

Chemische Strahlenmessung*

Von W. MINDER, Bern

Radium-Institut und Röntgen-Institut der Universität Bern

Summary

In the large and rapidly growing work, connected with atomic energy radiation chemistry is becoming more and more important in different fields of research and industry. In this connection problems and methods of radiation dose measurements are of essential interest. Many of these problems cannot be resolved by conventional measuring principles or devices. It is obvious that irreversible changes of chemical compounds by ionizing radiations may be used as a measuring principle for these radiations. In the past years different radiation chemical methods for radiation dose measurements have been worked out, which are of special importance in radiation chemical work. The present paper gives a critical view on the best known chemical dose measuring reactions and their applications to special problems of dosimetry. Using convenient reactions, such as oxidation of ferrous sulphate, reduction of ceric salts and formation of halogenic acids from halogens containing hydrocarbons in aqueous solutions, dose measurements can be performed with almost the same degree of accuracy as by conventional methods. Two problems of fundamental interest have been investigated and described in some detail. The yields of the best known chemical reactions for dosimetric purposes are not quite constant over the whole range of photon energies, compared with careful ionization measurements. At very low photon energies the yields fall down and at very high energies they rise slightly. Over the whole range of conventional photon radiations, including all those produced by radioactive substances, the yields are practically constant, so that dose measurements within this field can be made without corrections, if not very high accuracies are needed. The variations of the radiation chemical yields, used for dosimetric purposes are probably due to the variation of linear energy transfer at low photon energies which, at high energies, is not completely compensated by the polarization effect. These facts are discussed and the results are compared with well established values from the literature.

1. Einleitung

Der Begriff «Strahlenchemie» (Radiation Chemistry) (ALLSOPP¹) soll das besondere Wissensgebiet bezeichnen,

* Nach einem Vortrag in der Internationalen Kommission für radiologische Einheiten und Messungen, 1956.

¹ C. B. ALLSOPP, *Brit. J. Radiol.* 24 (1951) 413.

welches alle Erscheinungen chemischer Veränderungen beliebiger stofflicher Systeme unter dem Einfluß «ionisierender Strahlungen» umfaßt. Damit ist eine begriffliche Abgrenzung gegen die Photochemie einerseits und gegen die «Radiochemie» (Radiochemistry) andererseits vorgenommen, wobei der letztere Ausdruck die besonderen Gegebenheiten, Methoden und Ergebnisse der Chemie radioaktiver Stoffe umschließen soll. Die Strahlenchemie ist in ihrer heutigen Problematik und Methodik eine sehr junge Disziplin; sie hat aber besonders im Hinblick auf die Atomenergietechnik schon eine grundsätzliche Bedeutung erlangt, ist doch ohne spezifisch strahlenchemische Voraussetzungen eine sinnvolle Bearbeitung all der mannigfaltigen Materialprobleme^{2,3,4,5,6} oder aber der besonderen Reaktionen des Verzögerers D₂O und deren Folgen nicht möglich. Weiter werden die bei der Atomtechnik anfallenden großen Mengen radioaktiver Stoffe sicher in steigendem Maße eine technische Verwertung als Strahlenquellen finden⁷.

Das besondere Wesen der *quantitativen* Strahlenchemie besteht in der Verbindung der primären Wechselwirkungen ionisierender Strahlungen in Materie mit den im Einzelfall eintretenden besonderen Veränderungen des bestrahlten Systems und den dabei erfaßbaren Reaktionsprodukten, mit dem Ziel einer quantitativen reaktionskinetischen und energetischen Verknüpfung. Die Voraussetzungen zu einem vertieften strahlenchemischen Arbeiten sind demnach, neben der quantitativen Analyse, die quantitativen Kenntnisse aller strahlenenergetischen Erscheinungen in allen Phasen der Materie, in ihrer besonderen, im Einzelfall vorgegebenen Natur und Zusammensetzung bei verschiedenen Strahlungen und

² S. BLOCK, *Atomkernenergie* 2 (1957) 18.

³ D. S. BILLINGTON, *Nucleonics* 14.9.54 (1956).

⁴ O. SISSMAN und J. C. WILSON, *Nucleonics* 14.9.58 (1956).

⁵ H. J. ROTHE, *Atomkernenergie* 1.202 (1956).

⁶ J. C. BRESSEE, J. R. FLANARY, J. H. GOODE, C. D. WATSON und J. S. WATSON, *Nucleonics* 14.9.75 (1956).

⁷ P. HARTECK und S. DONDES, *Nucleonics* 14.7.22 (1956).

Strahlenenergien, und die quantitative Messung der dem betrachteten System einverleibten Strahlenenergiemenge («Dosis», «absorbierte Dosis»)^{8,9}. Dieser Aufgabenkomplex, der in naher Zukunft in Verbindung mit der praktischen Verwertung der Atomenergie eine viel höhere Bedeutung erlangen wird, erfordert eine enge Zusammenarbeit zwischen physikalischer und analytischer Chemie einerseits und Strahlenphysik andererseits, ähnlich wie dieselbe z. B. in den USA heute schon sehr weitgehend verwirklicht ist.

Aus dem weiten Feld spezieller strahlenchemischer Probleme soll im folgenden zunächst eine der grundsätzlichen Voraussetzungen herausgegriffen und etwas näher beleuchtet werden, nämlich die Strahlendosismessung, unter alleiniger Berücksichtigung spezifisch strahlenchemischer Methoden. Die chemische Strahlenmessung ist heute schon zu einem weitgehend angewandten Verfahren entwickelt. Ihre spezielle Problematik stellt ein besonders eindrucksvolles Beispiel der vorerwähnten, engen Zusammenarbeit dar.

2. Grundlagen der Strahlendosismessung

Die konventionelle Messung der *Dosis* ionisierender Strahlungen beruht bekanntlich auf der quantitativen Erfassung der durch diese Strahlungen in Luft verursachten Ionisation. Es ist dies ohne Zweifel das bei weitem geeignetste und auch meßtechnisch genaueste Verfahren, wobei sich dasselbe noch durch grundsätzliche Einfachheit auszeichnet. Deshalb ist auch die Definition der Einheit der Strahlendosis das «Röntgen» (r) und deren experimentelle Realisierung auf diesem Meßprinzip aufgebaut. Die Definition lautet: «Das Röntgen (r) ist die Einheit der Strahlendosis. Es wird dargestellt durch diejenige Menge von Röntgen- oder γ -Strahlen, welche pro 0,001 293 g Luft durch die in derselben verursachte Korpuskularemmission so viele Ionen erzeugt, daß deren Ladung 1 ESE jedes Vorzeichens beträgt» (über Einzelheiten, Grundlagen usw. vgl. z. B.¹⁰). Die Definition gilt somit in voller begrifflicher Schärfe nur für Röntgen- und γ -Strahlen bis 3 MeV Photonenenergie (nach einschränkendem Zusatz). Bis zu dieser Grenze liegen auch definitionsgemäße Messungen vor, die sich entweder der sogenannten «Faßkammer» oder der Verdichtung des Meßkörpers Luft, der Messung im «Plattenkondensator» oder aber des sogenannten «Luftäquivalenzprinzips» bedienen. Es gibt aber zahlreiche Aufgaben der quantitativen Strahlenmessung, wie diejenige der β -Strahlung radioaktiver Stoffe, diejenige von extrem energiereichen Photonenstrahlungen und besonders diejenige schwerer Korpuskeln, auf welche die Definition als solche ohne Modifikationen nicht anwendbar ist, abgesehen von den unter Umständen extremen experimen-

tellen Schwierigkeiten einer definitionsgemäßen Messung. Weiter sind die konkreten Aufgaben der Dosimetrie häufig solcherart (besondere geometrische Form der Strahlenquelle oder des bestrahlten Systems oder beider, oder aber Vorhandensein von Mischstrahlungen, wie β - und γ -Strahlen oder γ -Strahlen und Neutronen), daß ein der Definition entsprechendes Meßverfahren oder ein der Definition in gewissen Grenzen entsprechendes Meßgerät darauf nicht oder nur sehr bedingt, und dann nur mit sehr erheblichen Korrekturrechnungen, anwendbar ist. Für beliebige ionisierende Strahlungen hat man deshalb für die «absorbierte Strahlendosis» die neue Einheit «rad» eingeführt (1953). Diese entspricht der Energieaufnahme von 100 erg/g. Dabei enthalten aber die Internationalen Empfehlungen⁸ keine Angaben, wie diese neue Einheit meßtechnisch realisiert bzw. im konkreten Einzelfall einer Messung praktisch angewandt werden könnte.

