufreißen der Folie aus dem Targethalter entfernt und ebenfalls in 1 ml H_2O mit Trägersubstanzen gelöst. Hier war eine Aufarbeitung der Gasphase nicht möglich.

2.5. Radiogaschromatographie

Für diese Messungen stand ein Gaschromatograph L 350 der Firma Siemens zur Verfügung. Das Gerät ließ ein Temperatur-programmiertes Arbeiten nach dem Zwei-Säulen-Prinzip zu. Die Regulierung des Trägergasdurchflusses erfolgte über ein Blendenswahl-schalter und ein Niederdruckventil, das den Säulenvordruck konstant hielt. Im Ofendeckel waren sowohl zwei Einspritzblöcke mit Septum als auch ein Probeneinlaßventil für Gasdosierung vorhanden. An dieses Ventil wurden über zwei 6 mm

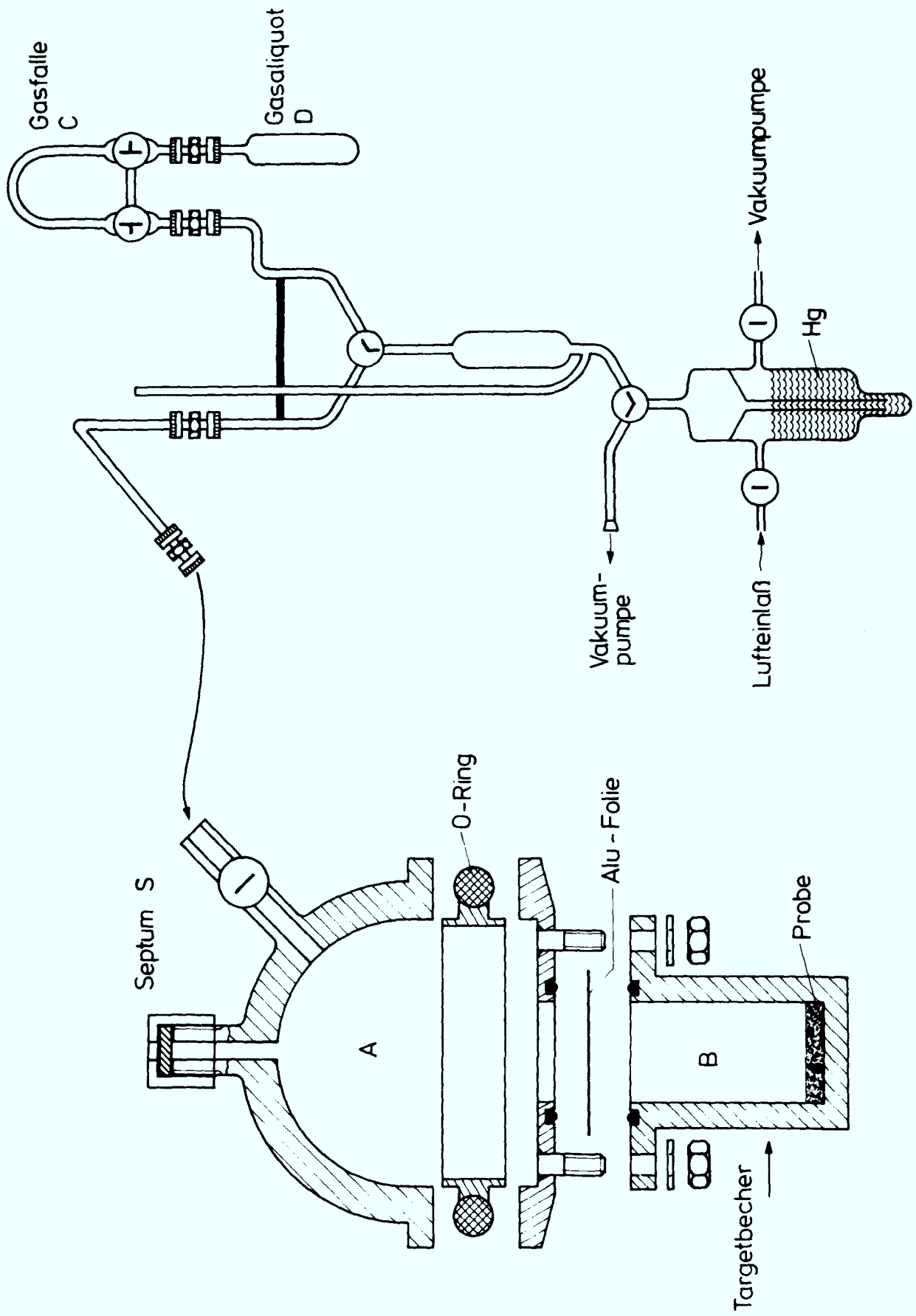


Abb. 6 Apparatur zur Aufarbeitung der bestrahlten Targets mit Töplerpumpe

Cajon-Ultra-Torr-Einheiten die zu analysierenden Gasfallen angeschlossen. Die Säulen waren 2,0 m lange, zu Spiralen ($\varnothing = 105$ mm) gewendelte Glasrohre mit 3 mm Innendurchmesser. Als Säulenmaterial wurde Porapak S von Waters Associates Inc., Milford, verwendet. Am Wärmeleitfähigkeitsdetektor war ein Stahlkapillarrohr angeschlossen, das zu einer Schleife in einem NaI-Bohrlochkristall führte [45]. Diese Kapillare und die Schleife waren heizbar. Die Ausgänge beider Detektoren waren an einen Zwei-Kanal-Kompensationsschreiber angeschlossen. Die Aktivitätszählrate wurde zusätzlich von einem Drucker in 10 s-Intervallen dokumentiert. In Tabelle 5 sind die Trenndaten für einige wichtige Substanzen zusammengefaßt, die bei den in Tabelle 6 angegebenen Säulenbedingungen gemessen wurden.

Tabelle 5: Retentionsdaten der Trägersubstanzen in der Gaschromatographie (t'_R : Retentionszeit, V_N : Netto-retentionsvolumen, k' : Massenverteilungskoeffizient N: effektive Bodenzahl)

Substanz	t'_R min	V_N ml	k'	N
O_2/N_2	0	0	-	-
CO	0.1	2.5	0.1	1600
$CH_4/^{79}Kr$	0.6	15.0	0.6	576
CO_2	2.8	70.0	2.8	2000
C_2H_6	5.1	127.5	5.1	2600
CH_3OH	12.1	302.5	11.0	11570
NH_3	13.4	335.0	12.2	2374
CH_2Cl_2	19.8	496.0	17.5	17424
$CHCl_3$	25.8	646.2	20.7	9660
CCl_4	30.3	757.0	26.9	6987
CH_2Br_2	32.5	812.0	32.5	2704
$CHBr_3$	65.7	1642	65.7	522

Tabelle 6: Trennbedingungen zur Gaschromatographie

Chromatographieart:	Adsorptionschromatographie
Säulendimension	: Glasspirale l= 4m, $\varnothing_i = 3\text{mm}$, $\varnothing_s = 110\text{mm}$
Füllmaterial	: Porapak S, 50 - 80 mesh
Trägergas	: He 5.0
Flow	: 25 ml/min
Detektoren	: WLD, Brückenstrom 150mA NaI - Bohrlochkristall
T, Einspritzblock	: 475 K
T, Detektor	: WLD: 500 K NaI: 300 K
Temperaturprogramm	: isotherm 1 min 300 K programmiert 12 K/min aufheizen isotherm 40 min 453 K programmiert 24 K/min abkühlen

2.6. Radiohochdruckflüssigkeitschromatographie

Die Trennungen der ^{11}C -Produkte in der wässrigen Lösung wurden mit einem Hochdruckflüssigkeitschromatographen der Firma Hupe und Busch F 1010 durchgeführt. Dieses Gerät verfügt über eine Membranpumpe, die den Flow automatisch konstant hält. Zur Probeninjektion diente ein Einspritzblock der Firma Latek, der es ermöglichte, die Proben drucklos auf die Säule zu geben. Die zur Trennung der Kationen benutzte Säule hatte eine Länge von 250 mm, einen Innendurchmesser von 3 mm und war am unteren Ende mit einer 0,5 μm Stahlfritte verschlossen. Als Säulenmaterial hat sich wegen seiner großen Austauschkapazität Aminex A 6 der Firma Bio-Rad am besten bewährt. Es handelt sich hierbei um einen stark sauren Kationenaustauscher mit einer Matrix aus Styrol-divinyl-benzol-Copolimerisaten und einer Korngröße von $17 \pm 2 \mu\text{m}$. Dieser Austauscher wurde jedoch nach 2-3 Wochen Gebrauch merklich zusammengedrückt, so daß am Säulenanfang ein Totvolumen entstand, was die Trennleistung herabsetzte und die Retentionszeiten veränderte. Außerdem betrug der

Durchfluß dann bei Maximaldruck der Pumpe ($2,4 \cdot 10^7$ Pa) nur noch $0,7 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, welcher zu einer nicht mehr akzeptablen Analysenzeit führte. In diesen Fällen wurde eine neue Säule gestopft. Dazu wurde der Austauscher aus der Säule entfernt, mehrfach mit konzentrierter Salzsäure, dann mit Wasser und zuletzt mit Eluens gespült. Danach wurde er wieder nach der "slurry"-Methode in die Säule gefüllt und einen halben Tag bei Maximaldruck der Pumpe gestopft. Nun war die Säule wieder ohne Totvolumen einsatzbereit und konnte mit einem Vordruck von $1,7 \cdot 10^7$ Pa und einem Flow von $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ betrieben werden. Um die Säule mit einem Probenvolumen von $50 \text{ } \mu\text{l}$, das ca. 10 mg Ammoniumhalogenid entspricht, nicht zu überladen, wurde als Eluens eine $0,5 \text{ M}$ NH_4Cl Lösung gewählt. Dies hatte außerdem den Vorteil, daß man den Methylaminträgerpeak gut erkennen konnte, der mit einem sehr ähnlichen Retentionsvolumen wie das Ammoniumion eluiert und von diesem verdeckt worden wäre. Als Detektor zum Messen der Trägerpeaks wurde ein Differentialrefraktometer R401 der Firma Waters verwendet. Die Änderung des Brechungsindex ist die beste Möglichkeit, die hier in Betracht kommenden Trägerionen, die nur kurzwellige UV-Absorptionsbanden besitzen, in wässrigen Salzlösungen zu bestimmen.

Die Radioaktivität wurde mit Hilfe einer Stahlkapillare, die zu einer Spirale von $100 \text{ } \mu\text{l}$ Volumen geformt war, in einem NaI-Bohrlochkristall im Durchfluß gemessen. Die Signale von beiden Detektoren wurden von einem Zweikanalschreiber aufgezeichnet. Die getrennten Zonen wurden dann mit einem Fraktionssammler in 30 s Intervallen aufgefangen und anschließend in einem Auto-Gamma-Zähler der Firma Packard Instruments gemessen. Die gemessenen Retentionsvolumina der Trägersubstanzen sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Die teilweise erheblichen Retentionsvolumina der C_1 -Halogenide sind auf Wechselwirkungen mit der unpolaren Matrix des Kationenaustauschers zurückzuführen. Sie hat in diesem Fall eine ähnliche Eigenschaft wie ein Reversed-Phase-Säulenmaterial. Durch diesen Umstand konnten fast alle Produkte auf einer Säule getrennt werden. Zur Identifizierung der Produkte mit sehr geringen Retentionsvolumina, deren Zuordnung auf der Kationenaustauschersäule unmöglich war, wurde eine Trennung auf einem stark basischen

Tabelle 7: Nettoretentionsvolumina (V_N) der Trägersubstanzen auf Kationenaustauscher Aminex A6 (Eluens: 0,5 m NH_4Cl in H_2O ; pH-Wert: 5,5)

Substanz	V_N (ml)
Formamid	0,9
Cyanamid	1,1
Harnstoff	1,2
Semicarbazid	2,2
Methylamin	9,5
Hydrazin	9,9
Formamidin	18
Aminoguanidin	28
Guanidin	40
CH_3Cl	1,5
CH_2Cl_2	2,9
CHCl_3	5,2
CCl_4	9,0
CH_3Br	2,5
CH_2Br_2	6,6
CHBr_3	17
CH_3I	3,5
CH_2I_2	17

Anionenaustauscher durchgeführt (Aminex A25 der Firma Biorad; Korngröße $17 \pm 2 \mu\text{m}$).

Die Säule war 250 mm lang, hatte einen Innendurchmesser von 4 mm und wurde mit 0,5 m NH_4Cl -Lösung eluiert. Die Retentionsvolumina der hier aufzutrennenden Substanzen sind in Tabelle 8 gezeigt.

Tabelle 8: Nettoretentionsvolumina V_N der Trägersubstanzen auf Anionenaustauscher Aminex A25 (Eluens: 0,5 m NH_4Cl in H_2O ; pH-Wert: 5,5)

Substanz	V_N (ml)
Harnstoff	1,3
Cyanamid	5,4
Cyanid	8,1
Formiat	10,1
Carbonat	17,4

2.7. Messung der Radioaktivität und Störaktivitäten

Zur Messung der Radioaktivitätszählraten stand ein Auto-Gamma-Zähler der Firma Packard Instr. zur Verfügung, dessen Diskriminator auf die 511 keV Linie der Vernichtungsstrahlung der β^+ -Teilchen eingestellt wurde. Die Meßzeit für die Fraktionen der Hochdruckflüssigkeitschromatographie betrug je 30 s, ebenso wie für die drei 50 μl Aliquots der Probenlösung und das Gasaliquot. Bei bekannter Zeitdifferenz zwischen den Messungen sowie zwischen dem Beginn der Messung und dem Bestrahlungsende konnten die Zählraten mit Hilfe eines Kleincomputers (Multi 8 der Firma Intertechnique) um die Halbwertszeit des ^{11}C korrigiert werden. Durch die gemeinsame Bestimmung der Aktivität im Gas- und Flüssigkeitsaliquot war eine vollständige Bilanz möglich.

Wegen der begleitenden Kernreaktionen mußte überprüft werden, ob bei der Bestrahlung der Ammoniumhalogenide mit 13 MeV-Protonen die ^{11}C -Aktivität durch andere Radionuklide verunreinigt war. Störnuklide, die mit den ^{11}C vergleichbare Halbwertszeiten besitzen, können durch die in Tabelle 9 aufgeführten Reaktionen entstehen.

Tabelle 9: Mögliche Positronen-emittierende Störstrahler bei Aktivierung von NH_4X mit 13 MeV Protonen

Kernreaktion	Halbwertszeit
$^{14}\text{N}(\text{p}, \text{pn}) ^{13}\text{N}$	9,96 min
$^{14}\text{N}(\text{p}, \gamma) ^{15}\text{O}$	2,03 min
$^{14}\text{N}(\text{p}, \text{n}) ^{14}\text{O}$	70,95 s
$^{35}\text{Cl}(\text{p}, \text{pn}) ^{34\text{m}}\text{Cl}$	32,0 min
$^{79}\text{Br}(\text{p}, \text{pn}) ^{78}\text{Br}$	6,46 min
$^{81}\text{Br}(\text{p}, \text{pn}) ^{80}\text{Br}$	17,6 min

Von besonderer Bedeutung sind ^{13}N und ^{15}O , weil sie wie ^{11}C ausschließlich Positronenemitter sind. In der Radiogaschromatographie wurde die Reinheitsprüfung auf γ -Störaktivität mit dem γ -Spektrometer Nuclear Data 4420 durchgeführt. Die leichtflüchtigen Fraktionen von ^{11}CO , $^{11}\text{CH}_4$ und $^{11}\text{CO}_2$ wurden in Kühlfallen nach chromatographischer Trennung aufgefangen, die anderen Fraktionen entsprechend ihrem Peakmaximum an Aktivkohleröhrchen adsorbiert. Es ergab sich, daß die $^{11}\text{CH}_4$ -Aktivität beim NH_4Br durch ^{79}Kr (ca. 30%) verunreinigt war. Andere γ -Strahler außer den Positronenemittern konnten in NH_4X nicht nachgewiesen werden.

Verunreinigungen durch ^{15}O und ^{13}N konnten allerdings nicht identifiziert werden, da sie wie ^{11}C nur über die Positronenvernichtungsstrahlung meßbar sind. Auf der Porapak S-Säule war es nicht möglich, ^{13}NN und ^{15}OO von ^{11}CO abzutrennen. Deshalb wurden hier die Fraktionen in Kühlfallen aufgefangen und Abklingkurven gemessen. Es konnten keine Verunreinigungen des ^{11}CO festgestellt werden.

In der HPLC wurden ebenfalls die abgetrennten Fraktionen auf ^{13}N und γ -Strahler überprüft. Abbildung 7 zeigt am Beispiel der Produkte des NH_4Br eine Abklingmessung. Es konnte festgestellt werden, daß bei allen Ammoniumhalogeniden eine Störaktivität ^{13}N ungefähr eine halbe Stunde nach Bestrahlungsende von ca. 2-4% der ^{11}C -Gesamtaktivität in der Form von NH_4^+ -Ionen vorlag.

