

Die γ -Radiolyse des flüssigen Chlorbenzols

Von J. WENDENBURG und A. HENGLEIN

Aus dem Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung, Berlin-Wannsee

(Z. Naturforschg. **17 b**, 590—597 [1962]; eingegangen am 2. Juli 1962)

Chlorobenzene is decomposed by Co-60 γ -radiation with a total yield of 7.0 ± 0.5 molecules per 100 eV. This yield decreases with increasing dose. 50% conversion is observed at a dose of 10^9 rads. At least 25% of the molecules consumed are converted by a molecular mechanism which cannot be inhibited by iodine. Primary radical formation by the dissociation $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot + \text{Cl}\cdot$ occurs with $G=1.8$. At an average, each of the generated radicals and atoms attacks one intact molecule of chlorobenzene to form benzene ($G=2.4$), hydrogen chloride ($G=1.4$) and some secondary free radicals. These combine or disproportionate to give the isomers of dichlorobenzene ($G=0.23$), dichlorodiphenyl and chlorodiphenyl ($G=1.0$). One of their main products is a tetramer ($G=1.5$ base units/100 eV) which could be separated by precipitation with methanol. It contains 1.28 chlorine atoms per C_6 -ring and several olefine double bonds when formed at low doses. At higher doses its chlorine contents increases up to 1.9 atoms/ C_6 -ring since the double bonds are able to add the hydrogen chloride formed. The isomers of chlorodiphenyl are formed in the abundance ratio which is expected from statistical considerations of free phenyl radical addition to chlorobenzene. The isomers of dichlorobenzene are formed in a ratio which is between that of the statistical distribution and that known from the chlorination of chlorobenzene in the presence of AlCl_3 .

Aromatische Kohlenwasserstoffe werden durch ionisierende Strahlung mit relativ geringer Ausbeute zersetzt, wobei aromatische und teilweise hydrierte Polymeren als Hauptprodukte neben geringen Mengen Wasserstoff und anderen Verbindungen niedriger Molekulargewichte auftreten. Aus der Strahlenchemie der gesättigten chlorhaltigen Verbindungen ist bekannt, daß die C—Cl-Bindung besonders empfindlich ist. Die Radiolyse des Chlorbenzols nimmt hinsichtlich der Bildung von Polymeren als Hauptprodukt den für Aromaten charakteristischen Verlauf, wobei es bemerkenswert erscheint, daß diese Stoffe durch die Anwesenheit des Chloratoms mit wesentlich höheren Ausbeuten als in der aromatischen Grundsubstanz Benzol gebildet werden. Daneben weist das Auftreten von Chlorwasserstoff und anderen leichten Produkten, wie Benzol und Dichlorbenzol, auf den für organische Halogenide typischen Verlauf der Radiolyse. Im folgenden werden ferner Versuche zum Abfangen freier Radikale als Zwischenprodukte der Radiolyse des Chlorbenzols beschrieben, wobei Jod als Fänger verwendet wird. Diese Untersuchungen führten zur Aufstellung eines Mechanismus der Radiolyse, an dem Reaktionen von Phenylradikalen, Chloratomen und Sekundär-Radikalen sowie molekulare Prozesse beteiligt sind.

Die Einwirkung ionisierender Strahlung auf Chlorbenzol ist bisher nur von ERRERA und HENRI¹

untersucht worden, die gasförmiges Chlorbenzol der Strahlung des Radiums aussetzten. Sie beobachteten eine Abnahme des Chlorbenzols in der Gasphase, ohne die Reaktionsprodukte zu identifizieren. EVERARD und Mitarbb.² untersuchten die γ -Radiolyse des Brombenzols. Aus den dort erhaltenen G -Werten läßt sich kein kinetisches Schema aufstellen, da die Abtrennung der Reaktionsprodukte nicht quantitativ war; die Bildung von Polymeren aus Brombenzol wird in ihrer Arbeit nicht erwähnt.

Experimentelles

Das verwendete Chlorbenzol war ein Präparat „reinst“ der Firma Merck; es wurde durch Destillation zusätzlich gereinigt. Gaschromatographisch waren danach keine Verunreinigungen zu entdecken. Das Chlorbenzol wurde im reagenzglasförmigen Bestrahlungsgefäß (Durchmesser 12—20 mm, bestrahlte Menge 1—50 cm³) mehrfach durch abwechselndes Einfrieren mit flüssiger Luft und Absaugen unter Hochvakuum von Sauerstoff befreit. Das abgeschmolzene Gefäß wurde dann dem Strahlungsfeld einer Co-60-Quelle von 3000 Curie ausgesetzt. Im Bereich von $2 \cdot 10^4$ bis $1 \cdot 10^6$ rad pro Stde. wurde keine Abhängigkeit der G -Werte von der Dosisleistung beobachtet. Die Versuche nach Abb. 1—2 wurden bei $5 \cdot 10^5$ bis $1 \cdot 10^6$ rad/h bei 25 °C durchgeführt. Zur Dosimetrie diente das Fe^{II} -Dosimeter.

Die Bildung von Chlorwasserstoff wurde durch getrennte Bestimmung der $\text{H}^\oplus$ - und $\text{Cl}^\ominus$ -Ionen nach Ausschütteln mit Wasser verfolgt; 1 cm³ Chlorbenzol wurde

¹ J. ERRERA u. V. HENRI, J. Physique Radium, Physique appl. **7**, 225 [1926].