Die Strahlendosis ist die dem System aus dem Strahlenfeld eines Strahlers zugeführte Energie bzw. die durch das Strahlenfeld am System geleistete *Arbeit*. Um diese aus der Ionisationsmessung in Luft für einen beliebigen Körper bestimmen zu können, dient der Zusammenhang, welcher unter der Bezeichnung BRAGG-GRAY-Prinzip^{11,12} in die Literatur eingegangen ist. Dieses kann kurz wie folgt erläutert werden. Befindet sich in einem gegen die Reichweite der Korpuskeln (primäre oder sekundäre Elektronen, α -Strahlen, primäre oder sekundäre Protonen, Deuteronen, Kerntrümmer) allseitig großen Medium beliebiger Art ein (gegen die Reichweite der Korpuskeln in Luft) kleines Luftvolumen und wird das Medium in der Umgebung dieses Luftvolumens homogen, d. h. überall mit derselben Intensität durchstrahlt, so beeinflußt das Luftvolumen die homogene Verteilung der Korpuskeln im Medium nicht. In demselben werden pro Masseinheit J_L Luftionenpaare erzeugt, wofür pro Ionenpaar die Energie W der Strahlung entzogen wird. Es ist damit die der Masseinheit Luft zugeführte Energie $E_L = J_L \cdot W$. Hieraus folgt, daß die der Masseinheit des Mediums zugeführte Energie E_M durch eine Ionisationsmessung im Luftvolumen bestimmt werden kann nach

$$E_M = \frac{S_M}{S_L} J_L \cdot W,$$

wenn das Verhältnis des *Massebremsvermögens* (*mass stopping power*) im Medium S_M zu demjenigen in Luft S_L und die Größe W bekannt sind. Damit wird die Übertragung der Ionisationsmessung in Luft auf die Energieaufnahme in einem beliebigen Medium möglich. Das Verhältnis S_M/S_L ist in hohem Maße von der Natur des bestrahlten Stoffes, in etwas geringerem Maße von der Energie und Natur der Strahlung abhängig. Tab. 1 gibt einige Zahlenwerte für Elektronen wieder.

⁸ *Recommendations on Radiological Units*, London 1953.

⁹ *Richlinien zum Schutz gegen ionisierende Strahlungen*, Bern 1955.

¹⁰ A. LIECHTI und W. MINDER, *Röntgenphysik*, 2. Auflage, Springer, Wien 1955.

¹¹ W. H. BRAGG, *Studies on Radioactivity*, MacMillan, New York 1912.

¹² L. H. GRAY, *Brit. J. Radiol.* 10 (1937) 721.

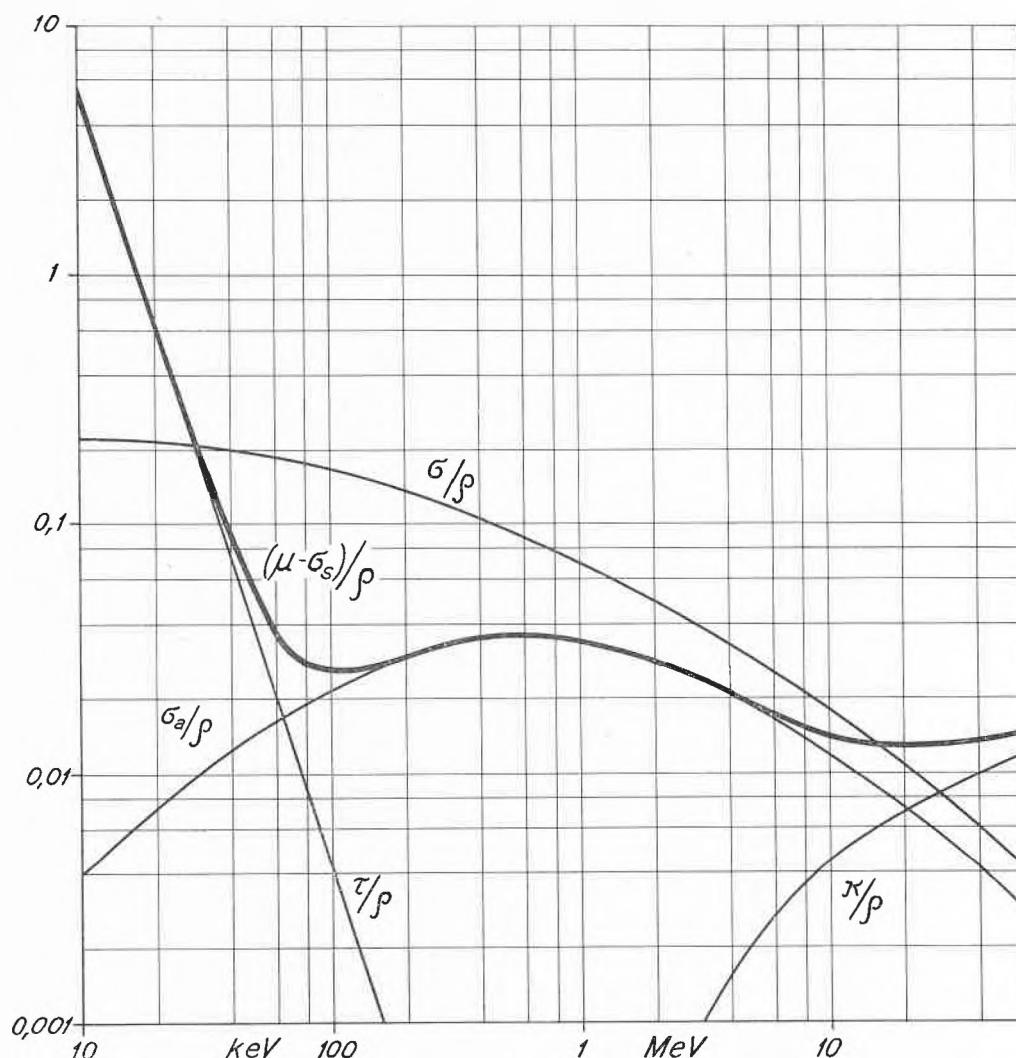


Abb. 1. Masseschwächungskoeffizienten in cm^2/g von Photonenstrahlungen in Wasser: Unterteilung in Photoeffekt (σ/ρ), COMPTON-Effekt (σ_a/ρ) und Paarbildungseffekt (κ/ρ). Wirksam ist die in Elektronenenergie übergeführte Photonenenergie, also $(\mu - \sigma_s)/\rho$ (σ_s entspricht der Streuphotonenenergie, σ_a der Streuelektronenenergie, $\sigma = \sigma_a + \sigma_s$)

Tab. 1. Relatives Massebremsvermögen für Elektronen verschiedener Energie. Luft = 1,000

Element	Z	0,01 MeV	0,1 MeV	1 MeV	5 MeV	10 MeV	20 MeV
H	1	2,744	2,520	2,391	2,317	2,292	2,270
He	2	1,248	1,174	1,132	1,108	1,099	1,093
C	6	1,035	1,025	1,019	1,015	1,015	1,014
N	7	1,005	1,004	1,003	1,002	1,002	1,001
O	8	0,980	0,986	0,990	0,992	0,993	0,994
Al	13	0,853	0,887	0,906	0,916	0,920	0,924
Ca	20	0,798	0,859	0,893	0,911	0,918	0,925
Cu	29	0,665	0,740	0,782	0,805	0,814	0,822
Ag	47	0,552	0,648	0,703	0,732	0,743	0,753
W	74	0,439	0,549	0,611	0,646	0,658	0,670
Pb	82	0,415	0,528	0,592	0,627	0,640	0,652
U	92	0,388	0,504	0,570	0,605	0,618	0,630

Für Photonenstrahlungen kann an Stelle des Bremsvermögens der effektive Schwächungskoeffizient $(\mu - \sigma_s)$ in

Rechnung gesetzt werden. Dessen Verlauf in Abhängigkeit von der Photonenenergie ist in Abb. 1 zusammen mit den Anteilen, aus denen er zusammengesetzt ist, für Wasser wiedergegeben.

Vielfach liegen aber sehr schwer übersichtliche Verhältnisse vor, wie breite Energiespektren, oder Strahlenquellen unbekannter Zusammensetzung, oder solche mit unbekanntem Zerfallsschema, oder aber komplizierte geometrische Verhältnisse des bestrahlten Systems. In all diesen Fällen ergibt eine konventionelle Ionisationsmessung mit Hilfe eines bestimmten Meßgerätes zunächst nur eine Zahlenangabe, welche der dem System wirklich zugeführten Energie unter günstigen Bedingungen proportional ist. Hierbei ist aber der Proportionalitätsfaktor meist unbekannt und an sich variabel, und er müßte aus Vergleichsmessungen an definierten, reinen Strahlern und durch Integration der Einzelergebnisse oder aber durch Berechnungen der den einzelnen Anteilen zukommenden Dosisgrößen und durch Be-

rechnung der besondern Geometrie des vorliegenden Systems ermittelt werden, mit all den Unsicherheiten, die einem solchen Vorgehen anhaften. Eine korrekte Strahlendosismessung ist in jedem Falle eine recht umfangreiche, theoretisch und praktisch schwierige und oftmals auch langwierige Aufgabe, welche zusätzlich eine strenge Kritik der erhaltenen Ergebnisse erfordert. Schließlich ist ein hoher Genauigkeitsgrad notwendig. Es ist deshalb eine Erweiterung der Meßprinzipien äußerst erwünscht und dringlich, und es ist eine dankbare experimentelle Aufgabe, nach Verfahren zu suchen, denen die vorerwähnten Schwierigkeiten nicht oder nur teilweise anhaften bzw. mit welchen eine Integration über das vorliegende Strahlenfeld nach seiner Natur, Energie und Geometrie möglich ist.