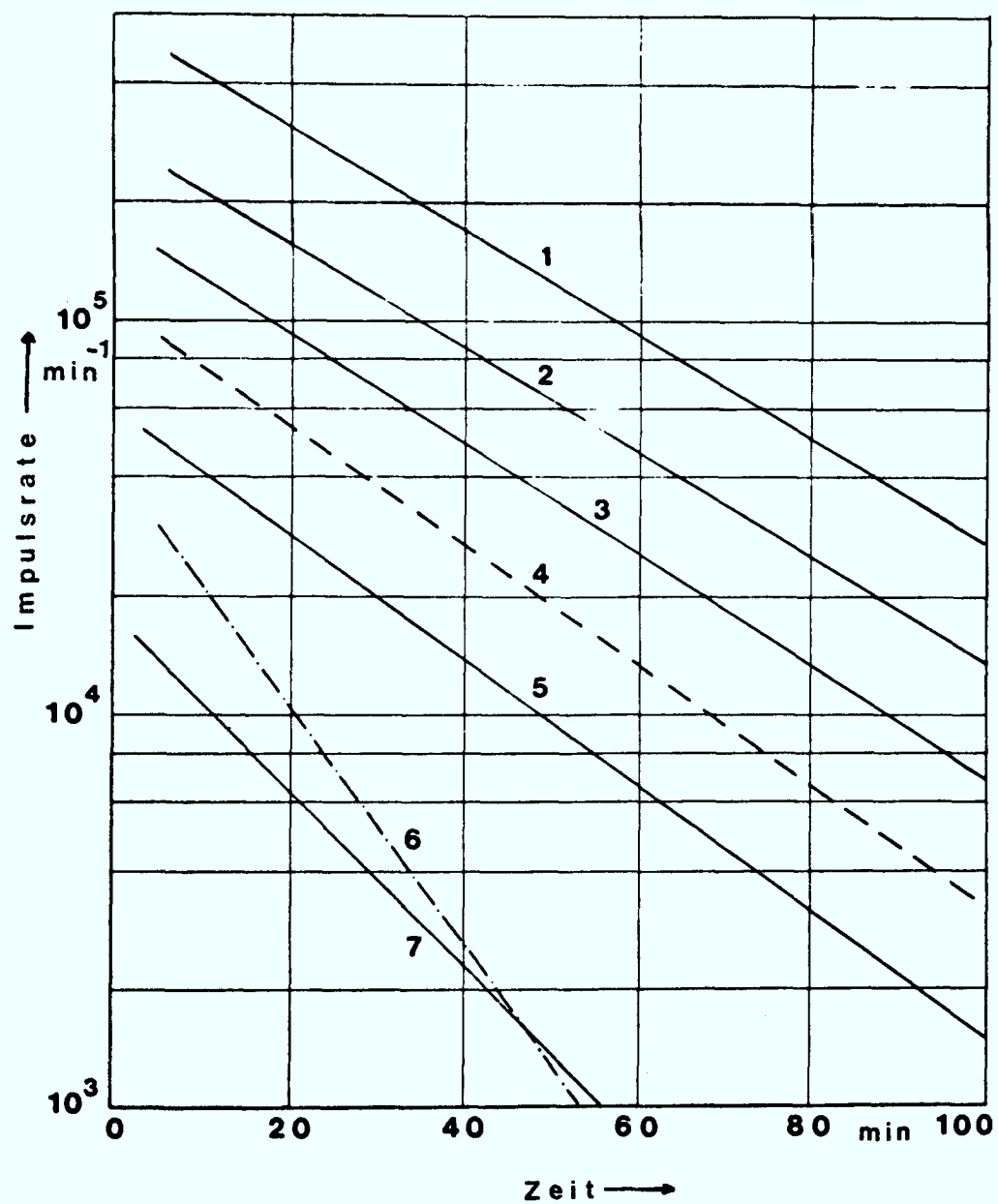


Abb. 7 Abklingkurve einiger mit HPLC aus bestrahltem NH_4Br abgetrennter Produkte

- 1: Guanidin - 2: Methylamin - 3: Formamidin -
 4: theoretische ^{11}C -Abklingkurve - 5: CH_3Br -
 6: theoretische ^{13}N -Abklingkurve - 7: NH_3 bzw. NH_4^+

2.8. Messung der Radiolyseprodukte der Ammoniumhalogenide

Eine Untersuchung der makroskopischen Radiolyse der Targets erfolgte über gaschromatographische Trennung und Bestimmung der gasförmigen Produkte. Die Proben wurden mit hoher Dosis bestrahlt und nach Abklingen der Radioaktivität wurde der Gasraum B (Abb. 6) abgetöplert und analysiert (Fraktion 1). Danach wurde die Probe im Vakuum mit H_2O gelöst und die sich bildenden Gase nach Ausfrieren des Wassers ebenfalls abgetöplert und analysiert (Fraktion 2). Die Gaschromatographie-Säule war 2,0 m lang, zu einer Spirale von 10,5 cm Durchmesser gewandelt und hatte einen Innendurchmesser von 3 mm. Sie war mit Molekularsieb 5SA gefüllt und erlaubte eine Trennung von H_2 , N_2 und O_2 bei Raumtemperatur. Trägergas war He, und der Flow betrug $13 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

Die Menge des gebildeten HX wurde in separaten Vorversuchen durch Durchleiten der Gasmenge über der Probe (Fraktion 1) durch H_2O bzw. nach Auflösen der Probe (Fraktion 2) durch Titration bestimmt. Die gebildeten Halogene wurden nach dem Auflösen der Proben mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung titriert. Iod wurde direkt gegen Stärkelösung bestimmt, Brom und Chlor nach Zusatz von einem Überschuß an Kaliumiodid.

3. ERGEBNISSE

3.1. Zur Radiolyse der Ammoniumhalogenide

Die makroskopischen Veränderungen der Proben zeigten sich bei Dosen unter $1 \text{ eV} \cdot \text{Molekül}^{-1}$ schon äußerlich in einer Verfärbung der Salze. Die NH_4Cl -Pille wurde weißlich trüb, NH_4Br gelb und NH_4I braun. Bei hoher Dosis (50 bis $100 \text{ eV} \cdot \text{Molekül}^{-1}$) waren die Pillen nicht mehr transparent und sogar teilweise umsublimiert, insbesondere im Fall des NH_4Cl (ca. 20%). Das NH_4Br war kräftig gelb, aber kaum angegriffen. Das NH_4I war schwarz, wies aber eine fast unzerstörte Oberfläche auf. Bei den hier angewandten hohen Dosen herrschte in den Targets bei allen Proben nach der Bestrahlung ein erheblicher Überdruck von etwa 10^4 bis $2 \cdot 10^4$ Pa. Diese gasförmigen Radiolyseprodukte bestanden sowohl beim direkten Abtöplern (Fraktion 1) als auch nach dem Lösen in Wasser (Fraktion 2) aus H_2 , N_2 und HX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Außerdem hatte sich freies Halogen gebildet. Die Analysendaten für diese Produkte sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Es zeigte sich, daß beim Auflösen der Proben nur noch wenig Gas in die zweite Fraktion ging. Die unterschiedliche Dosisleistung (a, b in Tabelle 10) hat bei gleicher Gesamtdosis keinen signifikanten Einfluß auf die Mengen der Radiolyseprodukte. Die z.T. beträchtlichen Schwankungen der Werte sind auf die nie ganz konstanten Strahlbedingungen und Nebenreaktionen mit den Targetwänden zurückzuführen.

Die Volumina der Gase sind unter Normalbedingungen gemessen. Die Summenwerte (Σ) der beiden Gasfraktionen und die gebildete Menge freien Halogens sind noch einmal in Tabelle 11 aufgeführt, wo sie als Mol% ins Verhältnis zu den eingewogenen Stoffmengen (200 mg) gesetzt sind. Die Prozentzahlen geben die Anzahl der Atome des Radiolyseproduktes im Verhältnis zur Anzahl der im Target vorgelegten Teilchensorte wieder. Es zeigt sich ein deutlicher Anstieg der Radiolyse mit der Dosis in allen drei Systemen. Dieser Anstieg ist aber nicht immer linear.

Im Vergleich der drei Systeme sind charakteristische Differenzen erkennbar. Es fällt auf, daß im NH_4Cl -System

Tabelle 10: Gas- und Halogenmengen bei der Radiolyse von 200 mg Ammoniumhalogeniden mit 13 MeV Protonen im wassergekühlten Target

System	Dosis ($\text{ev} \cdot \text{Molekül}^{-1}$)	H_2 , ml (NB)		N_2 , ml (NB)		X_2 , mg	HX, mg
		Fraktion 1	Fraktion 2	Fraktion 1	Fraktion 2		Fraktion 1
NH_4Cl	4,2 (a)	2,6±0,5	0,6±0,1	0,3±0,1	0,2±0,1	≤0,1	-
	17 (a)	4,0±0,3	1,1±0,2	0,7±0,2	0,3±0,1	≤0,1	-
	50 (a)	4,8±2,1	0,7±0,7	2,0±0,3	0,5±0,3	0,9±0,5	1,7±0,3
	50 (b)	5,1±2,2	1,0±1,1	1,0±0,5	0,1±0,7	0,7	-
NH_4Br	6,2 (a)	3,8±0,6	0,7±0,3	0,5±0,1	0,3±0,1	3,2±0	-
	25 (a)	5,8±0,7	0,3±0,2	1,6±0,7	0,2±0,2	14,4	-
	72 (a)	9,1±4,1	1,3±0,1	3,0±0,9	0,6±0,2	21,9±1,8	1,7±0,7
	72 (b)	13 ±3	0,9±0,3	4,0±0,7	0,6±0,2	>10	-
NH_4I	1,8 (a)	0,9±0,2	0 ±0	0,1±0	0,2±0,1	9,6±0,6	-
	9,2 (a)	2,9±0,2	0,6±0,2	0,2±0,1	≤0,1	26,7±1,8	-
	37 (a)	5,3±0,4	1,0±0,1	0,3±0,1	0,1±0,1	25,8±4,8	-
	111 (a)	6,7±3,7	0,8±0,7	0,3±0,1	0,1±0,1	42,7±11,7	<0,1
	111 (b)	7,8±1,8	0,6±0,1	0,5±0,1	0,1±0,1	52 ±5	<0,1

(a) Strahlstrom: 5 μA

(b) Strahlstrom: 1 μA

Tabelle 11: Gesamtausbeute* der gasförmigen Radiolyseprodukte
in Mol% des eingesetzten Feststoffes

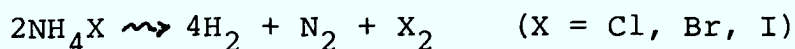
(a) Strahlstrom: 5 μ A; (b) Strahlstrom: 1 μ A

System	Dosis (eV·Molekül ⁻¹)		H ₂	N ₂	X ₂	HX
NH ₄ Cl	4,2	(a)	1,9	1,2	<0,1	-
	17	(a)	2,9	-	-	-
	50	(a)	3,3	6,1	0,7	0,7
	50	(b)	2,6	2,6	0,5	-
NH ₄ Br	6,2	(a)	5,0	3,6	2,0	-
	25	(a)	7,2	-	9,0	-
	72	(a)	10,9	16,2	13,8	0,5
	72	(b)	15,4	20,7	>6	-
NH ₄ I	1,8	(a)	1,5	1,9	5,5	-
	9,2	(a)	5,7	1,3	15,3	-
	37	(a)	9,6	2,6	14,7	-
	111	(a)	11,9	2,6	24,4	<0,1
	111	(b)	10,7	3,9	27	<0,1

* Σ aus Tabelle 10;

mittlerer Fehler $\pm 20\%$

wenig X₂, beim NH₄Br viel N₂ gebildet wird und daß beim NH₄I das Halogen überwiegt. Die G-Werte für das Halogen X₂ betragen beim NH₄Cl 0,006 $\pm$ 0,002, beim NH₄Br 0,15 $\pm$ 0,05. Beim NH₄I reichen sie von 1,5 bei kleinen bis zu 0,12 bei hohen Dosen. Die Prozentwerte in Tabelle 11 sollten eigentlich in einem einfachen stöchiometrischen Zusammenhang stehen. Er ist aber nicht zu erkennen, da neben der einfachen Zerlegung nach:



sicher noch andere Produkte wie z.B. Hydrazin an dem Prozeß beteiligt sind. Sie konnten jedoch bisher noch nicht mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden.

Die Bestimmung des Wasserstoffs kann einen Fehler aufweisen, da H_2 während der Bestrahlung durch die sich aufheizende Stahlfolie des Targets diffundiert. Bei Raumtemperatur ist kein nennenswerter Verlust zu erwarten [46,47]. Die in den Tabellen 10 und 11 angegebenen Werte stellen also keine Absolutwerte der Radiolyse dar. Aus ihrem Verhältnis zur Bestrahlungsdosis können aber dennoch wertvolle Schlüsse gezogen werden.

3.2. Radiogaschromatographische Erfassung der flüchtigen ^{11}C -Rückstoßprodukte

Mit Hilfe der Radiogaschromatographie konnten als Produkte ^{11}CO , $^{11}CO_2$, $^{11}CH_4$ in allen drei untersuchten Ammoniumhalogeniden gefunden werden. Im NH_4Cl waren außerdem $^{11}CH_3Cl$, $^{11}CH_2Cl_2$, $^{11}CHCl_3$ und $^{11}CCl_4$, im NH_4Br $^{11}CH_3Br$, $^{11}CH_2Br_2$ und $^{11}CHBr_3$ sowie im NH_4I $^{11}CH_3I$ vorhanden. Im allgemeinen war die ^{11}C -Radioaktivität in der Gasphase relativ gering ($<<1\%$) mit Ausnahme der höchsten Dosis (s. Tabellen 12,14).

Die oben genannten C_1 -Halogenide befanden sich nur zu einem sehr kleinen Teil in dem abgetöplerten Gasvolumen. Sie tauchten daher fast vollständig in der Lösung auf und wurden durch HPLC (s. Abschnitt 3.3.) aufgetrennt. $H^{11}CN$, $^{11}CH_3OH$ und $H_2^{11}CO$ wurden nicht gefunden.

Die Gasaktivität setzte sich in der Hauptsache aus ^{11}CO und $^{11}CO_2$ etwa im gleichen Verhältnis zusammen. $^{11}CH_4$ machte ca. 10% des Kohlenstoffoxidanteils aus. Auch der relativ große Gasanteil bei der höchsten Dosis im NH_4Cl -System bestand zum überwiegenden Teil aus ^{11}CO und $^{11}CO_2$. Im NH_4Br war eine Bestimmung der Gasaktivität nicht möglich, da die Radiolyseprodukte (Br_2 , HBr) mit dem Quecksilber der Töplerpumpe reagierten.

Bei den Versuchen, die mit dem Kryostaten (Abschnitt 2.2.) durchgeführt wurden, war eine Messung des Gasraumes aus Konstruktionsgründen nicht möglich.

3.3. HPLC-Chromatogramme der ^{11}C -Rückstoßprodukte in wässriger Lösung

Typische Radiochromatogramme für die Trennungen auf dem Kationenaustauscher Aminex A6 sind in Abb. 8 für die Systeme NH_4Cl , NH_4Br und NH_4I gezeigt. Die Zuordnung der Aktivität ist somit bei jedem Lauf möglich, obwohl die Retentionsvolumina bis zu 10% variieren können. Zu beachten ist, daß durch die Reihenschaltung der Detektoren und den Abstand der beiden Schreiberfedern eine Differenz des Aktivitäts- zum Trägerpeak auftaucht. Zur Erhärtung der Zuordnung wurden die Ergebnisse der Anionentrennung (s.u.) und die vorangegangenen Untersuchungen [24,42] herangezogen. Außerdem wurde ein Teil der Proben bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand wieder in H_2O aufgenommen und erneut über den Kationenaustauscher geschickt. Die hierbei verschwindenden Peaks können leicht flüchtigen Produkten (C_1 -Halogenide) zugeordnet werden. Die Chromatogramme der Anionentrennungen auf Aminex A25 sind in Abb. 9 wiedergegeben.

3.3.1. NH_4Cl -System

Der relativ kleine Peak (1) in Abb. 8 tritt beim NH_4Cl wie auch bei den anderen Targetsubstanzen auf und zeigt keine chromatographische Retention. Er ist beim NH_4Cl am größten (ca. 2% der Gesamtaktivität) und ist auch auf der Anionenaustauschersäule nicht abzutrennen. Es könnte sich um gelöste Gase (^{11}CO , $^{11}\text{CH}_4$) handeln, da Anionen und unpolare Substanzen (C_1 -Halogenide) nicht in Frage kommen. Peak (2) zeigt ein Retentionsvolumen von $0,7 \pm 0,2$ ml. Unter ihm könnten sich mehrere Substanzen verbergen, nicht-ionische wie Methanol oder Methylchlorid, Formamid oder Semicarbazid, dann auch Anionen wie Formiat oder Carbonat.