² A. F. EVERARD, J. D. PARRACK, G. A. SWAN u. P. S. TIMMONS, J. chem. Soc. [London] **169**, 905 [1962].

bestrahlt, die Probe eingefroren, die Ampulle geöffnet und in einer Polyäthylenflasche unter einem Gemisch von 10 cm³ Chlorbenzol und 15 cm³ Wasser etwa 2 Std. geschüttelt. Die entstandene Emulsion wurde direkt zur potentiometrischen Titration mit $n/100$ -NaOH bzw. AgNO₃-Lösung verwendet.

Benzol, die isomeren Dichlorbenzole, Diphenyl und die isomeren Chlordiphenyle wurden gaschromatographisch bestimmt. Die Säulenfüllung bestand aus 10% Emulphor 0 auf Kieselgur (0,15–0,20 mm); bei Einspritzung von 0,01 cm³ des bestrahlten Chlorbenzols betrug die Trennwirkung 5000 theoretische Böden bei 4 m Säulenlänge (gemessen an der Bande des *o*-Dichlorbenzols bei 120 °C). Unter diesen Bedingungen ließen sich *m*- und *p*-Dichlorbenzol (Sdp. 172 und 174,5 °C) bei 125 °C einwandfrei trennen. 3- und 4-Chlordiphenyl (Sdp. 284–285 und 282 °C) wurden bei 200 °C nur unvollständig getrennt; sie entstehen etwa im Verhältnis 3 : 2. Zur quantitativen Bestimmung wurde der Gaschromatograph jeweils mit der authentischen Substanz geeicht. Es konnten ebenfalls vier Banden beobachtet werden, die durch Reaktionsprodukte von höherem Siedepunkt als Chlordiphenyl hervorgerufen wurden. Wahrscheinlich handelt es sich hier um verschiedene Isomeren des Dichlordiphenyls. Wegen ihrer geringen Intensität wurden diese Reaktionsprodukte nicht identifiziert. Ihre Ausbeute zuzüglich der Ausbeute noch höher siedender Trimeren wurde summarisch errechnet als Differenz der Ausbeuten des unten beschriebenen „Polymer total“ und des „Tetrameren“.

In jodhaltigem Chlorbenzol entsteht Jodbenzol in erheblicher Menge, das ebenfalls gaschromatographisch bestimmt wurde. Es wurden ferner Banden von Chlor-Jod-Benzolen in kleiner Intensität beobachtet. Der Gesamtverbrauch des Jods wurde spektrophotometrisch bei 510 m μ gemessen (spez. Extinktionskoeffizient $1 \cdot 10^3 \text{ Mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$). Schwerere Jodverbindungen, wie Joddiphenyl oder Chlor-Jod-Diphenyle lassen sich in unserem Gaschromatographen wegen ihrer hohen Siedepunkte nicht bestimmen. Ihre Ausbeute errechnet sich als Differenz der Ausbeuten des Gesamt-Jodverbrauchs und des gebildeten Jodbenzols. Auf Jodwasserstoff wurde geprüft, indem die bestrahlten Proben mit Wasser extrahiert und die wäßrige Phase nach mehrfachem Ausschütteln mit CCl₄ angesäuert und mit KJO₃ versetzt wurde. In keinem Fall konnte Jodwasserstoff nachgewiesen werden.

Alle höhermolekularen Reaktionsprodukte des Chlorbenzols — im folgenden als „Polymer total“ bezeichnet — wurden durch Eindampfen im Vakuum einer bestrahlten Probe von 7–8 cm³ bis zur Gewichtskonstanz bestimmt. Diese Rückstände enthielten kleine Mengen Chlordiphenyl, Diphenyl und Dichlorbenzol; sie wurden durch Auflösen eines Teils des Rückstandes in Benzol und anschließende gaschromatographische Analyse dieser Lösung ermittelt. Das Gewicht des Polymeren-Rückstands wurde entsprechend korrigiert (ca. 15%).

Es zeigte sich, daß die höheren Glieder der Polymeren — im folgenden wegen ihrer Zusammensetzung als „Tetrameren“ bezeichnet — schwer löslich in Metha-

nol sind (ca. 0,08 g/100 cm³). Sie lassen sich deshalb durch Ausfällen mit Methanol getrennt bestimmen: 50 cm³ des bestrahlten Chlorbenzols wurden auf 5 cm³ im Vakuum bei 40 °C eingeengt und mit 15 cm³ Methanol versetzt. Das ausgefällte Tetramere wurde auf einem Faltenfilter gesammelt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Mol.-Gew.-Bestimmungen geschahen nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol.

Wasserstoff wurde bestimmt durch mehrfaches Absaugen aus der bestrahlten Probe bei der Temperatur der flüssigen Luft mit Hilfe einer Töpler-Pumpe und anschließende Messung in einem Mc-Lead-Manometer. Die Prüfung der Reinheit des abgesaugten Wasserstoffs geschah anschließend durch Verbrennung über CuO bei 350 °C.