3. Relative und absolute Dosimetrie

Bei jeder Bearbeitung eines dosimetrischen Problems, auch unter Verwendung strahlenchemischer Reaktionen, muß grundsätzlich unterschieden werden zwischen absoluter und relativer Dosimetrie. Die zweitgenannte Aufgabe ist meist sehr bedeutend einfacher als die erstere und besteht im Prinzip in einem Vergleich eines bisher unbekannten Meßverfahrens mit einem geeichten oder eichbaren Instrument oder Meßprinzip (Standard), wobei dieser Vergleich bezüglich der Genauigkeit und Empfindlichkeit bis zu den Grenzen der beiden Verfahren getrieben werden kann. Dabei ist für das zu vergleichende Meßverfahren weder die Wahl des reaktionsfähigen Systems noch die besondere Art des experimentellen Vorgehens von grundsätzlicher Bedeutung. Demgegenüber muß natürlich das Standardverfahren oder -instrument alle Bedingungen eines Dosismessprinzips voll erfüllen bzw. in seinen Abweichungen von der Definition vollständig bekannt sein.

Solche relative Dosismessungen sind in der letzten Zeit in großer Zahl und auf Grund verschiedener Meßprinzipien durchgeführt worden. Es soll hier nicht näher darauf eingegangen werden. Einigen davon kommt eine teilweise grundsätzliche Bedeutung zu, und sie werden im folgenden kurz erwähnt werden. Meist dient als Standardgerät ein konventionelles Strahlendosimeter, ein Meßgerät also, dessen Meßwert auf der Luftionisation beruht und welches für einen bestimmten Qualitätsbereich der Strahlung geeicht wurde (durch Vergleich mit einer absoluten Meßanlage, wie z.B. der Faßkammer).

Von prinzipieller Bedeutung zur Lösung der allgemeinen Problematik der Dosismessung sind absolute Messungen mit Hilfe von Systemen oder Prinzipien, die sich nicht der Luftionisation bedienen. Derartige Messungen erfordern einen viel höhern Aufwand theoretischer und meist auch experimenteller Natur. Je geringer die Voraussetzungen sind, desto wertvoller ist das Ergebnis. Dabei muß die zu messende Dosis aus den gewählten Bedingungen *vorausberechnet* werden können oder diese

müssen mit einem grundsätzlich *andern* Meßprinzip verglichen werden, wie etwa mit der calorimetrischen Energiemessung.

Solche Absolutmessungen sind bisher nur in geringer Zahl vorgenommen worden. Neben einem früheren Versuch von STAHEL¹³, die Gesamt- γ -Strahlung von Radium durch die Erwärmung einer das Präparat umgebenden Wasserkugel zu bestimmen, ist neuerdings von HOCHANADEL und GORMELEY^{14,15} und von LAZO, DEWHURST und BURTON¹⁶ unabhängig voneinander die von einem stärkern ^{60}Co -Präparat emittierte γ -Strahlung calorimetrisch bestimmt worden. Mit denselben Präparaten wurde unter gleichartigen Bedingungen der chemische Umsatz derselben strahlenchemischen Reaktion bestimmt und mit der Wärmemenge in Beziehung gesetzt. Dabei wurde, trotz den sehr großen experimentellen Schwierigkeiten einer sauberen Wärmemessung der Strahlendosis (1 r entspricht nur $2 \cdot 10^{-6}$ cal/g Luft), eine ausgezeichnete Übereinstimmung der beiden Untersuchungen erzielt. Calorimetrische Messungen der Dosis einer 22,5-MV-Röntgenstrahlung im Vergleich zu einem strahlenchemischen Umsatz wurden auch von LAUGHLIN und Mitarbeitern¹⁷ durchgeführt. Eine Absolutmessung der γ -Strahlendosis von Ra (Standardfilterung 1,0 mm Pt), von ^{60}Co und der Gesamtstrahlung von ^{86}Rb (β - und γ -Strahlung) sowie von ^{192}Ir konnte mit Hilfe des sogenannten «Kugeldosimeters» ohne die Notwendigkeit eines Vergleiches mit einem andern Meßprinzip vorgenommen werden^{18,19,20,21,22,23}. Bei diesem an sich einfachen experimentellen Verfahren kann die Dosis aus den Bestrahlungsverhältnissen (d.h. Zerfallsschema, Aktivität, Geometrie des Strahlers, Schwächungsverhältnisse des kugelförmig angeordneten Bestrahlungsgutes) ohne weitere Voraussetzungen exakt vorausberechnet werden²⁴. Die so bestimmten chemischen Umsatzwerte waren sehr befriedigend (vgl. Abb. 7) und zeigen mit entsprechenden Relativwerten anderer Autoren eine teilweise vorzügliche Übereinstimmung. Sie sind durchwegs etwa 4% höher als die Absolutmessungen der vorgenannten Autoren. Über die absolute Strahlenmessung soll an dieser Stelle in einem spätern Artikel eingehender berichtet werden.

¹³ E. STAHEL, *Strahlentherapie* 33 (1929) 296.

¹⁴ C. J. HOCHANADEL und J. A. GORMELEY, *J. Chem. Physics* 21 (1953) 880.

¹⁵ Dieselben, *J. Chem. Physics* 23 (1955) 363.

¹⁶ R. M. LAZO, H. A. DEWHURST und M. BURTON, *J. Chem. Physics* 22 (1954) 1370.

¹⁷ J. S. LAUGHLIN, J. W. BETTIE, W. J. HENDERSON und R. A. HARVEY, *Amer. J. Roentgenol.* 70 (1953) 294.

¹⁸ W. MINDER, *Radiol. Clin.* 20 (1951) 286.

¹⁹ Derselbe, *Helv. Physica Acta* 26 (1953) 407.

²⁰ Derselbe, *Radiol. Clin.* 23 (1954) 304.

²¹ Derselbe, *Bull. Schweiz. Akad. med. Wiss.* 12 (1956) 353.

²² Derselbe, *Sem. ICRUM* 1956.

²³ E. TSCHICHOLD und W. MINDER, im Druck.

²⁴ W. MINDER und E. SCHINDLER, *Strahlentherapie* 86 (1952) 602.

4. Chemische Dosismessung

Grundsätzlich kann jede *irreversible* strahlenchemische Reaktion mit bekannter *Ausbeute* als dosimetrisches Meßprinzip verwendet werden. Wenn pro zugeführte Energieeinheit (z. B. 100 eV) eine bestimmte Menge eines mit genügender Genauigkeit meßbaren Reaktionsproduktes gebildet wird, so kann der quantitative Nachweis desselben zur Bestimmung der Strahlendosis, welche den Umsatz verursacht hatte, verwendet werden. Weiterhin sind auf dieser Grundlage eventuell auch Bestimmungen von grundsätzlichen Größen der Dosimetrie, wie z. B. des Massebremsvermögens, der Strahlenenergie, oder Angaben über das Zerfallsschema bei radioaktiven Stoffen möglich. Die strahlenchemische Dosismessung hat zudem für das Arbeitsgebiet der Strahlenchemie noch den wesentlichen Vorteil, daß sie methodisch gleichartiger Natur ist wie die zu untersuchende Aufgabe. Sie hat deshalb heute schon weitgehend Eingang in die strahlenchemische Arbeitstechnik gefunden. Dabei kann das experimentelle Vorgehen unter Umständen sehr einfach werden, z. B. so, daß unter denselben äußeren Bestrahlungsbedingungen einfach ein Austausch der Versuchslösung gegen die Meßlösung erfolgt. Hierbei wären nur noch eventuelle Unterschiede der Dichte und der chemischen Zusammensetzung (z. B. nach Tab. 1) zu berücksichtigen.

a) Der strahlenchemische Umsatz

Voraussetzungen einer chemischen Strahlenmessung sind, wie schon kurz erwähnt, Irreversibilität der Strahlenreaktion, Kenntnis und möglichst Konstanz der *Strahlenausbeute*, dazu ein möglichst hoher Zahlenwert derselben. Die Strahlenausbeute ist die Anzahl der Atome, Moleküle oder Äquivalente, welche durch einen bestimmten Energiebetrag gebildet oder umgesetzt werden. Es ist eine Frage der Konvention, auf welche Energiegröße der Umsatz bezogen werden soll. Für verdünnte wässrige Lösungen und für Photonenstrahlungen bis 3 MeV, für welche die Definition der Strahlendosis ohne Modifikationen anwendbar ist, erscheint es ohne Zweifel sinnvoll, den Umsatz auf die Energiegröße zu beziehen, welche bei der Ionisationsmessung die Grundlage darstellt, d. h. auf den Energiewert von $W = 34$ eV, der zur Bildung eines Ionenpaares in Luft der Strahlung entzogen wird. Dieser Umsatzwert heißt *Ionenausbeute* (MINDER²⁵):

$$\frac{M}{N} = \frac{\text{Anzahl umgesetzte Moleküle}}{W}$$

Für Strahlungen beliebiger Natur ist von amerikanischen Autoren (BURTON²⁶) der sogenannte *G-Wert* als Umsatzzahl eingeführt worden, welcher auf 100 eV bezogen ist, also:

$$G = \frac{\text{Anzahl umgesetzte Moleküle}}{100 \text{ eV}}$$

²⁵ W. MINDER, *Brit. J. Radiol.* 24 (1951) 435.

²⁶ M. BURTON, *Disc. Faraday Soc.* 12 (1952) 317.