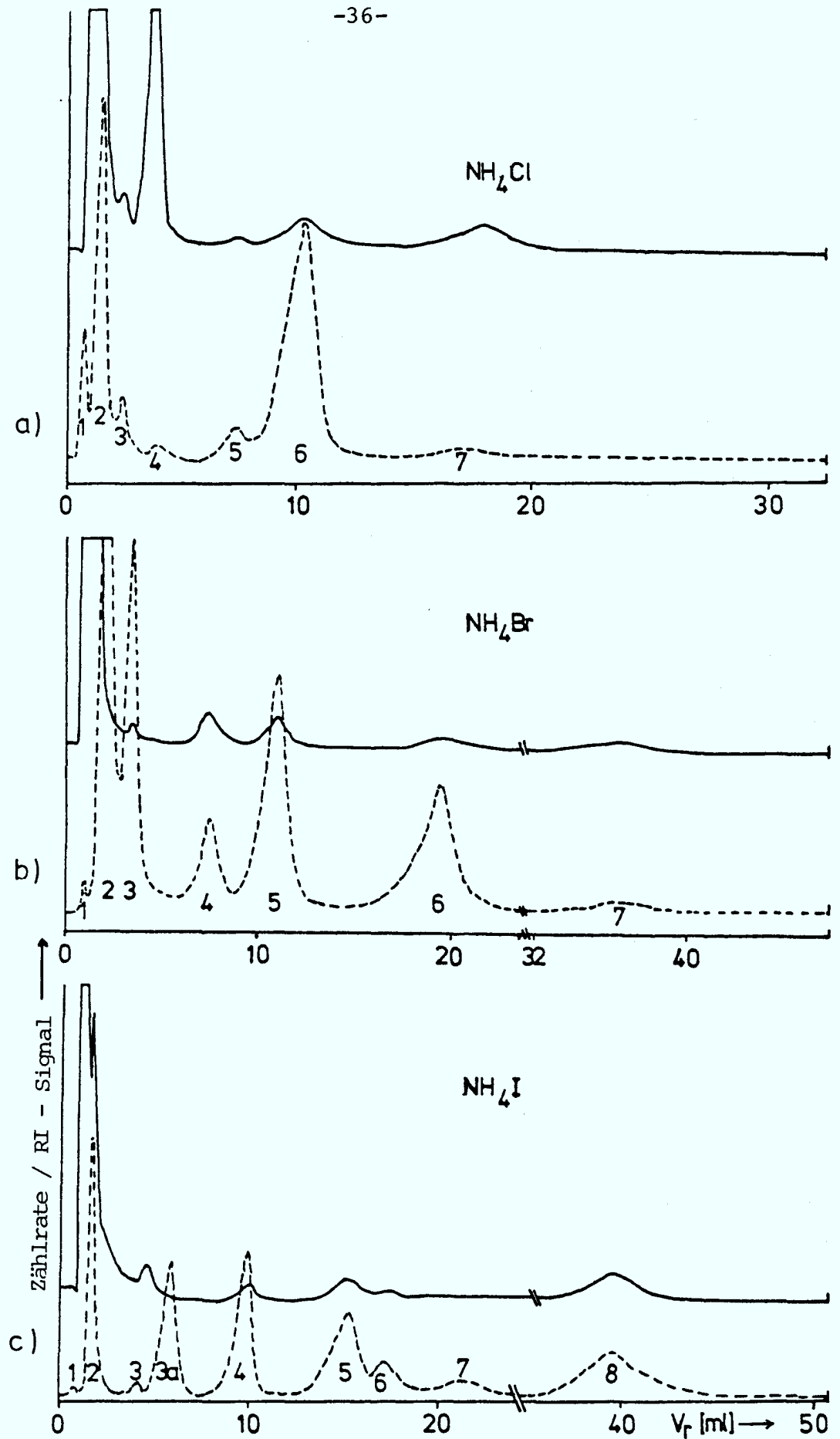


Abb. 8 Typische HPLC-Chromatogramme der Kationenaustauscher-Trennung auf Aminex A6; Trennbedingungen s. Abschnitt 2.6. -
durchgezogene Linie: Radioaktivität
gestrichelte Linie : Trägersubstanzen im RI-Detektor

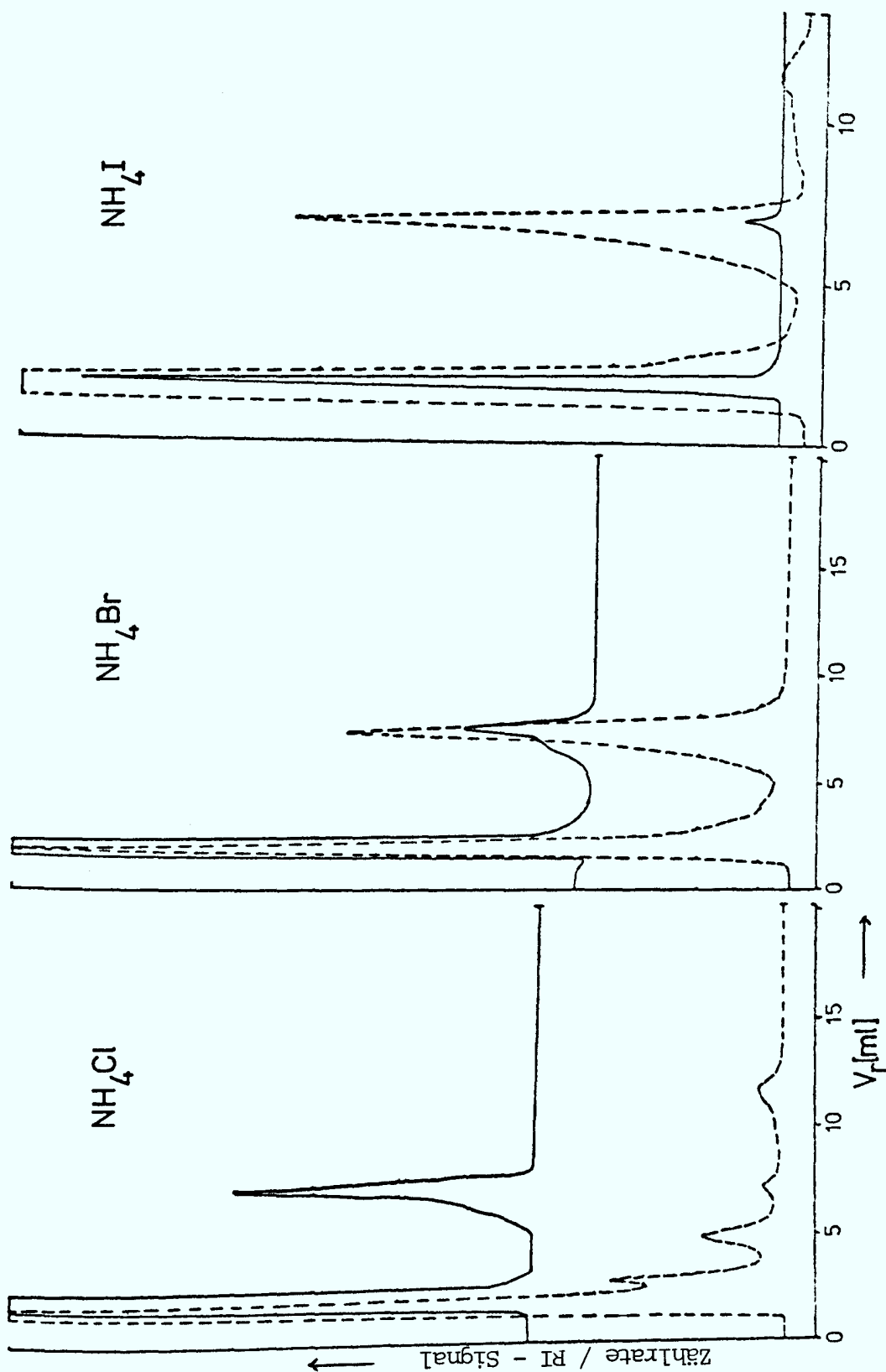


Abb. 9 Typische HPLC-Chromatogramme der Anionenaustauscher-Trennung auf Aminex A25; Trennbedingungen s. Abschnitt 2.6.

Der Vergleich mit der Trennung auf dem Anionenaustauscher und den früheren Untersuchungen [24,42] zeigt, daß insbesondere Sauerstoff-haltige Produkte wie Formamid und Carbonat vorhanden sind. Kritisch ist die Zuordnung des Methylchlorids, das auch auf dem Anionenaustauscher nicht abtrennbar ist. Diese Verbindung wurde in den Voruntersuchungen mit Hilfe einer Trennung auf einer HPLC-Reversed-Phase-Säule bei einer mittleren Dosis zu $\leq 5\%$ gefunden. Es besteht hier aber auch die Möglichkeit, daß andere Spezies mitgemessen wurden.

Aus den Versuchen zur Bestimmung der flüchtigen Produkte des Peaks (2) durch Eindampfen ergibt sich ein prozentualer Anteil des CH_3Cl um etwa 3%. Eine kleine Menge ($<1\%$) Cyanamid war der Anionenaustauschertrennung zu Folge ebenfalls vorhanden.

Der Peak (3) wurde dem CH_2Cl_2 zugeordnet, da er dasselbe Retentionsvolumen besitzt und von einer flüchtigen Verbindung stammen muß. Auf dieselbe Art konnten Peak (4) als CHCl_3 und Peak (5) als CCl_4 identifiziert werden. Peak (6) ist das Methylamin-Kation und Peak (7) das Formamidin-Ion. Diese beiden Ionen haben auf der Anionenaustauschersäule kein Retentionsvolumen und sind nicht flüchtig. Bei Änderung des Eluens von NH_4Cl zu einer LiCl -Lösung vergrößerte sich die Retentionsvolumina dieser radioaktiven Kationen, ebenso wie das der zugesetzten Träger. Damit ist die Zuordnung dieser Produkte eindeutig. Die in den Voruntersuchungen [24,42] als Semicarbazid und Methylhydrazin identifizierten Peaks und die vermutete protonierte Form des Methylenimins konnten damit den C_1 -Chloriden zugeordnet werden.

3.3.2. NH_4Br -System

Der Peak (1) (Abb. 8b)) scheint derselbe wie im NH_4Cl -System, ist jedoch im ganzen gemessenen Dosisbereich kleiner als dort. Peak (2) hat ein Retentionsvolumen von $1,0 \pm 0,2$ ml, was dem des Cyanamids (Tabelle 7) entspricht. Diese Zuordnung wird erhärtet durch die Abtrennung des Cyanamids auf der Anionenaustauschersäule (s. Abb. 9). Beide fraglichen Peaks haben dieselbe Größe,

wenn man beide Trennungen mit derselben Probe durchführt. Ebenso wie unter 3.3.1. beschrieben, wurde Peak (3) dem CH_3Br und Peak (4) dem CH_2Br_2 zugeordnet. Peak (5) ist wieder das Methylammonium-Ion und Peak (6) das Formamidinium-Ion. Peak (7) mit einer langen Retentionszeit, die sich bei Änderung des Eluens in demselben Maß wie die der makroskopischen Trägersubstanz verändert, ist das Guanidinium-Ion. In der vorangegangenen Arbeit [42] wurde von 2% CHBr_3 berichtet. Diese relativ kleine Menge kann von dem mit ähnlichem Retentionsvolumen eluierten Formamidinium-Ion verdeckt worden sein. Tatsächlich wurden hier oft leichte Schultern beobachtet, die aber zur quantitativen Auswertung nicht aufgelöst werden konnten. CBr_4 , das ebenfalls in früheren Arbeiten zu etwa 4% gefunden worden war, tauchte hier nicht auf.

3.3.3. NH_4I -System

Der erste Peak in Abb. 8c) ist ohne Retentionsvolumen und kleiner als bei NH_4Cl oder NH_4Br . Peak (2) ist Cyanamid und wurde - wie unter 3.3.2. - identifiziert. Peak (3) konnte eindeutig dem CH_3I zugeordnet werden. Bei höherer Dosis tritt an seine Stelle der Peak (3a), der deutlich im Retentionsvolumen von CH_3I verschieden ist. Über den ganzen Dosisbereich ist dieser Peak, dessen Zuordnung offen bleibt, in seiner Größe sehr variabel und selten reproduzierbar. Peak (4) ist das Methylammonium-Ion, Peak (5) gehört zu CH_2I_2 , Peak (6) zum Formamidinium-Ion und Peak (8) zum Guanidinium-Ion. Peak (7) konnte nicht bestimmt werden. Es könnte sich hierbei um CHI_3 handeln, da die fragliche Verbindung flüchtig ist, und ihre Retention in diesem Bereich liegen sollte. Das Retentionsvolumen konnte nicht verglichen werden, da sich CHI_3 zu wenig in Wasser löst, um makroskopisch noch erfaßt zu werden. Die Arbeit von Schmidt [42] berichtet von 7% Iodoform. Aufgrund des Retentionsverhaltens ist allerdings wahrscheinlicher, daß es sich um Iod-Formamidin handelt. Im Gegensatz zu Chlor- und Bromformamidinium-Ionen $\text{BrC}(\text{NH}_2)_2^+$ [48] sollte das $\text{IC}(\text{NH}_2)_2^+$ auch in wässriger Lösung stabil sein. Auffällig ist auch das im Vergleich zum Guanidin umgekehrte Dosisverhalten dieser Substanz,

s. Abschnitt 4. Iodformamidin sollte allerdings das Eindampfen der wässrigen Lösung nicht überstehen und nach Abspaltung von HI als Cyanamid vorliegen.

3.4. Dosisabhängigkeit der radiochemischen Ausbeuten

Die Radioaktivitätszählraten der einzelnen Produkte wurden in Abhängigkeit von der Dosis und Dosisleistung gemessen. Sie konnten zusammen mit der Gasaktivität auf 100% normalisiert werden, da die chromatographische Ausbeute der Kationentrennungen in allen Systemen bei $100 \pm 2\%$ lag. Diese Dosisabhängigkeiten sind in den Tabellen 12 bis 14 zusammengestellt. Tabelle 15 gibt die Ergebnisse der Tieftemperaturexperimente wieder. Es wurden je zwei Meßwerte gemittelt und der daraus resultierende Fehler angegeben. Der unter "Rest" angegebene Anteil der Gesamtaktivität ist die Aktivität, die zwischen den Peaks (Abschnitt 3.3.) gemessen wurde und nicht einwandfrei zugeordnet werden konnte, zuzüglich der Aktivität von Peak (1) bei NH_4Br und NH_4I . Dem Dosisbereich ist bei kleinen Dosen eine experimentelle Grenze gesetzt. Die Radioaktivitätspeaks werden so klein, insbesondere wenn drei bis vier Hauptprodukte gebildet werden, daß sie bei der Durchflußmessung vom Untergrund kaum zu unterscheiden sind. Dadurch wird eine genaue Bestimmung der Retentionsvolumina unmöglich, und die Zuordnung unsicher. Diese untere Grenze der Dosis liegt im NH_4Br - und NH_4I -System bei 0,1 bzw. $3 \cdot 10^{-2} \text{ eV} \cdot \text{Molekül}^{-1}$. Im Falle des NH_4Cl -Systems, in dem sich die Aktivität nur auf zwei Produkte verteilte, konnte jedoch bis herunter zu einer Dosis von $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ eV} \cdot \text{Molekül}^{-1}$ gemessen werden.