Experimentelle Ergebnisse

Strahlenchemische Ausbeuten

Abb. 1 und 2 zeigen die Abhängigkeit der Konzentration der verschiedenen Radiolyseprodukte von der Dosis. Bei kleinen Dosen ist die Menge des Produkts jeweils der Dosis proportional. Die *G*-Werte nach Tab. 1 wurden aus diesem linearen Bereich der Kurven nach Abb. 1 und 2 errechnet. Bei höheren Dosen sinkt die Ausbeute allmählich ab; dieser Effekt tritt bei den verschiedenen Produkten mit unterschiedlicher Stärke auf. Er ist bei Chlorwasserstoff besonders ausgeprägt, dessen Konzentration oberhalb $2 \cdot 10^8$ rad einen Grenzwert erreicht. Dies

Produkt	<i>G</i>	<i>G_m</i>
Wasserstoff	0,012	0,012
Chlorwasserstoff	1,4	1,4–2,5
Benzol	2,4	0,48
<i>o</i> -Dichlorbenzol	0,10	0,10
<i>m</i> -Dichlorbenzol	0,03	0,03
<i>p</i> -Dichlorbenzol	0,10	0,10
Diphenyl	0,14	0,036
2-Chlordiphenyl	0,4	0,2
3-Chlordiphenyl	0,36	0,18
4-Chlordiphenyl	0,24	0,12
Polymer ^a (C ₆ H _m Cl _n) _x total	2,5 ^c	
Tetramer (C ₆ H _m Cl _n) ₄	1,5 ^c	nicht nachweisbar
Trimer + Dimer (C ₆ H _m Cl _n) _{2 3}	1,0 ^{b, c}	

Tab. 1. 100 eV-Ausbeuten der Radiolyse-Produkte des Chlorbenzols. (*G*: Ausbeute in reinem Chlorbenzol, *G_m*: molekulare Ausbeute in jodhaltigem Chlorbenzol bei $[I_2] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/Liter}$). a: Indizes *m* und *n* abhängig von der Dosis (vgl. Tab. 3). b: Errechnet aus *G*(Polymer total) – *G*(Tetramer). c: *G*-Wert bezogen auf die Zahl der gebildeten Grundeinheiten per 100 eV; für die Grundeinheit wurde eine mittlere Zusammensetzung von C₆H_{3,5}Cl_{1,5} zur Errechnung des *G*-Wertes angenommen.

deutet darauf hin, daß Chlorwasserstoff bei höheren Dosen mit anfänglich gebildeten Radiolyseprodukten reagiert, bis sich schließlich oberhalb $2 \cdot 10^8$ rad ein Gleichgewicht zwischen Bildung und Verbrauch von HCl einstellt.

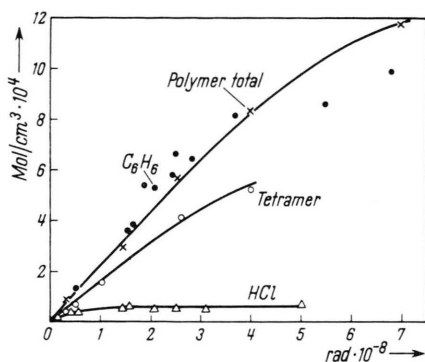


Abb. 1. Konzentration einiger Radiolyseprodukte des Chlorbenzols in Abhängigkeit von der Dosis.

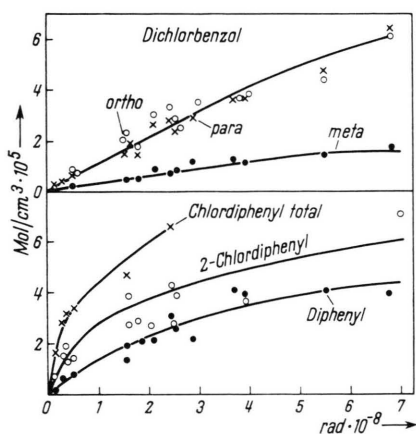


Abb. 2. Konzentration einiger Radiolyseprodukte in Abhängigkeit von der Dosis.

Für die Abnahme der Ausbeute der anderen Reaktionsprodukte bei hohen Dosen lassen sich drei Gründe anführen. Bei Dosen oberhalb 10^8 rad ist bereits ein erheblicher Teil des Chlorbenzols umgesetzt; aus dem unten errechneten G -Wert von 7,0 für den Gesamtverbrauch des Chlorbenzols ergibt sich, daß bei $1,2 \cdot 10^8$ rad bereits ein Umsatz von 10% erreicht wird. Bei Dosen von einigen 10^8 rad sollte deshalb bereits eine Abnahme der Ausbeute

durch die verringerte Chlorbenzol-Menge zu beobachten sein. Wenn $G(-C_6H_5Cl)$ unabhängig von der Dosis wäre, sollte 100-proz. Umsatz bei $1,2 \cdot 10^9$ rad erreicht sein. Proben, die dieser Dosis ausgesetzt waren, waren noch dünnflüssig und enthielten noch 50% Chlorbenzol. Dies zeigt, daß $G(-C_6H_5Cl)$ im Verlauf der Radiolyse kleiner wird, was offenbar auf das Eingreifen der zunächst gebildeten Produkte in den Mechanismus der Zersetzung zurückzuführen ist. Vermutlich wird das Chlorbenzol durch seine Zersetzungsprodukte geschützt, indem es Anregungsenergie an diese überträgt; solche Übertragungsprozesse sind aus der Strahlenchemie des Terphenyls wohl bekannt, dessen Strahlenempfindlichkeit durch geringe Zusätze anderer aromatischer Substanzen erheblich herabgesetzt wird^{3,4}. Im Falle des Chlorbenzols müssen die in dieser Hinsicht wirksamen Radiolyseprodukte aber in erheblichen Konzentrationen vorhanden sein. Bestrahlt man nämlich Chlorbenzol, dem 5% Benzol oder Dichlorbenzol oder Tetrameres zugesetzt ist, so werden alle Reaktionsprodukte noch mit derselben Ausbeute gebildet wie in der reinen Substanz. Schließlich mag es sein, daß die Radiolyse bei hohen Umsätzen dadurch verlangsamt wird, daß die Reaktionsprodukte selbst durch die Strahlung angegriffen werden und dabei Chlorbenzol zurückbilden. Wir fanden, daß die isomeren Dichlorbenzole unter γ -Bestrahlung Chlorbenzol in beträchtlicher Ausbeute liefern.