Definitionsmäßig am sinnvollsten wäre eine Ausbeutegröße, die auf die Einheit der «absorbierten Dosis» bezogen würde, weil sie für alle Strahlungen und bestrahlten Systeme Anwendung finden und aus der Bestimmung der absorbierten Dosis direkt abgeleitet werden könnte, also (als Vorschlag) z. B.:

$$U = \frac{\text{Anzahl Mol}}{\text{rad}}$$

Der Zusammenhang der drei Größen ist an sich einfach. Die beiden erstgenannten haben gegenüber der letztern den Vorteil, daß die konkreten Zahlengrößen in der Umgebung von 1 liegen. Die erstere erlaubt zusätzlich sofort einen größeren Einblick in den Reaktionsmechanismus. Da die Strahlenenergie zur Bildung eines Ionenpaares in allen untersuchten Gasen nur geringe Abweichungen aufweist, so darf z. B. bei Gasreaktionen bei einem Wert von $M/N \approx 1$ gefolgert werden, daß die beobachtete Reaktion als Folge der Ionisation anzusehen ist. Eine Übertragung dieser einfachen Verhältnisse auf kondensierte Systeme ist aber sicher nicht ohne weiteres zulässig^{21, 27}. Trotzdem ist aber auch hier die Umsatzgröße natürlich die Voraussetzung jeder quantitativen Diskussion des Reaktionsmechanismus und seiner Kinetik.

b) Nachweisverfahren

Absolut gesprochen, sind die bei strahlenchemischen Reaktionen auftretenden Mengen der Reaktionsprodukte sehr gering. Sie liegen durchwegs in der Größenordnung von etwa 10^{-9} Mol/rad. Es können aus diesem Grunde als analytische Nachweismethoden nur die empfindlichsten Verfahren verwendet werden, wenn die aufgewendeten Strahlendosen nicht extrem hoch sind. Für die Dosismessung besteht selbstverständlich die Tendenz zum quantitativen Nachweis möglichst kleiner Strahlendosen. Weiter wird für jede Messung eine möglichst hohe Genauigkeit angestrebt. Konventionelle Dosismessungen können mit einer Genauigkeit von etwa 0,5% durchgeführt werden, wenn den Meßbedingungen höchste Sorgfalt gewidmet wird^{28, 29}. Eine ähnliche Genauigkeit muß auch für die chemische Dosismessung angestrebt werden. Von den an sich möglichen quantitativen Nachweisverfahren sind für die chemische Dosimetrie bisher mit Erfolg angewendet worden die Titration^{30, 31}, Leitfähigkeitsmessungen³², Colorimetrie³³, Spektralphotometrie³⁴ und radioaktiver Isotopennachweis³⁵. Dabei ist das Nachweisverfahren grundsätzlich um so geeigneter, je weniger

²⁷ M. BURTON und J. L. MACEE, *J. Physic. Chem.* 56 (1952) 842.

²⁸ G. H. ASTON und F. H. ATTIX, *Sem. ICRUM* 1956.

²⁹ R. THORAEUS und H. O. WYCKOFF, *Sem. ICRUM* 1956.

³⁰ H. FRICKE und S. MORSE, *Amer. J. Roentgenol.* 18 (1927) 430.

³¹ A. LIECHTI, W. MINDER und F. WEGMÜLLER, *Radiol. Clin.* 14 (1945) 167.

³² A. MULLIS, W. MINDER, A. LIECHTI und F. WEGMÜLLER, *Radiol. Clin.* 15 (1946) 295.

³³ M. J. DAY und G. STEIN, *Nucleonics* 8. 2. 34 (1951).

³⁴ T. RIGG, W. TAYLOR und J. WEISS, *J. Chem. Physics* 22 (1954) 575.

³⁵ G. RUDSTAM und T. SVEDBERG, *Nature* 171 (1953) 648.

es durch äußere Bedingungen beeinflusst wird, und besonders, je einfacher es in seiner technischen Ausführung ist.

c) Chemische Dosimeterreaktionen

Wegen der an sich geringen strahlenchemischen Umsätze ist für ein Dosimetersystem eine Reaktion mit möglichst hoher Ausbeutezahl erwünscht. Dabei soll das System aber ohne Bestrahlung möglichst stabil sein. Dieser Bedingung wegen fallen zahlreiche bekannte strahlenchemische Reaktionen mit hoher Ausbeute als Dosimeterreaktionen grundsätzlich aus, ebenso wie alle Umsätze, deren quantitatives Ausmaß auf einer Kettenbildung beruht, wenn diese Kette nicht nach dem Verbrauch der primären Strahlenprodukte nach einer bestimmten Anzahl Glieder sicher von selbst unterbrochen wird. Weiter darf der Reaktionsmechanismus selber durch äußere Bedingungen, wie z. B. Konzentration des Reagenten, Temperatur, Luftzutritt, geringe Verunreinigungen nicht beeinflusst werden, bzw. er muß bezüglich der hierdurch eintretenden Änderungen leicht beherrscht und damit standardisiert werden können. Schließlich sind ein der zugeführten Dosis streng proportionaler Umsatz, d. h. sichere Irreversibilität, Konzentrationsunabhängigkeit der Reaktion und Strahlenstabilität des Reaktionsproduktes die wichtigsten Voraussetzungen einer Brauchbarkeit.

Diese sämtlichen Bedingungen werden von keinem der bisher untersuchten chemischen Systeme voll erfüllt. Durch besondere Maßnahmen oder durch Anpassung des Systems an die zu messende Dosisgröße gelingt es aber trotzdem, eine unter Umständen sehr hohe Genauigkeit zu erreichen. Unter den zahlreichen in den letzten Jahren als «Dosimeter» vorgeschlagenen Strahlenreaktionen sollen im folgenden diejenigen kurz besprochen werden, welche den vorstehenden Bedingungen zum mindesten teilweise genügen und mit welchen deshalb reproduzierbare Messungen möglich sind. Es sind dies die Strahlenentfärbung einer sehr verdünnten wässrigen Lösung von Methylenblau, die Bildung von Halogenwasserstoffsäure aus wässrigen Lösungen von halogenierten Kohlenwasserstoffen, insbesondere Chloroform, die Reduktion von Cer(IV)-ion und die Oxydation von Eisen(II)-ion. Dabei soll die letztgenannte, als bei weitem geeignetste und wichtigste, etwas ausführlicher behandelt werden.

c₁) Die Entfärbung von Methylenblau: Trotzdem diese schon lange Zeit bekannte³⁶ Strahlenreaktion eigentlich keine der erforderlichen Bedingungen wirklich erfüllt, ist sie von einigen Autoren^{37, 38} als Meßreaktion in Vorschlag gebracht worden. Ihr einziger, an sich wesentlicher Vorteil liegt in der ungewöhnlich hohen Empfindlichkeit des colorimetrischen Nachweises des unveränderten Farbstoffes. Konzentrationen von der Größenordnung 10^{-5}

bis 10^{-7} molar in wässriger Lösung ergeben deutliche Färbungen, welche unter geeigneten Meßbedingungen mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 2\%$ erfaßt werden können. Derartige sehr verdünnte Lösungen würden sich somit grundsätzlich schon zum Nachweis relativ kleiner Strahlendosen von der Größenordnung bis 10000 rad eignen. In diesem Dosisgebiet fehlt aber bisher eine bessere zur Dosismessung brauchbare Strahlenreaktion, so daß der Strahlenentfärbung von Methylenblau hierfür eine gewisse Bedeutung zukommt. Voraussetzung ist allerdings eine außerordentlich hohe Kritik der Meßergebnisse. Die Strahlenentfärbung von Farbstoffen ist weiter als solche «augenfällig», wodurch in vielen Fällen schon ohne genauere Messungen ein qualitativer Überblick über die angenäherte Intensitätsverteilung in einem unbekannten Strahlenfeld möglich ist.

Eine interessante derartige Anwendung ist erstmals von DAY und STEIN^{33, 39} in Vorschlag gebracht worden. Diese Autoren haben den Farbstoff homogen in einer quasi festen Gallerte von Gelatine verteilt und den Grad der Entfärbung bei bestimmtem Strahlenfeld untersucht. Dabei konnten recht befriedigende Ergebnisse erzielt werden. Durch Wahl des Trägermaterials wären bei diesem Prinzip weitere meßtechnisch interessante Varianten für konkrete Aufgaben möglich, da das Trägermaterial der chemischen Natur der Meßaufgabe mehr oder weniger weitgehend angepaßt werden könnte.

Der Mechanismus der Entfärbung von Methylenblau durch ionisierende Strahlungen ist noch keineswegs vollständig aufgeklärt. Er ist neben STEIN⁴⁰, der sich auf theoretische Überlegungen beschränkte, experimentell von GALICO und CAMERINO⁴¹ und von MINDER und SCHÖN⁴² näher untersucht worden, nachdem früher schon von ZIMMER⁴³ einige orientierende Angaben gemacht worden waren. Dabei zeigte sich zunächst, daß die Strahlenentfärbung nicht nur in einer Reduktion in die Leukoform (diese wäre vollständig reversibel) besteht, sondern daß das Farbstoffmolekül zum mindesten für einen sehr wesentlichen Teil der Entfärbung zersetzt wird, wobei aber diese Zersetzung sicher teilweise nicht dieselbe ist, wie sie in viel geringerem Ausmaß auch bei der Lichtentfärbung auftritt⁴⁴. Dies wäre an sich ein Vorteil, wenn nicht daneben eine teilweise einfache Reduktion stattfinden würde, deren Ausmaß natürlich weitgehend von äußeren Bedingungen abhängig ist und damit eine Reproduktion sehr schwierig macht. Neben dem O₂-Gehalt der Versuchslösung ist das Ausmaß der Strahlenentfärbung auch wesentlich von geringen organischen Beimengungen und von der CO₂-Konzentration abhängig. Während eine Entfärbung in Glykol und Glycerin stattfindet, bleibt sie in alkoholischer Lösung vollständig aus. Schon sehr geringe Al-

³⁹ M. J. DAY und G. STEIN, *Nature* 166 (1950) 146.