Bei der Betrachtung des NH_4Cl -Systems (Tabelle 12) fällt als erstes auf, daß die Methylaminausbeute über einen weiten Dosisbereich relativ konstant und von allen Produkten die größte ist. Ebenso zeigen auch die anderen Produkte keine dramatischen Veränderungen bei der Erhöhung von Dosis und Dosisleistung. Nur bei sehr hoher Dosis und Dosisleistung ist ein deutlicher Rückgang

Tabelle 12: Dosisabhängigkeit der Produktausbeuten im NH_4Cl -System

Radiochemische Ausbeute in % der ^{11}C -Gesamtaktivität

Dosis- leistung a)	Dosis b)	(1)	(2)	CH_2Cl_2 (3)	CHCl_3 (4)	CCl_4 (5)	MEA (6)	FOA (7)	Rest	Gas
$1,4 \cdot 10^{-4}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	<0,1	16	<0,1	<0,1	<0,1	84	<0,1	<0,1	<0,1
$1,4 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-2}$	<0,1	20	<0,1	<0,1	<0,1	70	<0,1	10	<0,1
$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,8	<0,1	14	4,2	1,5	0,5	76	<0,1	3,1	$4 \cdot 10^{-2}$
$1,4 \cdot 10^{-2}$	0,1	$0,5 \pm 0,5$	$18 \pm 0,9$	$8,1 \pm 1,9$	$1,0 \pm 1$	$1,4 \pm 1,4$	$69 \pm 3,7$	$0,5 \pm 0,5$	1,5	0,1
"	0,8	$0,5 \pm 0,5$	$20 \pm 0,5$	$1,2 \pm 0,4$	$0,5 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,4$	$70 \pm 0,5$	<0,1	6,7	0,5
"	4,2	$3,0 \pm 3$	$17 \pm 8,2$	$1,7 \pm 0,5$	$1,7 \pm 0,3$	$1,5 \pm 1,3$	$69 \pm 4,2$	<0,1	4,1	3,3
"	17	$0,5 \pm 0,5$	$8,2 \pm 0,3$	$5,0 \pm 4,5$	$0,4 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,6$	$82 \pm 4,3$	$0,8 \pm 0,1$	1,0	0,3
"	50	$0,4 \pm 0,3$	$15 \pm 0,2$	<0,1	$0,9 \pm 0,9$	$1,2 \pm 1,2$	$77 \pm 1,6$	$1,0 \pm 1$	3,9	0,1
$7 \cdot 10^{-2}$	4,2	$4,8 \pm 4,4$	$8,4 \pm 2$	$8,7 \pm 7,6$	<0,1	<0,1	$72 \pm 4,2$	$3,6 \pm 0,9$	2,4	<1
"	17	$3,0 \pm 0,9$	$38 \pm 1,3$	<0,1	$0,6 \pm 0,6$	$0,6 \pm 0,6$	$39 \pm 5,5$	$6,6 \pm 1,5$	5,5	8
"	50	$1,3 \pm 0,5$	$33 \pm 4,5$	<0,1	<0,1	$2,7 \pm 2,7$	$36 \pm 2,1$	$7,6 \pm 0,5$	6,1	13

a) in ($\text{eV} \cdot \text{Molekül}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

b) in ($\text{eV} \cdot \text{Molekül}^{-1}$)

MEA = Methylamin; FOA = Formamidin

Tabelle 13: Dosisabhängigkeit der Produktausbeuten im NH_4Br -System

Radiochemische Ausbeute in % der ^{11}C -Gesamtaktivität

Dosis- leistung a)	Dosis b)	CYA (2)	CH_3Br (3)	CH_2Br_2 (4)	MEA (5)	FOA (6)	GUA (7)	Rest + (1)
$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,12	18	29	1,5	36	15	<1	0,5
$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,21	7,0 ± 4,5	3,0 ± 2,2	0,5 ± 0,5	53 ± 14	31 ± 4	1,0 ± 0,7	5,0
"	1,2	40 ± 24	4,5 ± 0,5	1,0 ± 1	25 ± 10	22 ± 15	3,0 ± 2	4,3
"	6,2	33 ± 7	8,4 ± 0,4	4,0 ± 1,4	20 ± 3,5	24 ± 4	10 ± 1	1,9
"	25	31 ± 5	6,0 ± 3	3,0 ± 0,7	22 ± 3	33 ± 5	2,0 ± 2	4,1
"	75	32 ± 8	7,0 ± 3	2,7 ± 0,6	21 ± 2,5	28 ± 6	5,0 ± 2,5	4,3
0,10	0,31	26	4	2	33	7	24	4,1
"	1,2	28 ± 2	8,0 ± 6	2,0 ± 0,7	30 ± 0,5	9,0 ± 2,4	21 ± 4	3,5
"	6,2	43 ± 4	11 ± 1,3	2,5 ± 0,4	9,5 ± 2,3	7,7 ± 0,3	19 ± 0,5	6,0
"	25	43 ± 1	6,0 ± 3	3,0 ± 0,2	10 ± 0,5	14 ± 1,5	19 ± 4	3,2
"	75	41 ± 4	10 ± 5	1,6 ± 0,2	9,5 ± 0,5	21 ± 0,2	7,7 ± 1,2	7,9

a) in $(\text{eV} \cdot \text{Molekül}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$

b) in $(\text{eV} \cdot \text{Molekül}^{-1})$

CYA = Cyanamid; MEA = Methylamin; FOA = Formamidin; GUA = Guanidin

Tabelle 14: Dosisabhängigkeit der Produktausbeuten im NH_4I -System

Radiochemische Ausbeute in % der ^{11}C -Gesamtaktivität

Dosis- leistung a)	Dosis b)	CYA (2)	CH_3I (3)	(3a)	MEA (4)	CH_2I_2 (5)	FOA (6)	(7)	GUA (8)	Rest +	Gas
$3,1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	35	11	<0,1	19	<0,1	8	25	<1	2,7	<0,2
$3,1 \cdot 10^{-2}$	0,3	$6,0 \pm 0,3$	$16 \pm 3,2$	11 $\pm 1,0$	19 $\pm 0,1$	$1,3 \pm 1,3$	13 $\pm 2,3$	27 ± 3	$1,6 \pm 0,8$	4,8	<0,2
"	1,8	$7,7 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,1$	32 ± 6	<0,1	20 ± 2	10 ± 8	28 ± 8	1,0	<0,2
"	9,2	17 ± 6	$0,2 \pm 0,1$	$8,9 \pm 8,5$	17 $\pm 2,5$	$6,0 \pm 3^*$	15 ± 6	14 ± 3	20 ± 2	2,8	<0,2
"	37	19 ± 6	$0,2 \pm 0,2$	$4,5 \pm 4,5$	10 ± 3	$7,7 \pm 0,3$	$6,0 \pm 6$	$8,0 \pm 0,9$	41 $\pm 5,5$	3,3	<0,2
"	111	$16 \pm 1,7$	$2,0 \pm 1,5$	12 ± 3	$7,0 \pm 1,7$	$6,5 \pm 1$	$7,0 \pm 2$	$0,6 \pm 0,6$	47 ± 7	2,1	0,2
0,15	0,5	$7,0 \pm 2,5$	$8,0 \pm 2,5$	$1,5 \pm 1,5$	24 ± 1	<0,1	15 ± 2	12 $\pm 0,6$	30 ± 7	1,8	$<10^{-2}$
"	1,8	$6,0 \pm 1,1$	<0,1	$2,4 \pm 2,4$	29 $\pm 0,2$	<0,1	$13,5 \pm 0,1$	$6,0 \pm 1$	42 ± 3	1,5	$2 \cdot 10^{-2}$
"	9,2	$7,0 \pm 0,4$	<0,1	$4,0 \pm 3$	24 $\pm 0,5$	<0,1	14 $\pm 0,5$	$9,0 \pm 2$	40 ± 4	2,1	$2 \cdot 10^{-2}$
"	37	10 ± 3	<0,1	$4,5 \pm 4,5$	13 $\pm 0,9$	$9,0 \pm 5$	$5,0 \pm 1,2$	$4,0 \pm 2$	54 ± 10	0,9	$4 \cdot 10^{-2}$
"	111	$7,4 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,3$	$8,2 \pm 0,2$	$5,6 \pm 0,1$	$6,0 \pm 0,5$	$0,5 \pm 0,5$	$0,5 \pm 0,5$	64 ± 3	1,9	6

a) im $(\text{eV} \cdot \text{Molekül}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$

b) im $(\text{eV} \cdot \text{Molekül}^{-1})$

CYA = Cyanamid; MEA = Methylamin; FOA = Formamidin, GUA = Guanidin

Tabelle 15: Radiochemische Produktausbeute der Tieftemperaturexperimente in (%) der ^{11}C -

Gesamtaktivität

System	Dosis- leistung a)	Dosis b)	(1)	(2)	CH_2Cl_2	CHCl_3	CCl_4	MEA	FOA	GUA	Rest
NH_4Cl	$7 \cdot 10^{-2}$	17	$0,1 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,9$	$1,3 \pm 0,5$	$3,1 \pm 3,1$	$2,8 \pm 2,8$	$79 \pm 1,7$	$0,6 \pm 0,6$	$< 0,1$	$10,1$
	"	50	$0,1 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,5$	$1,2 \pm 1,2$	$< 0,1$	$1,0 \pm 1$	84 ± 1	$2,0 \pm 1$	$< 0,1$	$9,4$
NH_4Br	$0,10$	25	$< 0,1$	$25 \pm 0,4$	$11 \pm 0,2$	$2,6 \pm 1,4$	$22 \pm 1,6$	30 ± 3	$7,0 \pm 4,3$	$3,0$	
	"	75	$< 0,1$	$31 \pm 1,5$	$8,0 \pm 1,7$	$2,1 \pm 0,8$	22 ± 2	$27 \pm 1,7$	$7,0 \pm 0,8$	$3,1$	
NH_4I	$0,15$	37	$< 0,1$	$5,3 \pm 1,5$	$0,2 \pm 0,2$	$18 \pm 3,5$	$< 0,1$	25 ± 1	$6,7 \pm 1,6$	36 ± 7	$8,4$
	"	111	$< 0,1$	$5 \pm 0,2$	$5 \pm 0,7$	30 ± 3	$< 0,1$	29 ± 3	$7,0 \pm 0,9$	$21 \pm 0,2$	$2,6$

a) in ($\text{eV} \cdot \text{Molekül}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

b) in ($\text{eV} \cdot \text{Molekül}^{-1}$)

CYA = Cyanamid; MEA = Methylamin; FOA = Formamidin; GUA = Guanidin

des Methylamins zu bemerken, der sich zugunsten von Peak (2) (sauerstoffhaltige Spezies) auswirkt. Beim Vergleich mit den Tieftemperaturergebnissen aus Tabelle 15 ergibt sich, daß es sich dabei um einen thermischen Effekt handelt. Ebenfalls ist der Anstieg des Formamidins bei hoher Dosis und Dosisleistung durch Senkung der Temperatur während der Bestrahlung rückläufig. Die Halogenide des Kohlenstoffs werden nur in geringen Mengen gebildet und sind nicht eindeutig von der Bestrahlungsdosis abhängig. Der Anstieg der Gasaktivität bei hoher Dosisleistung muß mit der hohen Temperatur während der Bestrahlung und den Ergebnissen der Radiolyse-Untersuchungen (Tabelle 11) im Zusammenhang gesehen werden.

Im NH_4Br -System (Tabelle 13) treten neben Methylamin, Formamidin und Cyanamid als Hauptprodukte auf. Bei der kleinsten gemessenen Dosis ist das Methylbromid stark bevorzugt. Die Bildung dieses Produktes nimmt aber mit steigender Dosis zunächst stark ab und steigt dann langsam auf 5 bis 10% wieder an. Das Cyanamid wird bei hoher Dosis und Dosisleistung auf Kosten des Methylamins bevorzugt gebildet, wie auch das Formamidin ansteigt. Einen großen Dosisleistungseffekt zeigt die Ausbeute an Guanidin, die bei kleinerer Dosisleistung über den ganzen Bereich etwas zunimmt und bei großer stark abfällt. Daneben wird zu ca. 3% Methylenbromid gebildet, was jedoch unabhängig von der Dosis geschieht. Der Vergleich mit den Tieftemperaturbestrahlungen (s. Tabelle 15) zeigt, daß eine Temperaturerniedrigung die Veränderungen des Produktspektrums bei hoher Dosisleistung wieder rückgängig macht und etwa dieselbe Zusammensetzung wie bei der kleineren Dosisleistung und hoher Dosis erreicht wird.

Im NH_4I -System (Tabelle 14) fällt der sehr starke Anstieg des Guanidins mit Dosis und Dosisleistung auf. Dieser Anstieg ist nicht ganz geradlinig; zwischen 1 und $10 \text{ eV} \cdot \text{Molekül}^{-1}$ ist eine Art Plateau zu erkennen, dessen Signifikanz oberhalb der Meßstatistik liegt.

Bei Methylamin und Formamidin zeigt sich vor der Abnahme der Ausbeute ein deutliches Maximum bei etwa $2 \text{ eV} \cdot \text{Molekül}^{-1}$ in beiden Dosisleistungsbereichen. Das Cyanamid ist bei hoher Dosisleistung unabhängig von der Dosis und bei niedriger steigt es ab etwa $10 \text{ eV} \cdot \text{Molekül}^{-1}$ um das Doppelte an. Das gebildete Methyliodid ist nur bei sehr kleiner Dosis vorhanden und geht dann auf Null zurück. Dafür baut sich mit der Dosis ein neuer, bis jetzt unbekannter Peak (3a) auf, der wegen seiner sehr großen Ausbeuteschwankungen (oft bis 100%) auffällt. Das Methyleniodid wird erst bei hohen Dosen gebildet. Der Peak (7) (s. Abschnitt 3.3.) fällt mit steigender Dosis fast auf Null und zeigt wie Guanidin zwischen 1 und $10 \text{ eV} \cdot \text{Molekül}^{-1}$ die Andeutung eines Plateaus. Aus den Tieftemperaturbestrahlungen ist - wie bei den anderen Systemen - die Rückläufigkeit des Effektes der hohen Dosis und Dosisleistung zu sehen. Dies läßt auch hier den Schluß zu, daß es sich nicht um einen reinen Dosiseffekt sondern im wesentlichen um einen Temperatureinfluß handelt.

An dieser Stelle sollte noch einmal besonders die Schwierigkeiten erwähnt werden, die durch die niemals konstant zu haltene Strahlintensität und -form hervorgerufen werden. Die Strahlfokussierung beeinflußt jedoch die lokale Temperatur und Dosisleistung. Daraus resultieren die teilweise erheblichen Fehler, vor allem bei denjenigen Produkten, die stark von der Dosisleistung abhängen.

Ein klarer Trend der Dosisabhängigkeit ist jedoch in jedem der Systeme für bestimmte Produkte zu erkennen: Beim NH_4Cl die Konstanz der Methylaminausbeute von 70%, beim NH_4Br der Anstieg der Cyanamidausbeute von 10% auf 50% und beim NH_4I der beachtliche Anstieg der Guanidinausbeute von 2% auf über 60%.

4. DISKUSSION

Bei der Diskussion der Versuchsergebnisse erscheint es sinnvoll, zunächst die Reaktionsfolge, die das Kohlenstoffatom durchläuft, in fünf Schritte einzuteilen.

- A) Die elektronischen Prozesse, die zum Ladungs- und Anregungszustand des Rückstoßkohlenstoffs unmittelbar vor der ersten chemischen Reaktion führen.
- B) Heiße Reaktionen bei denen Zwischenprodukte gebildet oder Übergangszustände durchlaufen werden, die zu
- C) Primärprodukten abreagieren. Dies sind die ersten stabilen Verbindungen im Target.
- D) Strahlenchemische Umwandlungen der Primärprodukte durch Radiolyse und thermische Festkörperreaktionen.
- E) Reaktionen beim Auflösen des Targets bei denen die Endprodukte gebildet werden.

Da die in dieser Arbeit angewandte radiochemische Analyse-methode nur die Bestimmung der Endprodukte erlaubt, kann auf die dorthin führenden Reaktionsschritte nur deduktiv geschlossen werden.

Das erste auffällige Ergebnis dieser Arbeit beim Betrachten des Spektrums der Endprodukte ist das weitgehende Fehlen größerer Mengen sauerstoffhaltiger Produkte. Bei der Hydrolyse von einerseits nicht abgesättigten Kohlenstoffzwischenprodukten (z.B. Carbene), die sich elektrophil verhalten, und andererseits von C-N oder C-X Bindungen, müßten C-O Bindungen entstehen. Das Kohlenstoffatom hat sich also schon im Festkörper unter Bildung von Methylamin, Formamidin, Guanidin etc. stabilisiert. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit der Arbeit von Yankwich [26]. Cyanamid kann jedoch im Target als Halogenformamidin vorgelegen haben, das bei der Hydrolyse HX abspaltet [48].

Die ausgeprägten Unterschiede in den Produktspektren der drei Ammoniumhalogenid-Systeme sind demzufolge nicht auf Reaktionen beim Auflösen zurückzuführen, sondern in der Reaktivität des Festkörpers begründet. Neben der unterschiedlichen Chemie der

Halogene im Hinblick auf die Bildung von Zwischenprodukten und deren Stabilisierung können auch Unterschiede der Gitterstruktur, der Mobilität der Ionen und Radikale, der Stabilität des Ionengitters (Madelung Anteil), aber auch der Radiolyse und Bestrahlungstemperatur eine Rolle spielen. Eine erschöpfende Erklärung dieser Effekte ist anhand der durchgeführten Experimente nicht möglich. Es sollen aber einige Zusammenhänge behandelt werden, die das Reaktionsgeschehen im Festkörper beeinflussen.

Zur besseren Übersicht sind in den Tabellen 16 und 17 die radiochemischen Ausbeuten der ^{11}C -Produkte bei drei extremen Bestrahlungsbedingungen (A: kleine Dosis und Dosisleistung; B: große Dosis und kleine Dosisleistung; C: große Dosis und Dosisleistung) nach der Anzahl ihrer C-N bzw. C-H Bindungen geordnet. Wenn auch sehr vereinfachend, so zeigt dieser Ansatz doch die generelle Tendenz der Zunahme der C-N Bindungen vom NH_4Cl - zum NH_4I -System und mit steigender Dosis sowie die parallel verlaufende Abnahme der C-H Bindungen. Dieses geht noch klarer aus Tabelle 18 hervor, die anhand der Tabellen 16 und 17 die statistische Häufigkeit aller C-N und C-H Bindungen vergleicht. Hieraus ist ersichtlich, daß im Hinblick auf die Ausbildung von C-N Bindungen die Systeme NH_4Br und NH_4I sich ähnlich verhalten, im Gegensatz zum NH_4Cl . Allerdings zeigt Tabelle 16, daß bei steigender Dosis im NH_4Br die Tendenz von einer zu zwei C-N Bindungen geht, beim NH_4I hingegen von zwei zu drei C-N Bindungen. Im NH_4Cl -System geht der Trend von Produkten mit einer C-N Bindung zu solchen ohne Stickstoff.