Die verschiedenen Isomeren des Chlordiphenyls werden bei der Radiolyse des Chlorbenzols mit etwa denselben relativen Häufigkeiten gebildet wie bei der durch DANNLEY und Mitarbb.⁵ untersuchten Phenylierung des Chlorbenzols durch Benzoylperoxyd:

	2-	3-	4-Chlor-diphenyl
γ -Radiolyse [%]	40	36	24
Benzoylperoxyd [%]	54 ± 3	31 ± 2	15 ± 1

Dies entspricht den statistischen Wahrscheinlichkeiten der Addition eines Phenyl-Radikals in *ortho*-, *meta*- oder *para*-Stellung zum Chloratom im Chlorbenzol. Bei der Radiolyse des Brombenzols entstehen die isomeren Bromdiphenyle in ähnlichem Verhältnis².

³ E. L. COLICHMAN u. R. H. GERCKE, Nucleonics [New York] 14, No. 7, 50 [1956].

⁴ R. O. BOLT u. J. G. CARROL, United Nations Conference, Geneva 1955, Vol. 7, 546.

⁵ R. L. DANNLEY, E. C. GREGG, R. E. PHELPS u. C. B. COLEMAN, J. Amer. chem. Soc. 76, 445 [1954].

Unter den Dichlorbenzolen wird die *para*-Verbindung viel häufiger, die *meta*-Verbindung viel seltener gebildet (Tab. 1). Bei der Chlorierung des Chlorbenzols in Gegenwart von AlCl_3 gewinnt man überwiegend die *para*-Verbindung, während *m*-Dichlorbenzol in sehr geringer Menge entsteht⁶. Die bei der Radiolyse des Chlorbenzols beobachteten Häufigkeiten der isomeren Dichlorbenzole liegen zwischen denen der statistischen Verteilung und der Chlorierung in Gegenwart von AlCl_3 , was vielleicht als Beteiligung ionischer Reaktionen an der radiolytischen Bildung der Dichlorbenzole gedeutet werden kann:

	<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -Dichlorbenzol
γ -Radiolyse [%]	43,5	13	43,5
Chlorierung mit AlCl_3 [%]	30	5	65
statistisch [%]	40	40	20

Eigenschaften des Polymeren

Tab. 2 zeigt, daß der Chlorgehalt des Polymeren mit zunehmender Dosis ansteigt. Bei kleinen Dosen besitzt das Polymere bereits einen höheren Chlorgehalt als Chlorbenzol (31,8%). Der wahre Chlorgehalt des Polymeren liegt noch ein wenig höher als die Zahlen in Tab. 2; denn bei der Analyse des durch Abdampfen der niedrig siedenden Radiolyseprodukte gewonnenen Polymeren werden ja auch die kleinen Mengen von eingeschlossenem Chlordiphenyl mitbestimmt, dessen Chlorgehalt besonders gering ist.

Dosis [rad]	Chlor [%]
$2,8 \cdot 10^7$	38,85
$1,3 \cdot 10^8$	43,43
$2,3 \cdot 10^8$	43,42
$3,5 \cdot 10^8$	43,63
$6,6 \cdot 10^8$	44,05

Tab. 2. Chlorgehalt des Polymeren.

Die Eigenschaften des Polymeren ließen sich durch Versuche an dem mit Methanol ausfällbaren, schwach gelb gefärbten Tetrameren besser untersuchen. In Tab. 3 sind verschiedene Analyseergeb-

nisse und Mol.-Gew.-Bestimmungen zusammengestellt. Auch hier nimmt der Chlorgehalt mit steigender Dosis zu. Der Index n des Chlors in der Summenformel $(\text{C}_6\text{H}_m\text{Cl}_n)_x$ beträgt bei kleinen Dosen 1,28; oberhalb etwa $2 \cdot 10^8$ rad wird schließlich ein maximaler Wert von 1,8–1,9 erreicht. Da bei derselben Dosis von $2 \cdot 10^8$ rad die HCl-Entwicklung zum Stillstand kommt (Abb. 1), erscheint es plausibel, daß der gebildete Chlorwasserstoff laufend von dem Polymeren angelagert wird, nachdem dieses in genügender Konzentration angereichert worden ist. Dieser Befund läßt sich auch quantitativ beweisen: Das Polymere wird mit $G = 2,5$ gebildet. Sein Chlorgehalt steigt bis $2 \cdot 10^8$ rad um $1,9 - 1,28 = 0,62$ Atome Chlor pro Grundeinheit; d. h. $2,5 \cdot 0,62 = 1,5$ Atome Chlor werden pro 100 eV absorbierter Energie in das Polymere eingebaut. Dies stimmt mit dem G -Wert von 1,4 der HCl-Entwicklung bei kleinen Dosen gut überein.