⁴⁰ G. STEIN, *Disc. Faraday Soc.* 12 (1952) 146.

⁴¹ A. GALICO und C. AMERINO, *Experientia* 4 (1948) 109.

⁴² W. MINDER und D. SCHÖN, *Strahlentherapie* 91 (1953) 126.

⁴³ K. G. ZIMMER, *Naturwiss.* 32 (1944) 375.

⁴⁴ E. SCHARWIN und A. PACKSCHER, *Z. angew. Chem.* 40 (1927) 1008.

³⁶ H. STENSTRÖM und E. LOHMANN, *Radiology* 16 (1931) 322.

³⁷ F. S. DANTON und E. COLLINSON, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 2 (1951) 99.

³⁸ M. E. J. CARR, *Nature* 167 (1951) 363.

kohlbeimengungen zu der wässrigen Lösung reduzieren das Ausmaß der Strahlenentfärbung in hohem Maße⁴⁵, während selbst relativ sehr hohe Konzentrationen von H_2O_2 ohne Einfluß auf dieselbe sind. Damit ist die einfache Theorie der Entfärbung als Radikalwirkung⁴⁰ zum mindesten sehr fraglich.

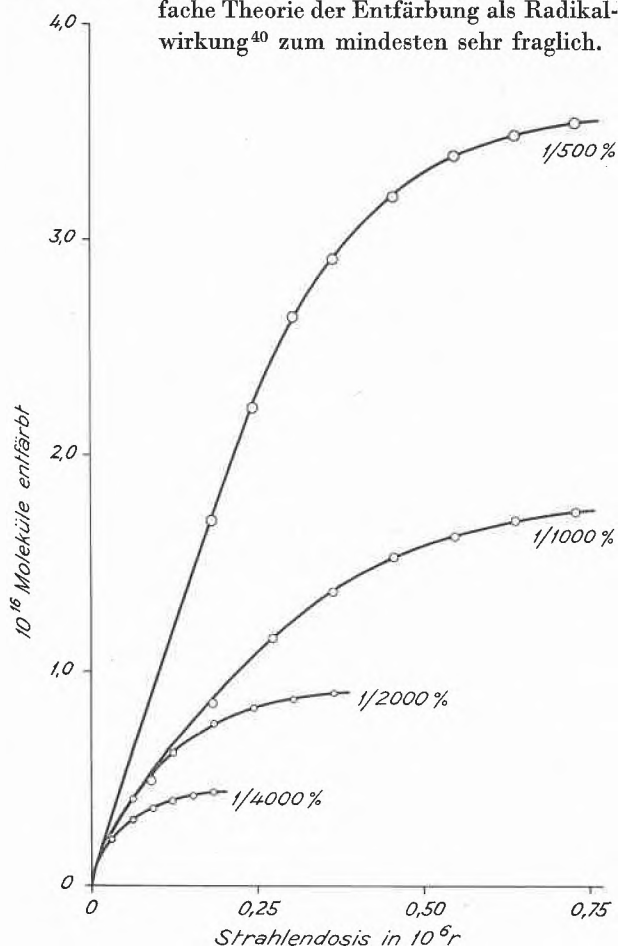


Abb. 2. Entfärbung von Methylenblau durch Röntgenstrahlen bei verschiedener Konzentration der Versuchslösung. Man beachte die gleiche Neigung der Kurven im Nullpunkt (teilweise Konzentrationsunabhängigkeit der Reaktion)

Ein weiterer wesentlicher Nachteil liegt im Verlauf der Entfärbung mit zunehmender Dosis. Dieser ist exponentiell und strebt bei höhern Strahlendosen einem Grenzwert zu. In Abb. 2 ist eine entsprechende Meßreihe wiedergegeben. Schließlich muß aus dem Verlauf der Entfärbungsreaktion bei verschiedenen Konzentrationen die strikte Folgerung abgeleitet werden, daß Dosismessungen nur bei sauberster Einhaltung bestimmter Konzentrationsverhältnisse, oder nur im anfänglich linearen Anteil der Entfärbungskurve möglich sind, d.h. bis zu Dosisgrößen von etwa 10000 rad. Dieser Dosisbereich ist aber, besonders hinsichtlich biologischer Strahlenwirkungen, von höchstem Interesse, so daß der Strahlenentfärbung von Farbstoffen im allgemeinen und derjenigen von Methylenblau im besondern, trotz all den grundsätzlichen Nachteilen, ein gewisses Interesse als Dosimeterreaktionen zukommt.

⁴⁵ E. ILG und W. MINDER, unveröffentlicht.

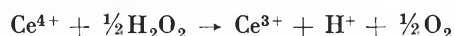
c₂) Die Reduktion von Cer(IV)-ion. Diese durch CLARK und COE⁴⁶ erstmals untersuchte Strahlenreaktion hat mit Recht eine gewisse dosimetrische Anwendung gefunden. Die Reduktion von Ce^{4+} -Ionen in wässriger Lösung durch ionisierende Strahlungen wurde häufig als Beweis für die Existenz freier H-Atome in bestrahlten wässrigen Lösungen angesehen. Formal kann die Reaktion durch



dargestellt werden. Während der Bestrahlung wird freier Sauerstoff gebildet, und das sicher in bestrahlten wässrigen Lösungen zugunsten der letztern vorhandene Ungleichgewicht zwischen H-Atomen und OH-Radikalen macht diese einfache Formulierung sehr fragwürdig^{47, 48, 49}. Mehr Wahrscheinlichkeit hat die Darstellung der Reaktion nach der Form:



wobei der freie Sauerstoff seinerseits durch den weiteren Reaktionsschritt:



gebildet werden könnte. Aber auch diese Formulierung ist weder qualitativ noch quantitativ sicher und keineswegs experimentell aufgeklärt. Es zeigt dies, wie schwierig es allgemein ist, selbst so einfach scheinende Gesamtreaktionen theoretisch zu erfassen und darüber saubere reaktionskinetische Vorstellungen zu entwickeln.

Die Tatsache der O_2 -Entwicklung bei der Ce^{4+} -Strahlenreduktion hat den Vorteil, daß der Umsatz vom O_2 -Gehalt der Versuchslösung unabhängig ist und somit bei Messungen diesbezüglich keine besonderen Vorsichtsmaßnahmen notwendig sind. Weiterhin ist die Ausbeute der Reaktion weitgehend konzentrationsunabhängig (nachgewiesen zwischen $3 \cdot 10^{-2}$ bis 10^{-5} n), unabhängig von der Photonenenergie (geprüft zwischen etwa 30 keV und 2 MeV) und schließlich ebenfalls unabhängig von der Intensität der Strahlung (untersucht zwischen 30 r/min und 30000 r/min)⁵⁰. Der quantitative Nachweis des Ausmaßes der Reduktion ist relativ einfach und sauber und geschieht am besten spektrophotometrisch an der schmalen Ce^{4+} -Absorptionsbande bei 3200 Å. Die Ausbeute (G-Wert) beträgt in 0,8-n schwefelsaurer Lösung $G = -2,6 \text{ Ce}^{4+}/100 \text{ eV}$ und ist als solche leider relativ gering, wie Abb. 3 nach WEISS⁵¹ zeigt. Damit bleibt diese an sich gute Meßreaktion auf sehr hohe Dosen von der Größenordnung 10^6 rad beschränkt. Sie wird aber ohne Zweifel in Zukunft eine wesentlich höhere Bedeutung erlangen. Damit wären weitere Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus sowie besonders über den Einfluß sehr weiter Qualitätsunterschiede der Strahlung auf die Ausbeute sehr angezeigt.

⁴⁶ G. L. CLARK und J. C. COE, *J. Chem. Physics* 5 (1937) 97.

⁴⁷ M. HAÏSSINSKY, M. LEFORT und H. LE BAIL, *J. Chim. Physique* 48 (1951) 208.

⁴⁸ M. HAÏSSINSKY, *Disc. Faraday Soc.* 12 (1952) 133.

⁴⁹ J. HARDWICK, *Canad. J. Chem.* 30 (1952) 23.

⁵⁰ C. J. HOCHANADEL, *ORNL Report* 870 (1950).