Betrachtet man die C-H Bindungen, so zeigt Tabelle 18, daß die drei Systeme bei allen Dosen recht unterschiedlich reagieren. Besonders auffällig ist das geringe Bestreben des Kohlenstoffs im NH_4I zur Ausbildung von C-H Bindungen selbst bei kleinen Dosen. Die Steigerung der Dosisleistung bei hoher Dosis (Spalten B und C) ruft nur im NH_4Cl wesentliche Veränderungen hervor. Bei der Tieftemperaturbestrahlung (Spalte D in Tab. 16-18) wird die Veränderung des Produktspektrums durch die Steigerung der Dosisleistung (Vergleich der Spalten B und C) nicht beobachtet. Im NH_4I -System scheinen bei der Tieftemperaturbestrahlung sogar Verhältnisse zu herrschen, die den bei niedriger Dosis und

Tabelle 16: Radiochemische Ausbeute der ^{11}C -Produkte in (%)^{a)}
bei verschiedenen Dosisbedingungen, nach Tab. 12-15,
geordnet nach Anzahl der C-N Bindungen^{b)}

System	Anzahl der C-N Bindungen	A 10 s 1 μA	B 60 min 1 μA	C 12 min 5 μA	D 12 min 5 μA , TT ^{e)}
NH_4Cl	0 ^{c)}	30	22	56	14
	1	69	77	36	84
	2	1	1	8	2
	3	0	0	0	0
NH_4Br	0 ^{c)}	9	14	20	13
	1	53	21	10	22
	2	38	60	62	58
	3	1	5	8	7
NH_4I	0 ^{c)}	33	23	22	8
	1	19	7	6	30
	2 ^{d)}	46	24	8	41
	3	2	47	64	21

- a) Der experimentelle Fehler beträgt im Mittel etwa $\pm 20\%$
b) $\text{C}=\text{N}$ Doppelbindung $\hat{=}$ C-N Bindung
c) Produkte ohne C-N Bindung und nicht eindeutig zugeordnete
d) inklusive Peak (7) (vgl. Text)
e) Tieftemperaturexperimente

Tabelle 17: Radiochemische Ausbeute der ^{11}C -Produkte in (%)^{a)}
bei verschiedenen Dosisbedingungen, nach Tab. 12-15,
geordnet nach Anzahl der C-H Bindungen

System	Anzahl der C-H Bindungen	A 10 s 1 μA	B 60 min 1 μA	C 12 min 5 μA	D 12 min 5 μA , TT ^{c)}
NH_4Cl	0 ^{b)}	3	6	23	12
	1	19	17	41	2
	2	9	0	0	1
	3	69	77	36	84
NH_4Br	0 ^{b)}	13	41	57	41
	1	31	28	21	27
	2	1	3	2	2
	3	56	28	20	30
NH_4I	0 ^{b)}	51	78	88	41
	1	13	7	1	29
	2	1	7	6	0
	3	35	9	6	30

- a) Der experimentelle Fehler beträgt im Mittel etwa $\pm 20\%$
b) Produkte ohne C-H Bindung und nicht eindeutig zugeordnete
c) Tieftemperaturexperimente

Tabelle 18: Statistische Häufigkeit der C-N und C-H Bindungen^{a)}
nach Tabelle 16 und 17

Bindung	System	A 10 s 1 μ A	B 60 min 1 μ A	C 12 min 5 μ A	D 12 min 5 μ A, TT ^{b)}
C-N	NH ₄ Cl	0,7	0,8	0,5	0,9
	NH ₄ Br	1,3	1,6	1,6	1,6
	NH ₄ I	1,2	2,0	2,1	1,8
C-H	NH ₄ Cl	2,4	2,5	1,5	2,6
	NH ₄ Br	2,0	1,2	0,9	1,2
	NH ₄ I	1,2	0,5	0,3	1,2

a) Der experimentelle Fehler beträgt im Mittel etwa $\pm 20\%$

b) Tieftemperaturexperimente

Dosisleistung (Spalte A) nahekommen. Da die Dosisleistungseffekte eindeutig auf Temperaturunterschiede zurückzuführen sind, zeigt dies, daß im NH₄I schon bei einem Strahlstrom von 1 μ A ein Temperatureinfluß festzustellen ist.

Auf eine entsprechende Behandlung der statistischen Häufigkeit der C-X und C-O Bindungen wird hier verzichtet, da deren Anteil durch alle Systeme und Dosisbedingungen hindurch relativ gering und nicht eindeutig von der Dosis abhängig ist.

Die Tendenz der Zunahme der C-N Bindungen mit steigender Dosis kann dadurch erklärt werden, daß bei der radiolytischen Spaltung der Bindungen der Primärprodukte die entstehenden H-Atome vor einer möglichen Rekombination wegdiffundieren können. Danach ist dann eine Kombination mit Radikalen wie $\cdot\text{NH}_2$, NH_3^+ bzw. $:\text{NH}$ oder einem sekundären $\cdot\text{H}$ möglich, deren Konzentration im NH₄I wegen der stärkeren Radiolyse höher sein sollte.

In der Literatur werden für Ammoniumbromid und flüssigen sowie festen Ammoniak makroskopische, isolierbare Radiolyseprodukte wie H_2 , N_2 , X_2 , HX und Hydrazin berichtet [49-53], die den hier gefundenen z.T. entsprechen. Daneben konnten im Festkörper selbst, mittels optischer Spektroskopie und ESR Defekte wie NH_3^+ , $NH_2NH_2^+$, NH_3X und X_2^- (V_K -Zentren) nachgewiesen werden [54-58]. Eine Verarmung des Targets an H-Atomen kann nur durch Abdiffusion stattfinden. Die Oberflächenzerstäubung (Sputtering) durch die Protonen dürfte zwar bevorzugt den leichten Wasserstoff entfernen, aber in Anlehnung an die beim Sputtern von Alkali-halogeniden gefundenen Werte [59] auch bei den höchsten Dosen maximal nur 1^o/∞.

Die in Abschnitt 2.3. durchgeführte Berechnung der Dosis anhand der Bethe-Gleichung berücksichtigt im wesentlichen nur die elektronischen (inelastischen) Wechselwirkungen der eingeschossenen Protonen. Bei den relativ hohen Energien wird das Herausschlagen von Elektronen und die von ihnen sekundär hervorgerufenen Schäden die Folgen der direkten (elastischen) Protonen-Wasserstoff-Körperstöße übertreffen. Dennoch sind letztere nicht ganz ohne Bedeutung, da die Wasserstoffatome hierbei mit relativ hoher Energie aus dem NH_4^+ -Verband herausgeschlagen, sich weit entfernen und einer schnellen Rekombination nicht mehr zugänglich sein werden. Die Partner aufgebrochener C-N Bindungen dagegen sollten im Gitter in kleinem Abstand (Käfigeffekt) festgehalten werden und wieder rekombinieren können. Hierbei ist auch von Vorteil, daß die Rekombinationsenergie sofort an den Festkörper weitergegeben werden kann. Somit stellt die Strahlenstabilität der ^{11}C -Produkte im Festkörper eine "dynamische Stabilität" dar, die auf einer ständigen Wiederherstellung radio-lytisch gespaltener Bindungen beruht.

Ein weiterer genereller Aspekt ergibt sich bei der Betrachtung der Oxidationsstufen der ^{11}C -Produkte. In Tabelle 19 und 20 sind entsprechend wie in den Tabellen 16-18 schematisch die Häufigkeit der formalen Oxidationsstufen und die mittleren Oxidationsstufen des ^{11}C in den drei Systemen aufgestellt.

Tabelle 19: Häufigkeit der formalen Oxidationsstufen des ^{11}C in seinen Verbindungen in % radiochemischer Ausbeute^{a)} bei verschiedenen Bestrahlungsbedingungen

System	Oxidationsstufe	A 10 sec 1 μA	B 60 min 1 μA	C 12 min 5 μA	D 12 min 5 μA , TT ^{b)}
NH_4Cl	-2	<u>72</u>	<u>80</u>	<u>39</u>	<u>84</u>
	0	10	4	8	11
	+2	17	14	37	4
	+4	1	1	16	1
NH_4Br	-2	8	28	20	30
	0	6	7	10	5
	+2	<u>31</u>	28	21	27
	+4	11	<u>37</u>	<u>49</u>	<u>38</u>
NH_4I	-2	<u>35</u>	9	6	<u>30</u>
	0	17	21	16	8
	+2	13	7	1	29
	+4	<u>35</u>	<u>64</u>	<u>78</u>	<u>33</u>

a) Der experimentelle Fehler beträgt im Mittel etwa $\pm 20\%$

b) Tieftemperaturexperimente

Hier wird für alle Systeme die zunehmende Tendenz der Oxidationsstufe des ^{11}C bei steigender Dosis und Dosisleistung sichtbar. Bei Senkung der Bestrahlungstemperatur wird dieser Effekt zurückgedrängt, (s. Spalte D).

Auch wenn man berücksichtigt, daß bei gleichen Strahlbedingungen die den Systemen mitgeteilte Dosis vom NH_4Cl zum NH_4I etwa um den Faktor 2 zunimmt, ist doch aus der Tabelle 20 ersichtlich, daß die ^{11}C -Produkte im NH_4Br und NH_4I im Vergleich zum NH_4Cl stärker oxidiert sind. Dieses ist im Zusammenhang mit der größeren radiolytischen Zersetzung dieser Salze zu sehen.

Tabelle 20: Mittlere, formale Oxidationsstufe des ^{11}C in seinen Verbindungen^{a)} bei verschiedenen Bestrahlungsbedingungen

System	A 10 sec 1 μA	B 60 min 1 μA	C 12 min 5 μA	D 12 min 5 μA , TT ^{b)}
NH_4Cl	-1,1	-1,3	0,6	-1,6
NH_4Br	0,9	1,5	2,0	1,5
NH_4I	1,0	2,5	3,0	1,3

a) Mittlerer Fehler $\pm 20\%$

b) Tieftemperaturexperiment

Die gemessenen Dosisabhängigkeiten sind nun im einzelnen in Abbildung 10 bis 12 graphisch wiedergegeben. Wenn es auch bei den relativ großen Fehlern der Meßwerte schwierig ist, kontinuierliche Kurven durch die Meßpunkte zu legen, so wird doch deutlich, daß verschiedene Produkte genetisch gekoppelt sind. Zum Beispiel hängt im NH_4Cl System die Abnahme von Methylamin eindeutig mit der Zunahme von sauerstoffhaltigen Produkten (Peak (2)) zusammen. Beim NH_4Br System findet man eine Kopplung der Ausbeuten von Cyanamid und Methylamin sowie Guanidin und Formamidin. Im NH_4I wird entsprechendes für Guanidin und Peak (7) beobachtet.

Weiterhin ist bei vielen Produkten über den ganzen Dosisbereich ein deutlicher Einfluß der Dosisleistung festzustellen, der zumindest für den hohen Dosisbereich als reiner Temperatureffekt gedeutet werden kann. Hierfür können vier Gründe verantwortlich sein:

1. Veränderung des Targets durch Verschiebung des Gleichgewichtes $\text{NH}_4\text{X} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HX}$ auf die rechte Seite.
2. Erhöhung der Geschwindigkeit thermischer Festkörperreaktionen und die Zersetzung bereits gebildeter ^{11}C -Produkte.
3. Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit von Atomen und Radikalen.
4. Umwandlung der Gitterstruktur.

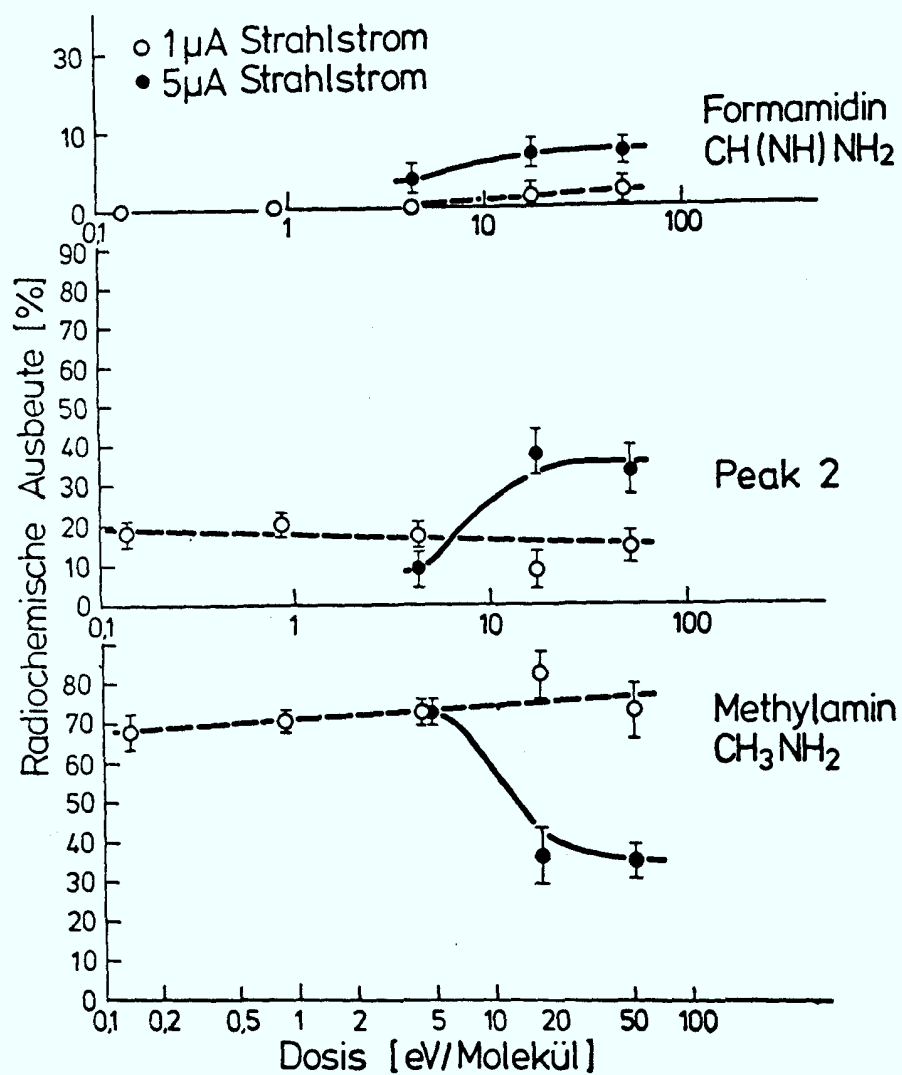


Abb. 10 Abhängigkeit der radiochemischen Ausbeute der ^{11}C -Produkte in NH_4Cl von der Dosis und Dosisleistung

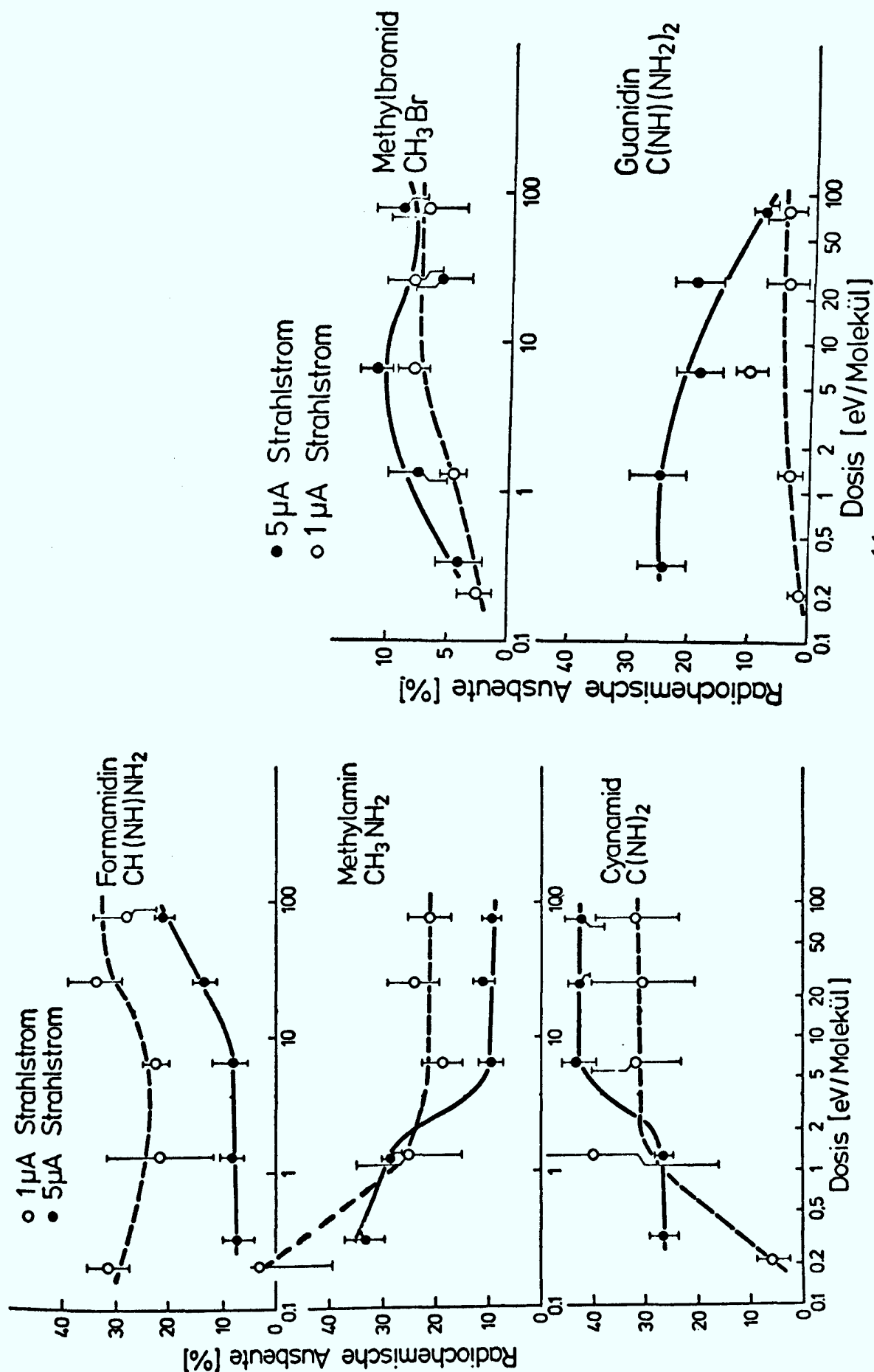


Abb. 11 Abhängigkeit der radiochemischen Ausbeute der ^{11}C -Produkte in NH_4Br von der Dosis und Dosisleistung