Der Wasserstoffgehalt des Tetrameren nimmt nach Tab. 3 mit steigender Dosis ab. Der Index m beträgt bei kleinen Dosen 4,86 und unterschreitet den Wert 3,5 bei hohen Dosen. Der Vergleich der gefundenen Indices m und n mit den verschiedenen Strukturen der Grundeinheit des Polymeren nach Tab. 4 führt zu folgenden Schlüssen: Den Indices $m = 4,86$, $n = 1,28$ (kleine Dosen) entspricht am besten die Struktureinheit $-\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}-$, in der zwei reaktionsfähige Doppelbindungen vorhanden sind. Das theoretische Mol.-Gew. eines Tetrameren aus dieser Grundeinheit beträgt 450; die gefundenen Mol.-Gew. von 400 und 460 stimmen mit diesem Wert befriedigend überein. Den Indices $m = 3,5$ und $n = 1,9$ (hohe Dosen) entspricht eine Mischung der Grundeinheiten $-\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2-$ und $-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2-$, in denen aromatische und teilweise hydrierte C_6 -Gerüste vorhanden sind. Das Mol.-Gew. des Tetrameren müßte theoretisch nun zwischen 580 und 588 liegen. Die gefundenen sind im allgemeinen ein wenig niedriger, was teilweise auf den von 2 abweichenden Index n zurückzuführen ist. Es ergibt sich somit, daß das Polymere nicht rein aromatischen Charakter hat, sondern teilweise hydrierte C_6 -Kerne; ähnliche Verhältnisse sind an dem Polymeren aus der Radiolyse des Benzols nachgewiesen worden^{7,8}. Das Polymere aus Chlorbenzol enthält

⁶ A. F. HOLLEMANN u. T. VAN DER LINDEN, Kon. Akad. Wetensch., Amsterdam **19**, 188 [1910] — C II **1910**, 640.

⁷ S. GORDON, A. R. VAN DYKEN u. T. F. DOUMANI, J. phys. Chem. **62**, 20 [1958].

⁸ T. GÄUMANN, Helv. chim. Acta **44**, 1337 [1961].

Dosis [rad]	Analyse				Mol.-Gew.	Index n und m in (C ₆ H _m Cl _n)	
	C %	H %	Cl %	O %		m	n
1,4 · 10 ⁷	55,85	3,77	35,43	4,95		4,86	1,28
3,3 · 10 ⁷	54,88	3,50	39,74	1,88		4,60	1,46
4,5 · 10 ⁷					460		
4,6 · 10 ⁷					400		
5,0 · 10 ⁷	52,98	3,02	42,57	1,43		4,10	1,64
1,4 · 10 ⁸	51,13	3,30	42,94	2,63		4,65	1,70
1,6 · 10 ⁸	49,93	2,66	44,52	2,89	570	3,84	1,81
1,9 · 10 ⁸	50,29	2,79	45,53	1,39	500	4,00	1,85
2,2 · 10 ⁸	49,94	2,47	46,29	1,30	545	3,56	1,88
3,4 · 10 ⁸	49,72	2,97	46,39	0,92	540	4,30	1,90
5,0 · 10 ⁸	50,00	2,95	46,16	0,89	540	4,25	1,88
6,2 · 10 ⁸	49,78	2,40	46,54	1,28	580	3,47	1,91
1,3 · 10 ⁹	51,32	2,47	45,18	1,03	550	3,46	1,79

Tab. 3. Zusammensetzung und Mol.-Gew. des „Tetrameren“.

offenbar bei kleinen Dosen besonders viele teilweise hydrierte C₆-Kerne. Es erscheint verständlich, daß konjugierte Doppelbindungen in solchen Kernen reaktionsfähig genug sind, um Chlorwasserstoff anzulagern, wodurch die Zunahme des Index *n* mit steigender Dosis erklärt wird. C₆-Kerne mit zwei Doppelbindungen haben oft die Tendenz, das aromatische System durch Abgabe von H-Atomen zurückzubilden. Das Polymere dürfte deshalb ein wirkungsvoller Donator für H-Atome gegenüber freien Radikalen aus der Radiolyse sein. Vielleicht ist die Zunahme des aromatischen Charakters des Polymeren mit steigender Dosis hierauf zurückzuführen.

Der ungesättigte Charakter des Polymeren kommt auch durch seinen Sauerstoff-Gehalt zum Ausdruck (Tab. 3). Der Sauerstoff kann erst eingebaut werden, wenn das Polymere nach der Bestrahlung aufgearbeitet wird. Dies wird auf die Reaktionen von empfindlichen Doppelbindungen mit dem Luft-Sauerstoff zurückgeführt. Der Sauerstoffgehalt ist besonders hoch (bis 5%) in den bei kleinen Dosen erzeugten Polymeren; bei hohen Dosen beträgt er nur etwa 1 Prozent.