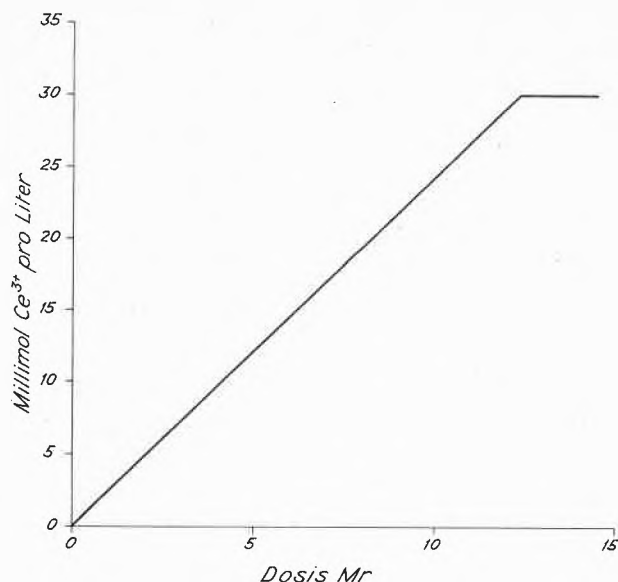


Abb. 3. Reduktion von Cer(IV)-ionen in saurer wässriger Lösung in Abhängigkeit von der Strahlendosis in 10^6 r (Mr) (nach WEISS⁶¹)

c₃) Die Bildung von Salzsäure aus Chloroform. Die erste Beobachtung der Bildung von Chlorwasserstoff bei Bestrahlung von CHCl_3 stammt von GÜNTHER, VON DER HORST und CRONHEIM⁵². Diese Autoren bestrahlten eine mit Wasser gesättigte Chloroformlösung und extrahierten aus derselben die gebildete Salzsäure mit Wasser. Bei dieser halbquantitativen Untersuchung wurde gefunden, daß die Salzsäuremenge bei kurzen Bestrahlungszeiten zunächst annähernd (positiv) exponentiell mit der Bestrahlungszeit anstieg, um dann oberhalb etwa 2 Stunden Bestrahlungszeit linear weiterzusteigen. Eine Messung der aufgewendeten Strahlendosen wurde nicht vorgenommen, ebenso keine Interpretation des Vorganges versucht. Systematische Untersuchungen über die Bildung von Halogenwasserstoffsäure bei Bestrahlung wässriger Lösungen von Halogenkohlewasserstoffen wurden von MINDER und Mitarbeitern durchgeführt^{25, 31, 32, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59}. Hierbei wurden mehrere allgemeine Gesetzmäßigkeiten aufgefunden, wie beispielsweise die weitgehende Konzentrationsunabhängigkeit des Umsatzes und dessen teilweise Konstanz bezogen auf die Zahl der Halogensubstituenten im Molekül, die Abhängigkeit der Ausbeute von der Art der chemischen Bindung des Halogens und besonders der sogenannte *Schutzeffekt*, d.h. das sehr weitgehende Absinken der Ausbeute der Halogenwasserstoffbildung bei

⁵¹ J. WEISS, *Nucleonics* 10.7.28 (1952).

⁵² P. GÜNTHER, H. D. VON DER HORST und C. F. CRONHEIM, *Z. Elektrochem.* 34 (1928) 616.

⁵³ W. MINDER und A. LIECHTI, *Experientia* 1 (1945) 298.

⁵⁴ W. MINDER, *Radiol. Clin.* 15 (1946) 81.

⁵⁵ W. MINDER, *Radiol. Clin.* 16 (1947) 339.

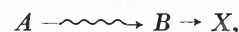
⁵⁶ R. FELLER, W. MINDER und A. LIECHTI, *Radiol. Clin.* 17 (1948) 156.

⁵⁷ H. MINDER, W. MINDER und A. LIECHTI, *Radiol. Clin.* 18 (1949) 108.

⁵⁸ A. MEISTER und W. MINDER, *Radiol. Clin.* 19 (1950) 238.

⁵⁹ W. MINDER, *Disc. Faraday Soc.* 12 (1952) 305.

Gegenwart von Lösungsgenossen. Reaktionskinetische Berechnungen^{60, 61, 62} führten zu sehr befriedigenden Darstellungen des Umsatzes in Abhängigkeit von der Strahlendosis einerseits und von der Konzentration des Reagenten andererseits. Darnach erfolgt die Halogenwasserstoffbildung (Menge = X) aus wässrigen Lösungen von Halogenkohlewasserstoffen grundsätzlich in zwei Schritten nach der allgemeinen Form



von denen nur der erste durch die Strahlung bewirkt wird, während der zweite von selbst erfolgt. Die Reaktion geht also formal nach der Formulierung



vonstatten. Der Dosiswirkungsverlauf folgt dabei der Funktion:

$$\frac{dX}{dt} = k_1 J t - k_2 X; \quad X = \frac{k_1 J}{k_2^2} [k_2 t - (1 - e^{-k_2 t})].$$

Er hat also im Nullpunkt eine horizontale Tangente und

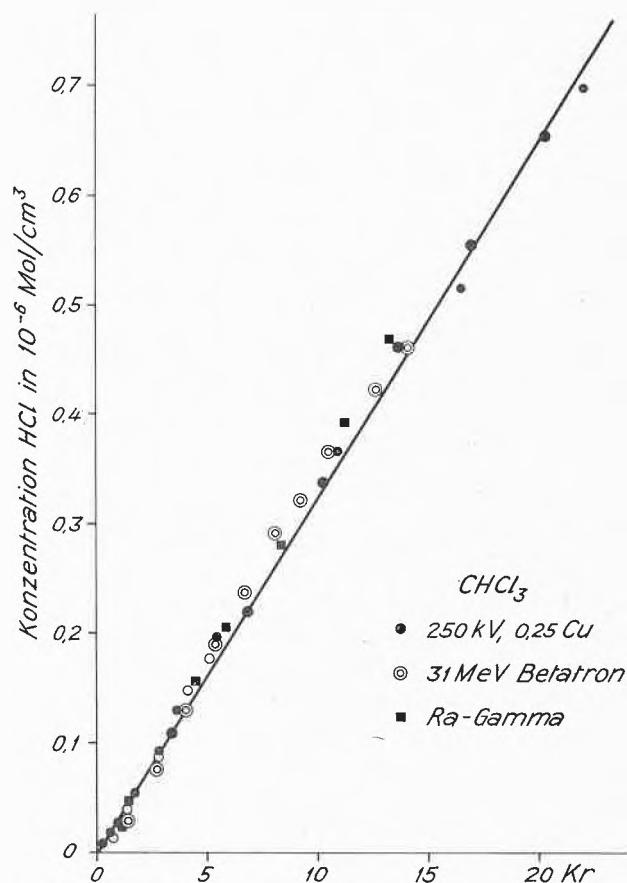


Abb. 4. Verlauf der HCl-Bildung aus gesättigten wässrigen Lösungen von Chloroform durch Röntgen- und γ -Strahlen. Volle Kreise: 250-kV_s-Röntgenstrahlen; Quadrate: Radium- γ -Strahlen; leere Kreise und Doppelkreise: 31-MV_s-Röntgenstrahlen.

⁶⁰ W. MINDER, *Radiol. Clin.* 16 (1947) 73.

⁶¹ Derselbe, *Radiol. Clin.* 19 (1950) 277.

⁶² Derselbe, *J. Chim. Physique* 48 (1951) 423.

nähert sich bei der gebildeten Menge $X = \frac{k_1}{k_2} D - \frac{K}{k_2}$ einem konstanten Anstieg, wie dies schon von GÜNTHER, v. D. HORST und CORNHEIM⁵² und später an etwa fünfzehn weiteren Halogenkohlewasserstoffen gefunden wurde. Diese Tatsache erfordert bei Dosismessungen eine entsprechende Berücksichtigung und verhindert es, daß mit diesen Systemen kleine Strahlendosen exakt gemessen werden können.

Von allen untersuchten Substanzen weist Chloroform die bei weitem höchste Ausbeute von $M/N \simeq 13$ Molekülen HCl auf. Es wird also pro abgespaltenes Cl-Atom die Energie von etwa 2,6 eV verbraucht, in recht guter Übereinstimmung mit der thermisch bestimmten Bindungsenergie C-Cl = 2,9 eV. Die vom System ($H_2O + CHCl_3$) aufgenommene Strahlungsenergie wird also gesamthaft zur Cl-Abspaltung verbraucht, wodurch die hohe Ausbeute verständlich wird. Ein weiterer Vorteil ist der relativ sehr einfache semiquantitative oder quantitative Nachweis auch sehr geringer Säurekonzentrationen. Als besonders geeignet erwies sich hierfür die Messung der spezifischen Leitfähigkeit, weil durch dieses Verfahren schon Säurekonzentrationen von der Größenordnung von Mikromol pro Liter mit einer Genauigkeit von 2% erfaßt werden können. Aus diesen Gründen hat die Säureabspaltung aus Chloroform in Wasser als Dosimeterreaktion auch in der Praxis Anwendung gefunden, trotz den Nachteilen (teilweise Nichtlinearität, nicht vollständige Stabilität z. B. gegen Licht), die dieser Reaktion an sich anhaften.

In einer größeren Untersuchungsreihe ist diese Strahlereaktion von TAPLIN und Mitarbeitern^{63, 64, 65, 66, 67} gründlich untersucht und in eine praktische Form gebracht worden. Dabei war bewußt die militärische Anwendung als persönliches Anzeigerät für die Strahlenexposition in der Größenordnung bis zu 1000 r zur Aufgabe gemacht worden. Eine brauchbare Lösung wurde in der Beimischung eines Indikators, dessen Farbe mit geeichten Vergleichspapierstreifen verglichen werden kann, und in einer gleichzeitigen wählbaren Stabilisierung des Systems ($CHCl_3 + H_2O$) mit Äthylalkohol (Schutzeffekt) gefunden. Wie hier in einer größeren Kontrollserie gezeigt werden konnte⁶⁸, sind mit den praktisch ausgeführten Formen dieses «Dosimeters» Dosiskontrollen im Bereich zwischen 50 und 1000 r mit etwa 20% Genauigkeit möglich, wobei auch eine bemerkenswerte Stabilität gegen erhöhte Temperaturen und bezüglich des Alterns festgestellt werden konnte. Solche Instrumente haben also ohne Zweifel einen erheblichen

praktischen Wert, besonders auch im Hinblick auf ihre extrem einfache praktische Anwendung.