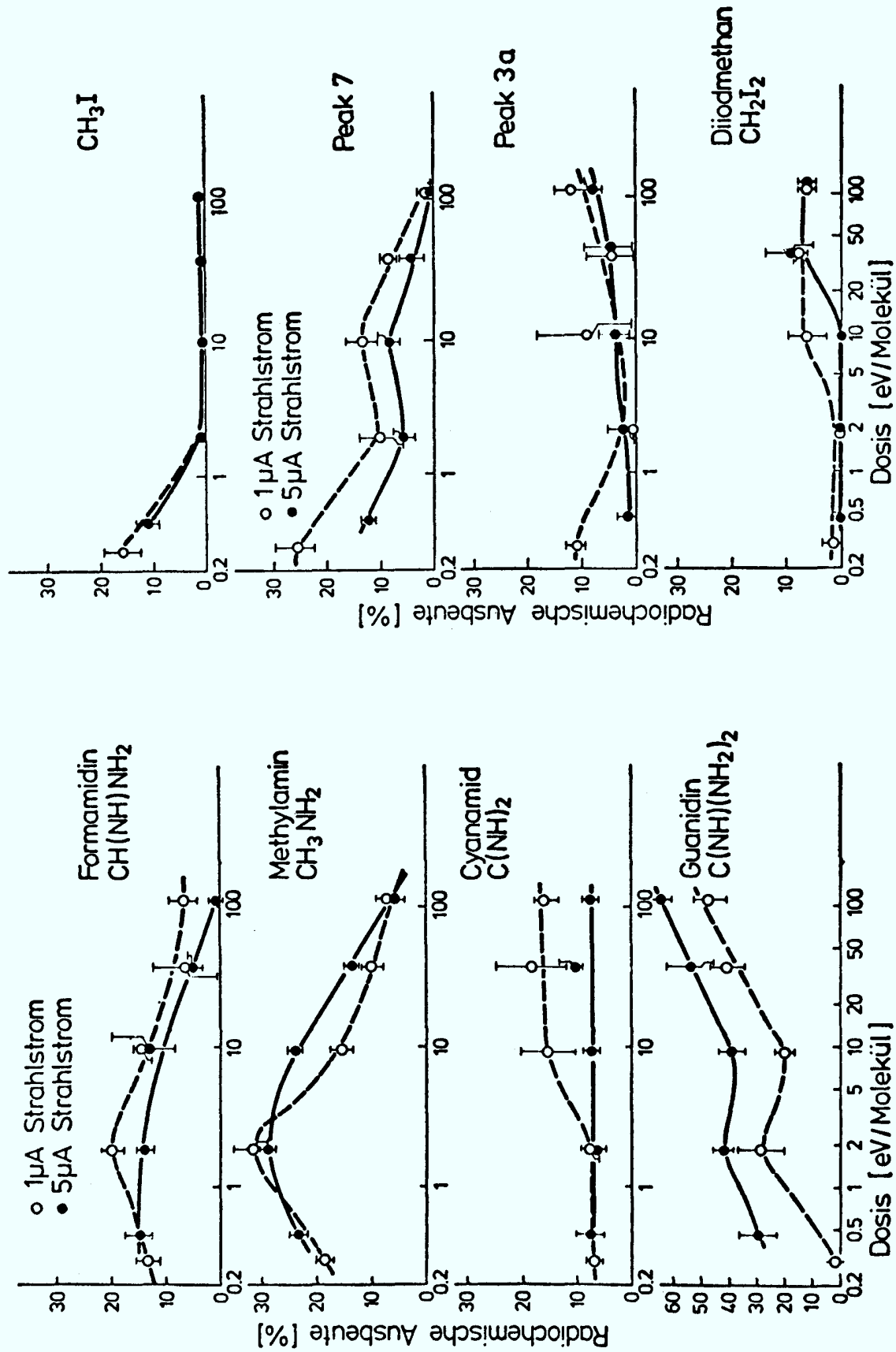


Abb. 12 Abhängigkeit der radiochemischen Ausbeute der ^{11}C -Produkte in NH_4I von der Dosis und Dosisleistung

Auf Punkt 4 soll hier näher eingegangen werden. In Tabelle 21 sind die verschiedenen Strukturen der Ammoniumhalogenide und deren Temperaturbereiche wiedergegeben. Die Gitterkonstante a_0 nimmt allgemein vom NH_4Cl zum NH_4I zu, d.h. die Zwischen-gitterplätze und unbesetzten Gitterplätze werden größer. Hier kann ein Zusammenhang mit den bevorzugt gebildeten Produkten Methylamin, Cyanamid und Guanidin und deren Platzbedarf vorhanden sein.

Die beiden möglichen Gitterstrukturen der Ammoniumhalogenide sind in Abb. 13 gezeigt. Auf dem jeweils größten Zwischen-gitterplatz ist ein ^{11}C -Atom eingezeichnet. An dieser Stelle sollte es sich befinden, falls es ohne eine chemische Reaktion thermalisiert würde. Von hier aus könnte der Kohlenstoff sofort Bindungen zu seinen Nachbarn ausbilden, die durch ihre geometrische Anordnung die Produktbildung beeinflussen würden. Diese Position ist im CsCl -Gitter die $(1/2, 1/2, 0)$ -Position, die von zwei NH_4^+ -Ionen und vier Halogenidionen umgeben ist. In der NaCl -Struktur ist dies die $(1/4, 1/4, 1/4)$ -Position und wird von je vier NH_4^+ und Halogenidionen tetraedrisch umgeben. Nach diesem Bild sollte zumindest bei kleinen Bestrahlungsdosen (keine Störung des Gitters) ein Einfluß auf die Produktbildung erkennbar sein. Im NH_4Cl und NH_4Br sollten daher Verbindungen mit ein oder zwei C-N Bindungen überwiegen, jedoch im NH_4I solche mit zwei oder drei C-N Bindungen. Dieser Effekt wird aber erst bei hoher Dosis deutlich, wie insbesondere die Guanidinbildung im NH_4I -System zeigt. Selbst bei günstiger geometrischer Voraussetzung muß durch die Radiolyse eine zur Reaktion geeignete Situation geschaffen werden, z.B. durch Verminderung der Anzahl der H-Atome am Stickstoff oder Verringerung der positiven Ladungen.

Im weiteren soll eine Einteilung der gefundenen Verbindungen in Primärprodukte, die im ungestörten Festkörper gebildet werden, und Radiolyseprodukte bzw. Primärprodukte, die im radiolytisch veränderten Target entstehen, vorgenommen werden. Dies kann mit Hilfe der Dosisabhängigkeiten entschieden werden. Hauptprodukte bei niedriger Dosis und Dosisleistung sollten Primärprodukte sein, insbesondere wenn ihre Ausbeute mit steigender Dosis abnimmt.

Tabelle 21: Gitterstrukturen der Ammoniumhalogenide

System	Hochtemperatur- phase I	T_1, K	Phase II	T_2, K	Phase III	T_3, K	Phase IV
NH_4Cl	NaCl-Struktur $O_h^5 - Fm3m$ $a_o = 6.6004 \text{ \AA}$	456.3	CsCl-Struktur $O_h^1 - Pm3m$ $a_o = 3.8751 \text{ \AA}$	242.8	niedrige Punktsymmetrie CsCl-Typ $T_d^1 - P4 3m$ $a_o = 3.8200 \text{ \AA}$	ca 84.3	?
NH_4Br	NaCl-Struktur $O_h^5 - Fm3m$ $a_o = 6.874 \text{ \AA}$	411.0	CsCl-Struktur $O_h^1 - Pm3m$ $a_o = 4.0594 \text{ \AA}$	235.2	tetragonal verzerrter CsCl-Typ $D_{4h}^7 - P4/nmm$ $a_o = 5.713 \text{ \AA}$ $c_o = 4.055 \text{ \AA}$	108.2	niedrige Punktsymmetrie CsCl-Typ $T_d^1 - P4 3m$ $a_o = 4.035 \text{ \AA}$ $c_o = 4.052 \text{ \AA}$
NH_4I	NaCl-Struktur $O_h^5 - Fm3m$ $a_o = 7.2591 \text{ \AA}$	257.0	CsCl-Struktur $O_h^1 - Pm3m$ $a_o = 4.333 \text{ \AA}$	231.5	tetragonal verzerrter CsCl-Typ $D_{4h}^7 - P4/nmm$ $a_o = 4.328 \text{ \AA}$ $c_o = 4.377 \text{ \AA}$	—	—
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	inverse $(NH_4)_3FeF_3$ -Struktur $O_h^5 - Fm3m$ $a_o =$	—	—	—	—	—	—

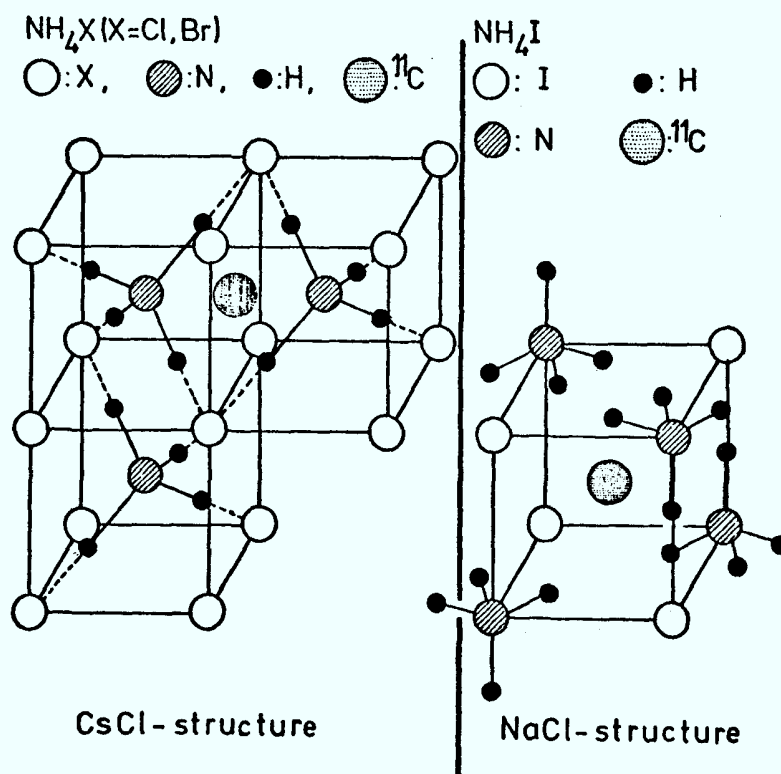


Abb. 13 Gitterstrukturen bei Raumtemperatur von NH_4Cl/NH_4Br und NH_4I und Indikation des größten Zwischengitterplatzes, auf dem das ^{11}C -Atom zur Ruhe kommen kann.

Umgekehrt sollten Produkte, deren Ausbeute mit der Dosis zunimmt oder die erst bei hoher Bestrahlungsdosis gebildet werden, Radiolyseprodukte darstellen.

Wenn man sich die Abbildungen 10 bis 12 daraufhin ansieht, so stellt sich zunächst das NH_4Cl -System relativ einfach dar. Es werden hier nur zwei Hauptprodukte gebildet, die zudem über den ganzen Dosisbereich in relativ konstanten Ausbeuten vorliegen. Das primäre Reaktionsprodukt ist hier eindeutig das Methylamin, da es auch bei einer Dosis von $8 \cdot 10^{-3} \text{ eV} \cdot \text{Molekül}^{-1}$ zu 70% gebildet wird, einer Dosis, bei der es auch im gasförmigen NH_3 nur einer vernachlässigbaren Radiolyse unterliegt [18,60]. Das Formamidin tritt ebenso eindeutig als Radiolyseprodukt auf.

Im NH_4Br -System ist die Entscheidung für ein Primärprodukt schwieriger. Das Cyanamid steigt mit Dosis und Temperatur in seiner Ausbeute an und wird somit über sekundäre Reaktionen gebildet. Ebenso verhält sich das Guanidin und Methylbromid. Das Methylamin zeigt wiederum eine abnehmende Ausbeute mit steigender Dosis, wodurch es auch hier als Primärprodukt in Frage kommt. Daneben ist jetzt Formamidin auch bei niedriger Dosis in hohen Ausbeuten vorhanden, die jedoch bei höherer Dosisleistung (höhere Temperatur?) rapide absinkt. Dafür wird Guanidin gebildet, was somit als Radiolyseprodukt belegt ist.

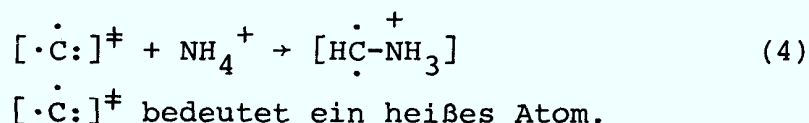
Im NH_4I -System fällt ebenfalls das Guanidin auf, dessen Ausbeute mit Dosis und besonders mit Dosisleistung enorm ansteigt. Es ist also ein Produkt, das entweder durch Radiolyse anderer ^{11}C -Produkte oder aber aufgrund der verstärkten Radiolyse des Targets gebildet wird. Methylamin und Formamidin zeigen ein eigenartiges Maximum bei ca. $2 \text{ eV} \cdot \text{Molekül}^{-1}$. Hier kann nicht klar entschieden werden, ob es sich um Primärprodukte handelt. In Analogie zu den anderen Systemen kann aber angenommen werden, daß sie ebenfalls über denselben Mechanismus primär gebildet werden. Die Diiodmethanausbeute ist wohl mit der makroskopischen I_2 -Bildung korreliert. Einen interessanten Zusammenhang zeigt das Methyljodid, da es bei einer Dosis von $1 \text{ eV} \cdot \text{Molekül}^{-1}$

auf Null abfällt, obwohl es bei der kleinsten Dosis zu ca. 15% gebildet wird. Dieses Verhalten hat eine Parallele in der Bildung von Methyljodid im gasförmigen System N_2/HI (80:20) [17].

Zusammenfassend kann man sagen, daß Methylamin und Formamidin als Primärprodukte im Target vorliegen, eventuell auch Halogenformamidin, das dann beim Auflösen zu Cyanamid hydrolysieren kann, ferner die Methylhalogenide. Die Reaktionen zu diesen Verbindungen müssen sicher vollständig unterschiedlich formuliert werden und das chemische Verhalten der Halogenide, die strukturelle Beschaffenheit des Gitters und die Ausbildung verschiedener Zwischenprodukte des Kohlenstoffs einschließen. Im folgenden soll nun der Versuch unternommen werden, Reaktionsmechanismen aufzustellen, die die Produktbildung erklären.

Hierzu ist es notwendig, den Ladungszustand des Kohlenstoffatoms am Ende seiner Bahn, wenn seine kinetische Energie bis auf etwa 10 eV abgesunken ist, abzuschätzen. Marshall, MacKay and Wolfgang [61] kommen zu dem Ergebnis, daß das Kohlenstoffatom unterhalb von 1000 eV als neutrales Atom vorliegen sollte und sich im elektronischen Grundzustand $C(^3P)$ oder in einem der beiden niedrigsten angeregten Zustände $C(^1D)$ oder $C(^1S)$ befinden sollte, die 1,3 bzw. 2,7 eV über dem Grundzustand liegen. Im allgemeinen wird heute angenommen, daß bei den meisten Vorgängen, an denen nackte Kohlenstoffatome beteiligt sind, nur solche im ^3P - und ^1D -Zustand zur Reaktion kommen [2,41,62,63]. Diese Abschätzungen beziehen sich auf Prozesse in der Gasphase. Für den Festkörper, insbesondere Nichtleiter, liegen keine detaillierten Aussagen vor, außer der Annahme einer schnellen Neutralisation [64] beim Einschub von C^+ -Ionen in festes Benzol. Bei der hohen Elektronenaffinität der positiven Kohlenstoffatome sollte im Gitter mit Halogenidionen die Neutralisation des heißen Atoms vor der Reaktion sehr wahrscheinlich sein. Da die Halogene zudem als gute Spinkonvertoren bekannt sind, in der Reihenfolge $I > Br > Cl$ [17,65], ebenso der Stickstoff [66,67], vgl. auch [17], muß als erstes der ^3P -Zustand des Kohlenstoffs bei der ersten Reaktion, die zu einer stabilen Bindung führt, diskutiert werden.

Dieses nackte Kohlenstoffatom kann als Carben-ähnlich angesehen werden [68,69] und sollte eine Art Insertion in die N-H Bindung des NH_4^+ durchführen können:



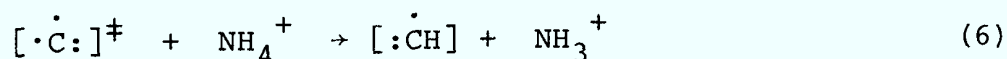
Eine Einschubreaktion ist für heiße Kohlenstoffatome in NH_3 bereits bewiesen [18]; bei Methylamin findet jedoch nur Einschiebung in die C-H Bindung statt [70].