Bemerkenswert erscheint noch, daß die Tetrameren-Fraktion den überwiegenden Teil des gesamten Polymeren ausmacht, und daß keine länger-kettigen Moleküle gebildet werden. Das Mol.-Gew. entsprach selbst bei Dosen um 10⁹ rad dem des Tetrameren. Offenbar findet bei der Radiolyse keine laufende Molekülvergrößerung statt, indem z. B. zunächst 2-kernige Moleküle mit Doppelbindungen entstehen, die sich anschließend zu Tetrameren zusammenlagern, bis diese schließlich den Vorgang

der Polymerisation mit Hilfe ihrer Doppelbindungen fortsetzen. Vielmehr muß eine bevorzugte Bildung von Tetrameren durch einen Mechanismus erfolgen,

C ₆ H _m Cl _n	Grundeinheit Struktur	Mol.-Gewicht von (C ₆ H _m Cl _n) _x für <i>x</i> = 4
C ₆ H ₃ Cl		442
C ₆ H ₅ Cl		450
C ₆ H ₇ Cl		458
C ₆ H ₂ Cl ₂		580
C ₆ H ₄ Cl ₂		588
C ₆ H ₆ Cl ₂		596

Tab. 4. Theoretische Zusammensetzung des Polymeren bei verschiedener Struktur der Grundeinheit.

in dem Reaktionen kurzlebiger Zwischenkörper (freie Radikale) besonders leicht zu 4-kernigen Molekeln führen. Eine spontane, sehr schnelle Polymerisation — ausgelöst durch ein angeregtes Chlorbenzol-Molekül — in unmittelbarer Nähe des Anregungsaktes kann nicht vorliegen, weil das Tetramere dann ein „molekulares“ Reaktionsprodukt wäre, dessen Bildung durch Radikalfänger nicht beeinflussbar ist. Wir konnten jedoch bei Gegenwart von Jod während der Bestrahlung niemals die Produktion von Tetrameren nachweisen.

Jod-Versuche

Der Verbrauch von gelöstem Jod ist bei kleinen Konzentrationen ($2 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l) unabhängig von der Konzentration und beträgt 3,5 Atome Jod pro 100 eV. In diesem Konzentrationsbereich dürfte das Jod ausschließlich als Fänger für freie, thermalisierte Radikale dienen. Oberhalb $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l wurde ein langsamer Anstieg des Jodverbrauchs bis auf 4,5 Atome/100 eV bei 10^{-1} mol/l beobachtet; eine entsprechende Zunahme tritt auch in aliphatischen Kohlenwasserstoffen auf⁹. Wahrscheinlich wirkt Jod bei hohen Konzentrationen nicht nur als Radikalfänger, sondern greift bereits in molekulare Prozesse, z. B. ionische Reaktionen¹⁰, ein. Etwa die Hälfte des verbrauchten Jods wird zur Bildung von Jodbenzol verwendet. $G(\text{C}_6\text{H}_5\text{I})$ betrug 2,4 im Konzentrationsbereich $3 - 8 \cdot 10^2$ mol/l; bei kleineren Jodkonzentrationen wurde geringere Ausbeute an Jodbenzol beobachtet. Die verschiedenen Isomeren des Chlor-Jod-Benzols entstehen mit einer Gesamtausbeute von 0,15/100 eV. Der Rest des verbrauchten Jods wird wahrscheinlich zur Bildung höher siedender Verbindungen (z. B. Joddiphenyl) benutzt, die sich in unserem Gaschromatographen nicht nachweisen ließen.

Die Entwicklung von Wasserstoff wird durch Jod nicht beeinflusst (Tab. 1); er entsteht offenbar ausschließlich durch molekulare Prozesse wie im Falle des Benzols¹¹. Die Bildung von Chlorwasserstoff wird durch Jod gefördert, wobei die Meßergebnisse aber große Streuung aufweisen. Die Dichlorbenzole werden durch Jod nicht beeinflusst, alle anderen Stoffe werden langsamer gebildet. Leider mußte bei

den Versuchen nach Tab. 1 eine hohe Jodkonzentration von $5 \cdot 10^2$ mol/l angewendet werden, denn bei kleineren Konzentrationen sind wegen des Jodverbrauchs nur niedrige Dosen möglich, bei denen die meisten Produkte in so geringen Mengen erzeugt werden, daß die Grenze des Nachweises im Gaschromatographen unterschritten wird. Die angegebenen G_m -Werte sind deshalb als minimale Werte für die molekularen Ausbeuten zu betrachten.

Diskussion

Material-Bilanz

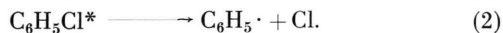
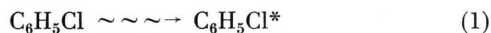
Aus den 100 eV-Ausbeuten nach Tab. 1 ergibt sich folgende Materialbilanz: Die Zahl N der insgesamt umgesetzten Cl-, C- und H-Atome ist jeweils gleich $\sum G_i \cdot n_i$, wobei G_i der G -Wert des i -ten Reaktionsprodukts und n_i die Zahl der Cl-, bzw. C- bzw. H-Atome in ihm ist. Die drei Summen ergaben:

$$N_{\text{Cl}} = \sum G_i n_{\text{Cl}} = 6,6$$

$$N_{\text{C}} = \sum G_i n_{\text{C}} = 44$$

$$N_{\text{H}} = \sum G_i n_{\text{H}} = 37.$$

Diese Zahlen stehen innerhalb unserer Meßgenauigkeit im Verhältnis 1 : 6 : 5 wie im Chlorbenzol. Offenbar wurden alle Radiolyseprodukte bei unserer Analyse erfaßt. Der G -Wert für den Gesamtverbrauch des Chlorbenzols ist gleich N_{Cl} bzw. $N_{\text{C}}/6$ bzw. $N_{\text{H}}/5$; aus obigen Zahlen ergibt sich $G(-\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}) = 7,0 \pm 0,5$. Dies entspricht etwa der Strahlenempfindlichkeit der aliphatischen Kohlenwasserstoffe, während in Benzol nur etwa ein Molekül/100 eV umgesetzt wird. Das Chloratom am aromatischen Kern ruft also eine beträchtliche Erhöhung der Strahlenempfindlichkeit hervor. Die Spaltung der C — Cl-Bindung nach



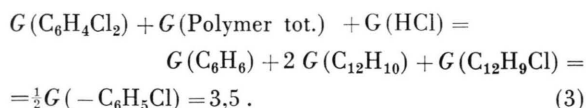
dürfte deshalb der wesentlichste Primärprozeß im Chlorbenzol sein ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^*$: angeregte oder ionisierte Zustände). Prozeß (2) wird jedoch mit kleinerer Ausbeute als 7,0 ablaufen, weil durch anschließende Reaktionen der erzeugten Phenylradikale

⁹ C. E. McCauley u. R. H. Schuler, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4008 [1957]; R. W. Fessenden u. R. H. Schuler, J. Amer. chem. Soc. **79**, 273 [1957]; R. H. Schuler, J. phys. Chem. **61**, 1472 [1957].

¹⁰ A. Henglein u. G. A. Muccini, Z. Naturforsch. **15 a**, 584 [1960].

¹¹ R. H. Schuler, J. phys. Chem. **60**, 381 [1956].

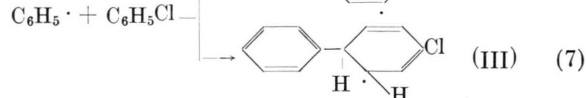
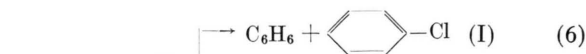
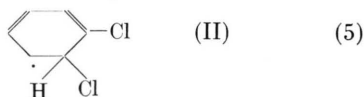
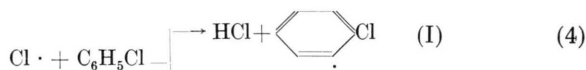
und Chloratome mit intakten Chlorbenzol-Molekülen noch weitere Moleküle verändert werden. Daß solche Reaktionen stattfinden müssen, zeigt die Struktur der Radiolyseprodukte nach Tab. 1, unter denen Diphenyl das einzige ist, das durch Kombination von Radikalen aus dem Primärprozeß (2) gebildet werden kann. Aus ihrer Zusammensetzung ist zu schließen, daß Benzol, Diphenyl und Chlordiphenyl im wesentlichen durch Reaktionen des Phenyl-Radikals gebildet werden, während Chlorwasserstoff, Dichlorbenzol und die chlorreichen Polymeren durch Reaktionen des Chloratoms erklärt werden müssen. Nach dieser Vorstellung ergibt sich folgende Material-Bilanz:



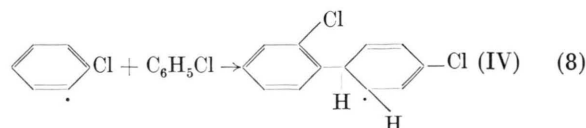
Diese Beziehung wird durch die G -Werte in Tab. 1 exakt erfüllt.

Sekundäre Radikale und Polymerenbildung

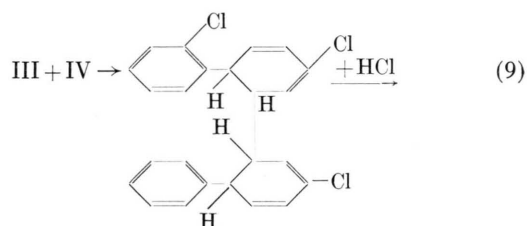
Die Phenyl-Radikale und Chloratome aus (2) können mit Chlorbenzol unter H-Atom-Entzug oder Anlagerung an den Kern reagieren:



Dabei entstehen alle möglichen Isomeren der sekundären Radikale I, II und III. (II) und (III) sind resonanzstabilisiert und werden deshalb kaum mit intakten Chlorbenzol-Molekülen weiter reagieren, während (I) sich ähnlich wie das Phenylradikal auch an Chlorbenzol anlagern wird:



Die endgültigen Reaktionsprodukte werden durch Reaktionen der primären und sekundären Radikale untereinander gebildet. Da an diesen Reaktionen sechs Radikale teilnehmen, ist es nicht möglich, Quantitatives über die Bildung der einzelnen Produkte auszusagen. Nach dem obigen Schema werden die Phenylradikale und Chloratome bevorzugt in 2-kernige Radikale III oder IV überführt. Wegen ihres hohen Anteils an der stationären Radikalkonzentration werden Kombinationen solcher zwei Ringe enthaltender Radikale häufiger sein als zwischen Radikalen, die nur einen Ring enthalten. Dies erklärt die bevorzugte Bildung des Tetrameren. Durch die intermediären Radikale III und IV wird auch der olefinische Charakter der Polymeren erklärt, weil bei allen Reaktionen (Kombinationen und Disproportionierung durch H-Übertragung) dieser Radikale untereinander oder mit anderen Radikalen Verbindungen mit teilweise hydrierten C_6 -Kernen gebildet werden, welche anschließend Chlorwasserstoff anlagern, z. B.:

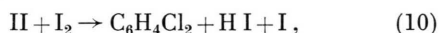


„Molekulare“ und „Radikal“-Mechanismen

Für das Schema der Radikal-Reaktionen (2)–(8) sind zwei extreme Fälle zu diskutieren: a) Bei dem Primärprozeß werden durch Dissoziation der $C-Cl$ -Bindung ein Phenylradikal und Chloratom in Freiheit gesetzt, die auseinanderdiffundieren und in thermischem Gleichgewicht mit ihrer Umgebung reagieren (Radikal-Mechanismus). b) Die Bildung der endgültigen Produkte erfolgt unmittelbar an der Stelle, an der ein Chlorbenzol-Molekül angeregt wird und dissoziiert. In diesem Fall ist die Lebensdauer der Radikale äußerst gering. Ihre Bezeichnung als „freie“ Radikale wird praktisch bedeutungslos. Sie sind nicht mehr von Phenylradikalen oder Chloratomen zu unterscheiden, die – ohne in Freiheit gesetzt zu werden – von der angeregten oder ionisierten Molekel direkt auf eine andere

Molekel übertragen werden (molekularer Mechanismus).

Chloratome werden durch Jod nicht abgefangen; dies erklärt, weshalb die Bildung der unmittelbaren Reaktionsprodukte des Chloratoms mit Chlorbenzol, nämlich des Chlorwasserstoffs und des Dichlorbenzols, durch Jod nicht verzögert wird. Die Beschleunigung der HCl-Bildung wird darauf zurückgeführt, daß das Jod die Bildung von olefinischen Doppelbindungen verhindert, die bei Abwesenheit von Jod den gebildeten Chlorwasserstoff anlagern. Das nach (5) entstehende Radikal II dürfte von Jod oxydiert werden nach



weshalb Jod die Dichlorbenzol-Bildung eher fördert als inhibiert. Der nach (10) gebildete Jodwasserstoff konnte nicht nachgewiesen werden; da Jodwasserstoff sehr leicht mit Doppelbindungen und auch mit freien Radikalen nach $\text{R} \cdot + \text{HI} \rightarrow \text{RH} + \text{I}$ reagiert, nehmen wir an, daß er bereits während der Bestrahlung wieder verbraucht wird.

Aus den G_m -Werten in Tab. 1 läßt sich abschätzen, wieviele Chlorbenzolkoleküle durch Reaktionen thermalisierter freier Radikale bzw. durch molekulare Prozesse pro 100 eV umgesetzt werden, wobei $G_r(-\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}) + G_m(-\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}) = G_{\text{tot}}(-\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}) = 7,0$ sein muß. Ein minimaler Wert für $G_m(-\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$ ergibt sich aus der Summe der G_m -Werte folgender Reaktionsprodukte:

$$G_m(\text{C}_6\text{H}_6) + 2 G_m(\text{C}_{12}\text{H}_{10}) + 2 G_m(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}) = 1,6.$$

Die „ G_m -Werte“ von HCl und $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ wurden hier nicht berücksichtigt, weil deren Bildung durch Jod selbst dann nicht unterdrückt wird, wenn ein radikalischer Mechanismus vorliegt [vgl. oben und Gl. (10)]. Mindestens 25% aller radiolysierten Chlorbenzolkoleküle werden demnach durch Prozesse umgesetzt, bei denen keine freien Radikale intermediär auftreten. Ion-Molekül-Reaktionen können an solchen Prozessen beteiligt sein, denn im Massenspektrum des Chlorbenzols lassen sich zahlreiche solcher Reaktionen nachweisen; über einige spezielle Ion-Molekül-Reaktionen in aromatischen Halogeniden ist kürzlich berichtet worden¹². Die Differenz $7,0 - 1,6 = 5,4$ ergibt einen oberen Wert für $G_r(-\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$. Da nach dem Schema der Radikalreaktionen (4) bis (8) pro primäres Radikal etwa eine intakte Chlorbenzolkolekel angegriffen wird, besteht die Beziehung:

$$G_r(-\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}) \sim 3 \cdot G[\text{Primärprozeß (2)}].$$

Mit $G_r = 5,4$ wird $G[\text{Primärprozeß (2)}]$ gleich 1,8. Die Ausbeute des Jodbenzols sollte gleich der der Primärreaktion (2) sein. Der bei großen Jodkonzentrationen für $G(\text{C}_6\text{H}_5\text{I})$ gefundene Wert von 2,4 ist etwas zu hoch, was – wie schon oben mehrfach erwähnt – darauf zurückzuführen ist, daß Jod bei hoher Konzentration nicht nur freie Radikale abfängt, sondern bereits in molekulare Prozesse eingreift und dabei zusätzlich Jodbenzol bildet.

Fräulein ZIERFUSS und Herrn JURISCHKA danken wir für die wertvolle Unterstützung bei diesen Untersuchungen.

¹² A. HENGLEIN, Z. Naturforschg. 17 a, 37 [1962].