Im Rahmen einer weitergesteckten Untersuchung über den Einfluß der Photonenenergie auf den strahlenchemischen Umsatz wurde die HCl-Abspaltung aus gesättigten wässrigen $CHCl_3$ -Lösungen als Meßreaktion verwendet²². Die Ergebnisse sind in Abb. 4 für Röntgenstrahlen von 250 kV, Erzeugungsspannung (kV_s = Kilovolt Spitzenspannung), für Ra-γ-Strahlen (Standardfilter 1,0 mm Pt) und für Röntgenstrahlen von 31 MV maximaler Elektronenenergie (BBC-Betatron) wiedergegeben. Wie aus der Abbildung hervorgeht, liegen alle Meßpunkte recht befriedigend auf einer Geraden, deren Abbiegung gegen den Nullpunkt gerade noch nachweisbar erscheint. Berechnet man die Ausbeuten für die einzelnen Strahlungen gesondert, so resultieren die Zahlenwerte der Tab. 2. Diese enthält auch die entsprechenden Werte der noch zu besprechenden Fe^{++} -Oxydation.

Tab. 2. Ausbeuten für verschiedene Photonenstrahlungen

Strahlung	$Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++}$		$CHCl_3 \rightarrow H^+ + Cl^-$	
	G_0	Verhältnis	G	Verhältnis
31 kV _s	13,9 ± 0,8	0,858	—	—
250 kV _s	16,2 ± 0,5	1,000	36,5 ± 0,7	1,000
Ra-Gamma	16,7 ± 0,4	1,033	38,6 ± 0,5	1,057
31 MV _s	17,0 ± 0,5	1,051	39,0 ± 0,8	1,067

Der Vergleich der erhaltenen Ausbeutezahlen zeigt, daß diese mit zunehmender Photonenenergie leicht ansteigen und bei 31 MV_s signifikant höher sind als bei 250 kV_s, eine Erscheinung, auf die später noch näher eingegangen werden soll. Betrachtet man die Gesamtergebnisse an Chloroform, so darf zusammenfassend gesagt werden, daß Systeme (Halogenkohlewasserstoff + Wasser) für die Bearbeitung bestimmter dosimetrischer Aufgaben unter Einhaltung sehr sauberer experimenteller Bedingungen geeignet sind. Ein weiteres vertiefteres Studium der an sich sehr zahlreichen Möglichkeiten, unter Einbezug von Gemischen, erscheint ohne Zweifel sehr angezeigt, wobei weitere brauchbare Anwendungen erwartet werden dürfen.

c₄) Die Strahlenoxydation von Eisen(II)-ion. Für diese seit dreißig Jahren bekannte⁶⁹ und weitaus am gründlichsten untersuchte strahlenchemische Reaktion sind mehrere Formulierungen vorgeschlagen worden, die aber alle noch einen hypothetischen Anteil enthalten. Sicher scheint dabei, daß die Oxydation nach der Gleichung



vor sich geht, wobei aber über die Genese des OH-Radikals und dessen quantitativer Bildungsrelation zur aufgenommenen Dosis hier keine nähern theoretischen Angaben gemacht werden sollen^{69, 70, 71, 72}.

⁶⁹ H. FRICKE und S. MORSE, *Philos. Mag.* 7 (1929) 129.

⁷⁰ J. WEISS, *Nature* 153 (1944) 748.

⁷¹ E. J. HART, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1952) 1891.

⁷² E. S. G. BARRON, *Radiation Res.* 1 (1954) 109.

⁶³ G. V. TAPLIN und C. H. DOUGLAS, *Amer. J. Roentgenol.* 56 (1951) 557.

⁶⁴ G. V. TAPLIN, C. H. DOUGLAS und B. SANCHES, *Nucleonics* 9.2.73 (1951).

⁶⁵ G. V. TAPLIN, C. H. DOUGLAS und S. C. SIGOLOFF, *Quart. Progr. Rep. US Army Chem. Corps* 3-5 (1953).

⁶⁶ Dieselben, *Quart. Progr. Rep. US Army Chem. Corps* 7 (1944).

⁶⁷ G. V. TAPLIN, *UCLA* 304 (1954).

⁶⁸ W. MINDER, *Bericht an die KTA* (1955).

Wie aus vielen und gründlichen Versuchsergebnissen hervorgeht, ist die Strahlenoxydation von Eisen(II)-ion sehr weitgehend unabhängig von der Konzentration^{30, 31, 69, 73, 74}, sie verläuft bis zum vollständigen Umsatz sicher sauber proportional mit der Strahledosis⁷⁵, sie ist in praktischen Grenzen temperaturunabhängig^{75, 76, 77, 78} und intensitätsunabhängig^{75, 79, 80} und wird von Zusätzen (insbesondere organischen) nur bei relativ hohen Konzentrationen beeinflusst^{81, 82, 83}. Zusätzlich ist die Ausbeute relativ hoch und der Nachweis des Reaktionsproduktes auf mehrere Arten möglich und relativ einfach und genau. Starke Abhängigkeiten bestehen vom pH der bestrahlten Lösung^{31, 69, 84} und vom Sauerstoffgehalt derselben^{21, 85, 86, 87}. Diese können aber leicht standardisiert und damit beherrscht werden. Strahlenoxydationen von etwa $n/10$ bis $n/10\,000$ Fe^{++} -Lösungen in $0,8\text{-}n$ H_2SO_4 (Standardisierung nach FRICKE³⁰) können bei O_2 -Sättigung während der Bestrahlung mit der Genauigkeit der verwendeten Meßmethoden reproduziert werden. Dies gilt selbst für Lösungen, die mehrere Monate (in braunen Flaschen) verschlossen aufbewahrt wurden. Aus all diesen Gründen ist die Strahlenoxydation von Eisen(II)-ion von allen bisher bekannten strahlenchemischen Reaktionen die bei weitem geeignetste Dosimeterreaktion, und es sind mit ihr Messungen in großer Zahl und von teilweise sehr hoher Genauigkeit durchgeführt worden, wie durch die folgenden Angaben auszugsweise gezeigt werden soll. Dabei wurden als Nachweisverfahren sowohl einfache Titration wie spektralphotometrische Messung der Absorptionsbande bei $3050 \text{ \AA}$, oder aber Absorptionsmessungen unter Verwendung eines Indikators angewandt. Die beiden letztgenannten haben gegenüber der Titration vielleicht den Vorteil einer leicht erhöhten Empfindlichkeit, aber gleichzeitig den Nachteil der relativ hohen Temperaturabhängigkeit.

Die wohl erste eigentliche Dosiskontrolle mit Hilfe der Eisen(II)-ionenoxxydation^{31, 75} sollte der Bestimmung der Gesamtstrahlung (β - und γ -Strahlung) schwach gefilterter Radiumpräparate dienen. Die Bestrahlung geschah in geschlossenen Gefäßen ohne O_2 -Zufuhr, also nur mit der Hälfte der Ausbeute von O_2 -gesättigten Lösungen. Trotzdem stimmte der Vergleich der Mischstrahlung mit den ionometrischen Messungen und der Berechnung der reinen γ -Strahlung befriedigend überein. Weiter konnte

die Temperaturkonstanz der Ausbeute (innerhalb 50°) und die Intensitätsunabhängigkeit (im Verhältnis $10:1$) sowie das praktisch vollständige Ausbleiben einer Oxydation bei gefrorenen Lösungen erwiesen werden. Seither sind mit diesem Verfahren sehr zahlreiche, teilweise auch praktische Aufgaben untersucht worden, auf die später noch teilweise eingegangen werden soll^{18, 20, 22, 23, 88, 89, 90, 91, 92}.

Ein Problem von grundsätzlicher Bedeutung bildet die Dosiskontrolle über einen Spektralbereich von Photonenstrahlungen, der nach höhern Energien möglichst weit über die Grenze der Definition der Strahledosis von 3 MeV hinausgeht^{22, 93, 94, 95}, aber auch Strahlungen geringer Photonenenergie umschließen sollte, weil auch diese erhebliche Meßprobleme (Absorption) stellen. Eine derartige Meßreihe hätte zwei Grundfragen aufzuklären, nämlich zunächst diejenige der Konstanz, oder aber der Energieabhängigkeit der Bestrahlungsausbeute einerseits und das quantitative Ausmaß des sogenannten *Polarisationseffektes* andererseits. Dieser berücksichtigt theoretisch⁹⁶ die Tatsache, daß in allen kondensierten Systemen die Elektronenhüllen durch die COULOMBSchen Kräfte gegenseitig deformiert, «polarisiert» sein müssen. Eine schnell bewegte, geladene Partikel erleidet deshalb von Atomen, die von seiner Bahn weiter entfernt sind als etwa die Atomdurchmesser, einen *geringeren* Energieverlust als durch unveränderte gleichartige Atome gleicher Lage in einem Gas. Deshalb muß das Massebremsvermögen kondensierter System mit zunehmender Energie der durchtretenden Strahlung geringer werden als dasjenige gasförmiger Systeme derselben chemischen Zusammensetzung. Nach HALPERN⁹⁷ beziffert sich der Abfall für Elektronen in Wasser bei 1 MeV auf etwa $1,4\%$, bei 10 MeV aber schon auf 10% und bei 20 MeV auf etwa 12% . Um diese Anteile müßte beispielsweise der strahlenchemische Umsatz in einer wässrigen Lösung bei Messung der Dosis durch die Luftionisation gegenüber von Strahlungen von z. B. 200 keV abfallen. Ein solcher Abfall wäre auch mit einem relativ groben Meßverfahren sicher feststellbar.