Dieses Zwischenprodukt kann sich, da ein Elektronensextett am C-Atom vorliegt, durch H-Wanderung und Ausbildung einer C=N Doppelbindung stabilisieren, wie von Cacace und Wolf [18] vorgeschlagen:

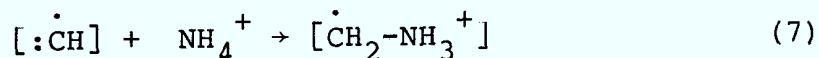


Dieses Methyleniminium-Ion würde aber in Wasser zu Formaldehyd hydrolysieren; dieses wurde aber nicht gefunden. Finn, Ache und Wolf [40] finden bei der Auflösung von neutronenbestrahltem Mg_3N_2 zwar $^{14}\text{CH}_2=\text{NH}$; dieses bildet sich aber infolge der Anwesenheit von NH_3 aus dem CH_2O zurück.

Als weitere Reaktion des Kohlenstoffs kennt man die Abstraktion eines H-Atoms [2], vgl. auch Zusammenstellung in [17]:

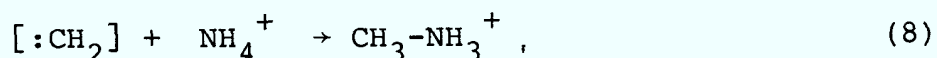


Dieses Methinradikal könnte sich ähnlich wie das nackte C-Atom in eine N-H Bindung eines benachbarten Ammoniumions einschieben:



Dieses Zwischenprodukt kann sich durch Abstraktion eines H-Atoms zum Methylamin stabilisieren oder durch Abgabe eines Protons zum

Methyleniminium umwandeln. Wahrscheinlicher ist aber wegen der restlichen kinetischen Energie des Methins und der relativ geringen Reaktivität von N-H Bindungen mit heißem Methin [70] eine weitere H-Abstraktion, wobei sich Methylen bildet. Für dieses kann eine schnelle Energieabgabe zum Singulettzustand und ein Insertionsschritt angenommen werden:



Dieses hypothetische Reaktionsschema entspricht dem für ^{11}C -Rückstoßatome in gasförmigem Ammoniak [18]. Im Gegensatz zur Gasphase kann im Festkörper die Überschußenergie des neuen Moleküls schnell an das Gitter abgegeben werden.

Eine weitere H-Abstraktion durch das Methylen wäre möglich, wenn es im Triplett-Zustand vorliegt. Dies würde zum Methylradikal führen, das dann zu Methan oder CH_3X ($X = Cl, Br, I$) abreagieren kann. Methan wurde jedoch nur in sehr kleinen Mengen gefunden; CH_3X aber in merklichen Ausbeuten.

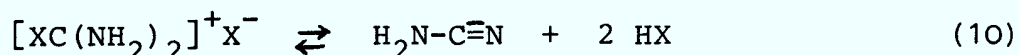
Die Methylhalogenide könnten auch über die in der Gasphase formulierte Reaktion [17]:



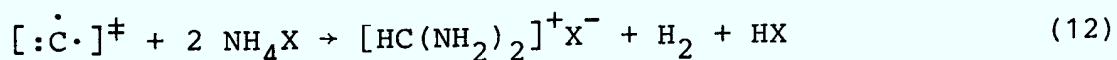
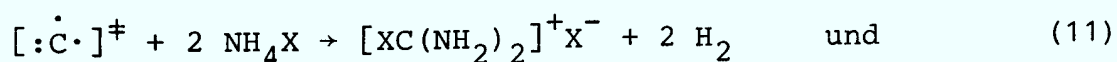
entstehen, was jedoch die radiolytische Bildung von HX erfordern würde. Es ist aber im Gegenteil eine Verringerung der Ausbeuten an CH_3Br und CH_3I mit steigender Dosis zu beobachten. Dies kann allerdings auch auf der radiolytischen Zerstörung von $^{11}CH_3X$ beruhen.

Die Hypothese einer Einschubreaktion auch im Festkörper kann zwar die hohe Methyলামinausbeute im NH_4Cl erklären; es ist aber nicht ausgeschlossen, daß die Reaktion über eine stärkere Beteiligung der Halogenidionen am Übergangszustand oder das Ab- und Zuwandern von Protonen (proton-transfer) [71-78] abläuft.

Der oben beschriebene Reaktionsweg erklärt aber nicht die Bildung der beiden anderen Primärprodukte Formamidin und Cyanamid. Daher muß ein zweiter Mechanismus aufgestellt werden, der die Reaktionen zu diesen wasserstoffärmeren Produkten beschreibt. Dies wird dadurch erleichtert, daß Cyanamid und Halogenformamidin in wässriger Lösung im Gleichgewicht vorliegen [48]:



Da Halogenformamidin und Formamidin eng verwandt sind, ist es hiermit möglich, zumindest den Ansatz des zu den beiden oben erwähnten Produkten führenden Reaktionsmechanismus ähnlich zu formulieren. Im Gegensatz zur Bildung des Methylamins ist es hier notwendig, von einem möglichst Wasserstoff-freien ^{11}C -Primärspezies auszugehen, also dem nackten Kohlenstoff. Die formalen Bruttoreaktionsgleichungen für die Bildung des Halogenformamidins und des Formamidins lauten:



Die beiden C-N Bindungen müssen entweder gleichzeitig von einem C-Atom auf einem zentralen Platz, vgl. Abb. 13, oder in zwei aufeinanderfolgenden Schritten mit zwei benachbarten Ammoniumionen gebildet werden. Da diese gleichzeitig Wasserstoff abgeben, müssen sie durch das Kohlenstoffatom eine Art lokaler Radiolyse erfahren, entweder durch Verlagerungsstöße oder durch Beschleunigung der Protonen- bzw. Wasserstoffatom-Abwanderung. Bei der Ausbildung eines Übergangszustandes kommt den Halogenidionen eine wesentliche Rolle zu. Denn formal werden ja zwei positiv geladene Einheiten durch das C-Atom zu einem neuen Molekül vereinigt. Ohne gleichzeitige Mitwirkung der Halogene würde die gleichsinnige Ladung auf den Molekülenden diesen Übergangszustand destabilisieren.

Aus den vorliegenden Ergebnissen kann nicht sicher geschlossen werden, ob die Primärreaktionen wirklich heiße Prozesse sind, d.h. innerhalb der Stoßkaskade ablaufen, oder thermische Vorgänge, d.h. Radikalreaktionen thermalisierter Spezies. Hier sei darauf hingewiesen, daß im Festkörper bei den geringen freien Weglängen zwischen den aufeinanderfolgenden Stößen und der engen Nachbarschaft der sowohl als Reaktanden wie als Akzeptoren der überschüssigen Energie dienenden Targetatome, schon prinzipiell die Unterscheidung zwischen heißen und thermischen Reaktionen schwieriger ist als in der Gasphase. Wasserstoffabstraktion und Insertion der oben besprochenen Spezies können sowohl heiß wie auch thermisch erfolgen. Die Mitnahme von zwei Wasserstoffatomen von benachbarten NH_4^+ -Ionen und der Eintritt in eine neue Einheitszelle zum Einschub in eine N-H Bindung legen allerdings nahe, daß es sich hier um eine Reaktion handelt, bei der die kinetische Energie des C-Atoms eine erhebliche Rolle spielt. Auch der Reaktionsbeginn als angeregtes Atom im ^1D -Zustand ist nicht auszuschließen, da Chlor von den drei Halogenen noch die geringste Spinkonvektor-Wirkung zeigt [17].

Es stellt sich nun die Frage, weshalb im NH_4Cl -System der zweite Reaktionsweg (Gleichung (11) und (12)) nicht beschritten wird und im NH_4Br und NH_4I der erste Reaktionsweg zum Methylamin (Gleichung (8)) vernachlässigt wird.

Im NH_4Cl ist die Gitterenergie mit 6,8 eV größer als die des NH_4Br und NH_4I mit 6,5 und 6,2 eV [79-81]. Im Verbund mit der relativ engen Packung der Atome dürfte hier die Ausbildung über die Einheitszelle hinausgreifender Produkte ungünstiger sein, da sie eine stärkere Störung sterischer und elektronischer Art hervorruft als in den "weicheren" Strukturen von NH_4Br und NH_4I . Fernerhin dürften hier die harten Cl^- -Ionen die Ausbildung eines zum Halogenformamidin führenden Zwischenzustandes weniger begünstigen als Br^- und I^- , die über π -Bindungsanteile geladene Kohlenstoffmoleküle stabilisieren können. Ein weiterer Grund für das unterschiedliche Reaktionsverhalten könnte in der besseren Spinkonversion zu finden sein, die im NH_4I und NH_4Br eher zu C-Atomen im Grundzustand führt als im Fall des NH_4Cl .

Auch dürfte der Weg des Rückstoßkohlenstoffs in NH_4Cl wegen der leichteren Stoßpartner geradliniger verlaufen als in NH_4Br und insbesondere NH_4I , wo das ^{11}C beim Stoß gegen die schwereren Halogene stärker aus seiner ursprünglichen Richtung abgelenkt wird. Insofern ist es im NH_4Cl eher möglich, von einer Zelle in die andere ein abstrahiertes Wasserstoffatom mitzuschleppen und nach dem ersten Mechanismus (vgl. Gleichung (8)) Methylamin zu bilden. Es gibt also vielfältige Gründe für die unterschiedliche Reaktivität des Kohlenstoffs in den untersuchten drei Systemen. In NH_4Br und NH_4I scheinen mehrere Reaktionskanäle miteinander zu konkurrieren. Endgültige Aussagen über den Mechanismus erfordern aber mehr Information, u.a. über den Zustand der nackten C-Atome vor dem ersten Reaktionsschritt und den Einfluß der Halogene auf die Zwischenprodukte.

Die Bildung des interessantesten Produktes Guanidin kann sowohl über die Radiolyse primär gebildeter Halogen- ^{11}C -Formamidine bzw. von ^{11}C -Formamidin und Eintritt einer radiolytisch erzeugten NH_2 - bzw. NH_3^+ -Gruppe gedeutet werden. Diese Reaktion ist in der NaCl -Struktur durch die räumliche Anordnung der Reaktionspartner begünstigt. Eine direkte Reaktion von drei radiolysierten N-Spezies ist zwar bei hoher Strahlenschädigung des Gitters nicht ganz auszuschließen, wegen der eventuell noch vorhandenen positiven Ladungen der Reaktionspartner aber nicht sehr wahrscheinlich. Hier dürfte es sich eher um einen zweistufigen Mechanismus handeln.

Vergleicht man die oben besprochenen Ergebnisse mit denen älterer Arbeiten zum ^{14}C -Rückstoß in Ammoniumsalzen [25-29], die auch bei erheblichen Dosen (insbesondere durch schnelle Neutronen) jedoch bei sehr geringen Dosisleistungen und niedrigen Temperaturen durchgeführt wurden, so fällt auf, daß Guanidin, Cyanamid und Formamidin entweder nicht gebildet oder nicht gefunden wurden, dagegen aber ein relativ großer Anteil an ^{14}C -Methylamin, auch in NH_4Br und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Bei der in dieser Arbeit untersuchten Protonenbestrahlung von NH_4Br und NH_4I waren die N-H Bindungen im Ammoniumion durch Radiolyse erheblich reduziert oder durch die Schaffung von Defekten, die als Protonen-

und Wasserstoffakzeptoren dienen können, geschwächt. Eine Koordination von Fragmenten der Ammoniumionen zu größeren Einheiten ist aus den oben angegebenen mechanistischen Gründen vorteilhafter als die intakter Ionen. Diese Annahme wird erhärtet durch das Auftreten von Guanidin und Cyanamid in neutronenbestrahlten Hydrazinsalzen, in denen reaktive $\cdot\text{NH}_2$ -Radikale leicht gebildet werden können [33]. Von daher würden sich als Systeme für einen Aufbau höherer C-N Verbindungen wasserstoffärmere Verbindungen als die Ammoniumhalogenide wie z.B. Alkalamide und Komplexsalze des Typs $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ eignen.

5. MÖGLICHKEITEN DER ANWENDUNG DER ERZEUGTEN ^{11}C -PRODUKTE
ZUR SYNTHESE MARKIERTER VERBINDUNGEN

Diese experimentellen Ergebnisse zeigen, daß es möglich ist, durch geeignete Variation der Bestrahlungsparameter hohe Ausbeuten an ^{11}C -markierten Vorläufern darzustellen. Im NH_4Cl können 70% Methylamin, im NH_4Br 30% Formamidin und 50% Cyanamid und im NH_4I 60% Guanidin praktisch trägerfrei erzeugt werden. Diese radiochemischen Ausbeuten können durch Optimierung der Bestrahlungsbedingungen wahrscheinlich noch erhöht werden. Für die erreichbare Gesamtaktivität ist vor allem wichtig, daß die Produkte auch bei sehr hoher Dosis nicht durch die Radiolyse zerstört werden. Problematisch für die Produktion höherer Aktivitäten ist die ausreichende Kühlung des Targets. Im NH_4Cl -System, dessen Sublimationstemperatur am niedrigsten liegt, geht die Methylaminausbeute aufgrund zu starker Aufheizung und eventuell partieller Sublimation wesentlich zurück. Hier wäre eine Stabilisierung des Festkörpers durch Anwendung eines hohen Druckes, einer effektiveren Kühlung und eventuell der Einsatz von Mischkristallsystemen mit Alkalihalogeniden zu erproben. Die notwendigerweise schnelle Abtrennung der trägerfreien ^{11}C -Produkte kann wahrscheinlich nicht chromatographisch erfolgen, da mit der großen Probenmenge jede Säule überladen wäre. Denkbar ist aber zum Beispiel das Auflösen des Targets in stark alkalischer Lösung, so daß $[^{11}\text{C}]$ -Methylamin gemeinsam mit NH_3 in die Gasphase übergeht, aus der ersteres ausgefroren werden kann. Für das Guanidin ist dieses Verfahren nicht anwendbar, da es eine zu starke Base ist; hier müßte zu anderen Lösungsmitteln übergegangen werden.

Für die Verwendung dieser Produkte als ^{11}C -Vorläufer für schnelle Synthesen organischer Verbindungen muß eine hohe Anfangsaktivität bereitgestellt werden, die im Ci-Bereich liegen sollte. Eine Abschätzung der maximal erreichbaren Aktivität anhand der Aktivierungsgleichung ergibt bei Einsetzen eines mittleren Wirkungsquerschnittes von $\bar{\sigma} = 100 \text{ mb}$ eine dicke Targetausbeute bei 200 mg Targetsubstanz von 38 mCi/ μA für NH_4Cl , 21 mCi/ μA für NH_4Br und 14 mCi/ μA für NH_4I . In Abbildung 16 ist die Anregungsfunktion der $^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C}$ -Reaktion dargestellt und der

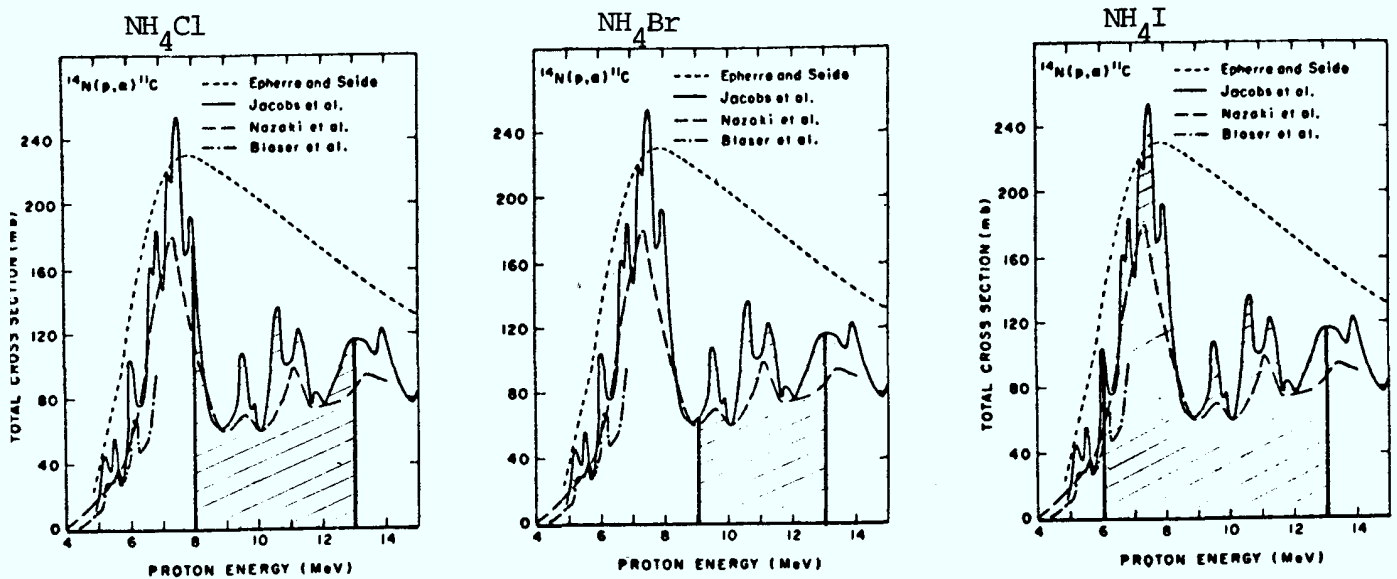


Abb. 16 Ausnutzung der Anregungsfunktion der $^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C}$ -Kernreaktion mit 13 MeV Protonen, s. [5], in 200 mg NH_4X -Targets

ausgenutzte Anteil für 13 MeV Protonen und eine 200 mg Probe schraffiert eingezeichnet. Bei Steigerung der Anfangsenergie der Protonen auf 20 MeV und voller Ausnutzung des Wirkungsquerschnittes kann die erreichbare Aktivität um etwa den Faktor 2 erhöht werden. Die maximale Protonen-Strahlstromstärke ist durch die technischen Daten des Kompaktzyklotrons gegeben und beträgt ca. 50 μA . Es können somit maximal 4 Ci im NH_4Cl , 2 Ci im NH_4Br und 1,4 Ci im NH_4I erzeugt werden. Es dürften also höhere ^{11}C -Vorläufer mit Aktivitäten um 1 Ci bei Bestrahlungsende produzierbar sein. Allerdings ist eine solche Hochrechnung nur realistisch, wenn die Probleme der Probenkühlung lösbar sind und keine zusätzlichen Dosis- und Dosisleistungseffekte auftreten.

Die gebildeten Stickstoffbasen sind im Hinblick auf die nuklearmedizinische Anwendung, insbesondere zur schnellen Synthese von Purinderivaten und Barbituraten von Interesse.

6. ZUSAMMENFASSUNG

Die Chemie heißer Kohlenstoffatome hat in neuester Zeit an Bedeutung gewonnen durch die Anwendung des Radioisotops ^{11}C ($T_{1/2} = 20,3 \text{ min}$) in der Nuklearmedizin für die in-vivo Funktionsdiagnostik. Die erforderliche schnelle Markierung von Radiopharmaka mit solchen kurzlebigen Zyklotronradionukliden macht die Herstellung reaktiver Synthesevorläufer über Kernrückstoßatome bereits im Target selbst notwendig. In der vorliegenden Arbeit wurden Reaktionen des Kohlenstoffrückstoßatoms aus der Kernreaktion $^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C}$ in festen Ammoniumhalogeniden untersucht. Die ^{11}C -Atome reagieren hier zu einer Reihe trägerfreier Verbindungen, von denen z.B. die Hauptprodukte Formamidin und Guanidin zur Synthese von ^{11}C -markierten Heterozyklen wie Purinderivaten und Barbituraten eingesetzt werden können. Zur Optimalisierung der Herstellung dieser ^{11}C -markierten Produkte in hoher Aktivität wurden mechanistische Fragestellungen zur Chemie der heißen ^{11}C -Atome in Festkörpern sowie die Probleme der begleitenden thermischen und radiolytischen Belastung des Targets untersucht.

Presslinge von NH_4Cl , NH_4Br und NH_4I wurden mit 13 MeV-Protonen des Kompaktzyklotrons CV28 der KFA-Jülich im Dosisbereich von 10^{-2} bis $10^2 \text{ eV} \cdot \text{Molekül}^{-1}$ bestrahlt. Die gebildeten ^{11}C -Produkte wurden nach Auflösen der Proben mit Hilfe der Radiogaschromatographie und Hochdruckflüssigkeitschromatographie an Kationen- und Anionenaustauschern analysiert. Die ^{11}C -Produktverteilung zeigt insbesondere im NH_4Br und NH_4I eine starke Abhängigkeit von der Targettemperatur, der Protonendosis und Dosisleistung sowie von sterischen Faktoren, die durch unterschiedliche Gitterstrukturen bzw. den Phasenübergängen zwischen ihnen bedingt sind. Trotz der z.T. beträchtlichen makroskopischen Zersetzung der Targets bei hoher Dosis zu N_2 , H_2 , Halogen und Halogenwasserstoff (z.B. 25% I_2 im NH_4I) bilden sich ^{11}C -Stickstoffbasen. Im NH_4Cl blieb die Ausbeute an $[\text{C}^{11}]$ -Methylamin über den ganzen Dosisbereich von $8 \cdot 10^{-3}$ bis $50 \text{ eV} \cdot \text{Molekül}^{-1}$ konstant, während im NH_4I die Ausbeute an $[\text{C}^{11}]$ -Guanidin, dem größten Molekül unter den Rückstoßprodukten, mit der Dosis erheblich anstieg. Durch Variation der Parameter kann die Reaktion in Richtung auf wenige

Hauptprodukte gelenkt werden: Methylamin (80%), Cyanamid (50%), Formamidin (30%) und Guanidin (60%); in kleineren Ausbeuten werden auch halogenierte Methanderivate wie CH_3X , CH_2X_2 und CHX_3 (20%) gebildet.

Die stark unterschiedlichen Ausbeuten der ^{11}C -Endprodukte in den drei Systemen sind nicht nur auf Unterschiede im Radiolyseverhalten, sondern auch auf solche in den Reaktionen des nackten Kohlenstoffatoms zu den ersten Zwischenprodukten zurückzuführen. Als Hauptreaktionsweg, der insbesondere im strahlenstabilen NH_4Cl beschritten wird, kann auch im Festkörper primär die Abstraktion von Wasserstoffatomen und die Bildung von ^{11}CH und $^{11}\text{CH}_2$ -Radikalen angenommen werden. Die Spezies können durch Einschubreaktion (Insertion) in eine N-H Bindung eines Ammoniumions Methylamin bilden. Im NH_4Br - und NH_4I -System kann aufgrund der unterschiedlichen Dosiseffekte ein zweiter Reaktionsweg postuliert werden: Hier reagiert das C-Atom mit NH_4^+ -Ionen bzw. wasserstoffärmeren Radikalen wie NH_3^+ oder NH_2 , zunächst zu Zwischenprodukten, die sich in Gegenwart von Halogenidionen zum Halogenformamidin stabilisieren und schließlich durch HX-Abspaltung und Kombination mit weiteren radiolytisch gebildeten Bindungspartnern u.a. ^{11}C -Cyanamid, ^{11}C -Formamidin und ^{11}C -Guanidin bilden können. Die halogenierten Methanderivate wie $^{11}\text{CH}_3\text{X}$, $^{11}\text{CH}_2\text{X}_2$ etc. können direkt auf Reaktionen von Methin-, Methylen- und Methylradikalen mit Halogen bzw. mit radiolytisch gebildeten Halogenwasserstoffen zurückgeführt werden.

Die erstaunliche Strahlenstabilität der Produkte wird durch eine ständige Neukoordination des ^{11}C mit kleinen Einheiten wie NH_4^+ oder Radiolyseprodukten wie NH_2 , X° etc. erklärt; es handelt sich also um eine "dynamische" Stabilität, die es ermöglicht, in NH_4X -Targets trotz der starken Strahlenbelastung hohe ^{11}C -Aktivitäten in Form geeigneter Vorläufer zu erzeugen. Durch Einsatz von Tieftemperaturkryostaten dürfte es möglich sein, die derzeitige Aktivitätsmenge der ^{11}C -Rückstoßprodukte um 50 mCi auf den für die Routineproduktion interessanten Bereich von etwa 1 Ci auszudehnen.

7. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A.P. Wolf und C.S. Redvanly, Int.J.appl.Radiat.Isotopes 28, 29 (1977)
- [2] G. Stöcklin, Chemie heißer Atome, Verlag Chemie,
- [3] G. Berger, M. Mazière, R. Knipper, C. Prenant und D. Comar, Int.J.appl.Radiat.Isotopes 30, 393 (1979)
- [4] G. Kloster, C. Müller-Platz und P. Laufer, J.Lab.Comp. Radiopharm., im Druck, 1980
- [5] V.R. Casella, D.R. Christman, T. Ido und A.P. Wolf, Radiochim.Acta 25, 17 (1978)
- [6] W.W. Jacobs, D. Bodansky, D. Chamberlin und D.L. Oberg, Phys.Rev. C9, 2134 (1974)
- [7] K.H. Lieser, Einführung in die Kernchemie, Verlag Chemie (1969)
- [8] W.F. Libby, J.Am.Chem.Soc. 69, 2523 (1947)
- [9] J.B. Marion und F.C. Young, Nuclear Reaction Analysis (Amsterdam), 140 (1968)
- [10] A.P. Wolf, Angew.Chem. 71, 237 (1959)
- [11] R. Wolfgang, Sci.American 214, 82 (1966)
- [12] A.P. Wolf, Am.Rev.Nucl.Sci. 10, 259 (1960)
- [13] A.P. Wolf, Adv.Phys.Org.Chem., Gold, V. (Hrsg.), Academic Press, 1964, 2, 201
- [14] R. Wolfgang, Progress in Reaction Kinetics, Porter, G. (Hrsg.), Pergamon Press, 1965, 2, 97
- [15] J.F. Lamb, R.W. James und H.S. Winchell, Int.J.appl.Radiat. Isotopes 22, 475 (1971)
- [16] G. Stöcklin und K. Vogelbruch, Radiochim.Acta 10, 177 (1968)
- [17] R. Wagner, Dissertation, Universität zu Köln, Januar 1980
- [18] F. Cacace und A.P. Wolf, J.Am.Chem.Soc. 87, 5301 (1965)
- [19] K. Rössler, Report Jül-Conf-22 (Sept. 1976), 81
- [20] K. Rössler, G. Stöcklin und R. Wagner, "Neue Aspekte der ^{11}C -Rückstoßchemie in Ammoniumhalogeniden", Vortrag anlässlich der Tagung der Fachgruppe Nuclearchemie der GDCh "Grundlagen und Anwendung der Kern-, Radio- und Strahlenchemie", Lindau, 16.-18. Okt. 1978
- [21] W. Trampisch und G. Sattler, Kerntechnik 18, 222 und 307 (1976)
- [22] A.P. Wolf, in Chemical Effects of Nuclear Transformations, IAEA, Wien, 1961, 2, 3

- [23] K. Rössler und P.A. Hamacher, Bibliography on ^{11}C - and ^{14}C -Hot Atom Chemistry in Solids, Institut für Chemie 1 (Nuklearchemie), KFA Jülich, November 1978
- [24] P.A. Hamacher, Ingenieurarbeit, Fachhochschule Aachen, Abt. Jülich, Mai 1979
- [25] J.D. Vaughan, Dissertation, University of Illinois, 1954, University Microfilm Publication 9159
- [26] P.E. Yankwich und P.J. Marteney, Chemical Effects of Nuclear Transformations, IAEA, Wien 1965, 2, 81
- [27] P.E. Yankwich und J.D. Vaughan, J.Amer.Chem.Soc. 76, 5851 (1954)
- [28] W.R. Cornman, Promotionsarbeit, University of Illinois 1954, Diss.Abstr. USA, 15, 47 (1955)
- [29] P.E. Yankwich und W.R.J. Cornman, Amer.Chem.Soc. 77, 2096 (1955)
- [30] P.E. Yankwich, G.K. Rollefson und T.H. Norris, J.Chem.Phys. 14, 131 (1946)
- [31] G. Giacomello und M. Zifferero, Ann.Chim.Roma 44, 558 (1954)
- [32] J.D. Vaughan, Report COO-1620-2 (1968)
- [33] J.D. Vaughan und V.T. Lieu, J.Phys.Chem. 68, 2497 (1964)
- [34] M. Zifferero und L. Cieri, Ann.Chim.Roma 46, 105 (1956)
- [35] J.D. Vaughan, R.L. Springhorn und V.L. Vaughan, J.Chem.Phys. 75, 2551 (1971)
- [36] J.D. Vaughan, Report COO-1620-7 (Final Rep. May 1, 1966 - Sept. 30, 1972)
- [37] V.L. Vaughan, W.A. Mans und J.D. Vaughan, J.Inorg.Nucl.Chem. 38, 197 (1976)
- [38] J.G. Kuhry und J.P. Adloff, Bull.Soc.Chim.France, 3524 (1968)
- [39] J.G. Kuhry, Radiochim.Acta 14, 122 (1970)
- [40] R.D. Finn, H.J. Ache und A.P. Wolf, J.Phys.Chem. 73, 3928 (1969)
- [41] H.J. Ache und A.P. Wolf, J.Phys.Chem. 73, 3499 (1969)
- [42] A. Schmitt, Ingenieurarbeit, Fachhochschule Aachen, Abt. Jülich, Mai 1979

- [43] C.F. Williamson, J.P. Boujot und J. Picard, Rapport CEA-R 3042 (1966)
- [44] K. Rössler, A. Cavallero und A. Gabrysch, Rev.Sci.Instr., in Vorbereitung
- [45] W. Herr, F. Schmidt und G. Stöcklin, Z.analyt.Chem. 170, 301 (1959)
- [46] F. Waelbroeck, I. Ali-Khan, K.J. Dietz und P. Wienhold, J.Nucl.Mat. 85/86, 345 (1979)
- [47] E. Rota und J. Winter, Institut für Plasmaphysik der KFA Jülich, persönl. Mitteilung
- [48] M. Kuhn und R. Mecke, Chem.Ber. 94, 3016 (1961)
- [49] L. Kolditz und U. Prösch, Z.Phys.Chem. (Frankfurt/Oder) 218, 108 (1961)
- [50] K. Heydorn, Production and Use of Short-lived Radio-isotopes from Reactors, Wien, International Atomic Energy Agency, 1963, 1, 123
- [51] D. Schischkoff und D. Schulte-Frohlinde, Z.Phys.Chem. N.F. (Frankfurt/Main) 44, 112 (1965)
- [52] G. Stöcklin, G. Plott und E. Heckel, Int.J.appl.Rad. Isotopes 20, 399 (1969)
- [53] C. Willis, A.W. Boyd und O.A. Miller, Can.J.Chem. 47, 3007 (1969)
- [54] C.L. Marquardt, J.Chem.Phys. 53, 8 (1970)
- [55] F.W. Patten und J. Marrone, Phys.Rev. 142, 2 (1966)
- [56] F.W. Patten, Solid State Comm., 6, 65 (1968)
- [57] M.H. Reilly und C.L. Marquardt, J.Chem.Phys. 53, 8 (1970)
- [58] L. Vannotti, H.R. Zeller, K. Bachmann und W. Känzig, Phys. Kondens.Materie 6, 51 (1967)
- [59] J.P. Biersack und E. Santer, Nucl.Instr.Meth. 132, 229 (1976)
- [60] F. Cacace und A.P. Wolf, J.Am.Chem.Soc. 84, 3202 (1962)
- [61] M. Marshall, C. MacKay und R. Wolfgang, J.Am.Chem.Soc. 86, 4741 (1964)
- [62] A.P. Wolf, Hot Atom Chemistry Status Report, IAEA, Wien 1975, 203
- [63] K.K. Taylor, H.J. Ache und A.P. Wolf, J.Am.Chem.Soc. 98, 7176 (1976)

- [64] R.M. Lemmon, Acc.Chem.Res. 6, 65 (1973)
- [65] A.P. Wolf, Chemistry Department, Brookhaven National Laboratory, persönl. Mitteilung
- [66] W. Braun, A.M. Bass, D.D. Davis und J.D. Simmons, Proc. Roy.Soc. A312, 417 (1969)
- [67] D. Husain und L.J. Kirsch, Chem.Phys.Letters 9, 412 (1971)
- [68] W. Kirmse, Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge, Verlag Chemie, Weinheim 1969
- [69] W.J. Baron, M.R. DeCamp, M.E. Hendrick, M. Jones, Jr., R.H. Levin und M.B. Sohn, in Carbenes, Hrsg. M. Jones und R.A. Moss, John Wiley, New York 1973, I, 1
- [70] F. Cacace, G. Stöcklin und A.P. Wolf, Radiochim.Acta 5, 155 (1966)
- [71] T.M. Herring und L.A.K. Staveley, J.Phys.Chem.Solids 25, 921 (1964)
- [72] A.F. Kröger, J.Chem.Phys. 51, 4025 (1969)
- [73] R.G. Fuller und F.W. Patten, J.Phys.Chem.Solids 31, 1539 (1970)
- [74] Y.V.G.S. Murti und P.S. Prasad, Solid State Commun. 15, 1619 (1974)
- [75] Y.V.G.S. Murti und P.S. Prasad, Physica 79B, 243 (1975)
- [76] P. Berteit, A. Kessler und T. List, Z.Phys. B24, 15 (1976)
- [77] J. Winter und K. Rössler, J.Physique 37, C7-265 (1976)
- [78] A. Kessler und K. Ebert, Z.Phys. B34, 1 (1979)
- [79] S. Aoyama, K. Kimura und Y. Nishina, Z.Phys. 44, 825 (1927)
- [80] J. Sherman, Chem.Rev. 11, 93 (1932)
- [81] W.E. Bleick, J.Chem.Phys. 2, 160 (1934)

Mein Dank gilt Herrn Professor G. Stöcklin für die Stellung des
Themas und die hilfreichen Diskussionen sowie Herrn Dr. K.
Rössler für die intensive Betreuung während dieser Arbeit.
Außerdem möchte ich Herrn Dipl.Chem. A. Cavallero und Herrn
Dr. R.K. Bera für die experimentelle Hilfestellung und der
Betriebsgruppe des Kompaktzyklotrons der KFA in Jülich für die
Durchführung der Bestrahlungen danken.