In Abb. 5 ist ein Teil unserer Meßergebnisse der Oxydation von Fe^{++} -Ionen durch Strahlungen verschiedener Photonenenergie wiedergegeben²². Dabei wurden die Dosen für Röntgenstrahlen von 250 kV , und 31 MV , mit einem Victoreen-r-Meter, welches mit einem vom Eidgenössischen Amt für Maß und Gewicht geeichten KÜSTNER-Standardgerät verglichen worden war, gemes-

⁷³ F. H. KRENZ, *Canad. J. Res. B* 26 (1948) 647.

⁷⁴ F. H. KRENZ und A. H. DEWHURST, *J. Chem. Physics* 17 (1949) 1337.

⁷⁵ W. MINDER und A. LIECHTI, *Experientia* 2 (1946) 410.

⁷⁶ W. MINDER, *Radiol. Clin.* 15 (1946) 81.

⁷⁷ H. SCHWARZ, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 1587.

⁷⁸ J. BAARLI und P. BORGE, *Acta Radiol.* 47 (1957) 203.

⁷⁹ N. MILLER, *Disc. Faraday Soc.* 12 (1952) 110.

⁸⁰ N. MILLER und B. WILKINSON, *Disc. Faraday Soc.* 12 (1952) 50.

⁸¹ H. HELMLIN und W. MINDER, unveröffentlicht.

⁸² E. J. HART, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 5786.

⁸³ Derselbe, *Radiol. Res.* 2 (1955) 33.

⁸⁴ A. H. DEWHURST, *Disc. Faraday Soc.* 12 (1952) 255.

⁸⁵ M. EBERT und J. W. BOAG, *Disc. Faraday Soc.* 12 (1952) 189.

⁸⁶ E. J. HART, *Radiation Res.* 1 (1954) 53.

⁸⁷ Derselbe, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 1891.

⁸⁸ N. MILLER, *J. Chem. Physics* 18 (1950) 79.

⁸⁹ J. HARDWICK, *Canad. J. Chem.* 30 (1952) 17.

⁹⁰ D. V. CORMACK, R. W. HUMMEL, H. E. JOHNS und J. W. T. SPINKS, *J. Chem. Physics* 22 (1954) 6.

⁹¹ Dieselben, *J. Chem. Physics* 23 (1955) 162.

⁹² M. BURTON, J. A. GORMELEY und C. J. HOCHANADEL, *Nucleonics* 13.10.74 (1955).

⁹³ J. WEISS, W. BERSTEIN und J. B. H. KUPFER, *J. Chem. Physics* 22 (1954) 1593.

⁹⁴ F. T. FARMER, T. RIGG und J. WEISS, *J. Chem. Soc.* 55 (1955) 582.

⁹⁵ M. COTTIN und M. LEFORT, *J. Chim. Physique* 53 (1956) 266.

⁹⁶ E. FERMI, *Physic. Rev.* 57 (1940) 485.

⁹⁷ O. HALPERN, *Physic. Rev.* 73 (1948) 477.

sen. Die ionometrischen Dosiswerte sind sicher auf weniger als 1,5% Fehler verlässlich. Bei der 31-MV-Strahlung wurden Meßkammer und Bestrahlungsgefäß in das (etwa 2 cm breite) Maximum der «Transitionskurve» (Elektronengleichgewicht) verlegt. Demgegenüber wurden die Dosen für die Ra- γ -Strahlung (Kugerversuch, absolute Messung) berechnet.

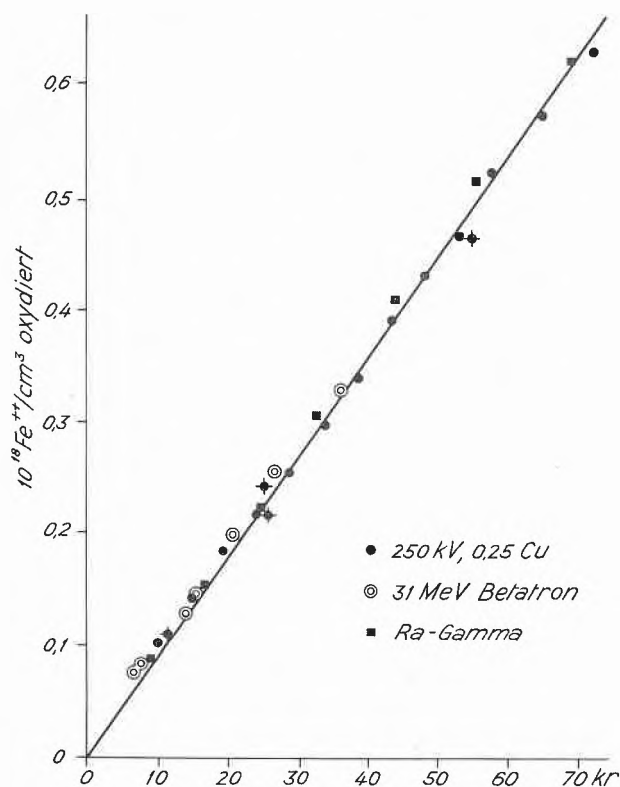


Abb. 5. Oxydation von Fe^{++} -Ionen in 0,8-n H_2SO_4 und O_2 -Sättigung durch Röntgen- und γ -Strahlen verschiedener Photonenenergie. Volle Punkte: 250-kV_s-Röntgenstrahlen; Punkte mit Kreuzen: ionometrische Dosismessung im Innern der bestrahlten Lösung; Quadrate: Radium- γ -Strahlen; Doppelkreise: 31-MV_s-Röntgenstrahlen

Alle Meßpunkte liegen sehr vernünftig auf einer für die 250-kV-Strahlung berechneten Regressionsgeraden. Werden jedoch die Ausbeutewerte für die verschiedenen Strahlenbereiche aus den Einzelergebnissen gesondert berechnet, so ergeben sich erhebliche Differenzen, die sicher außerhalb der experimentellen Fehler liegen und eine ausgesprochene Systematik zeigen. Die so berechneten G_0 -Werte (O_2 -Sättigung) sind (mit einer Meßreihe für eine Röntgenstrahlung von 31 kV_s Erzeugungsspannung¹⁸) zusammen mit den entsprechenden G -Werten der HCl-Bindung aus wässrigen Lösungen von Chloroform in der vorstehenden Tab. 2 wiedergegeben. Dabei wurde als Ionisierungsarbeit der Zahlenwert von $W = 34$ eV pro Ionenpaar in Rechnung gesetzt.

Ähnlich gerichtete Untersuchungen sind nun ganz kürzlich auch von HAYBITTLE, SAUNDERS und SWALLOW⁹⁸ und in beschränkterem Masse auch von DALE,

⁹⁸ J. L. HAYBITTLE, R. D. SAUNDERS und A. J. SWALLOW, *J. Chem. Physics* 24 (1956) 1213.

DAVIS und KEENE⁹⁹ ausgeführt worden. Die gesamten Ergebnisse sind in Tab. 3 wiedergegeben, wobei der Ausbeutewert einer Röntgenstrahlung (250 kV_s, 220 kV_s), bei der die Dosismessung mit Sicherheit als verlässlich angesehen werden darf, zum Vergleich mit den andern Ausbeuten gleich 1,000 gesetzt worden ist und für die Strahlung von 300 kV_s willkürlich ein Wert von 1,010 angenommen wurde.

Tab. 3. Vergleich der Ausbeuten der Strahlenoxydation von Fe^{++} -Ionen unter standardisierten Bedingungen bei Strahlungen sehr verschiedener Photonenenergie zwischen 30 keV und 30 MeV

Strahlung	MINDER 1952–1955	HAYBITTLE und Mitarbeiter 1956	DALE und Mitarbeiter 1957
31 kV _s	0,858	—	—
60 kV _s	—	0,874	—
100 kV _s	—	0,978	—
220 kV _s }	1,000	1,000	—
250 kV _s }			
300 kV _s	—	—	1,010
Ra-Gamma }	1,033	1,034	—
Co-Gamma }			
4 MV _s	—	—	1,038
30 MV _s }	1,051	1,047	—
31 MV _s }			

Es kann nach diesen Ergebnissen keinem Zweifel mehr unterliegen, daß die seinerzeit gemachte Angabe¹⁰⁰ einer geringen Zunahme der Strahlenausbeute bei sehr hohen Photonenenergien (und zwar beziehen sich die obgenannten Zahlen alle auf direkte Ergebnisse ohne Polarisationskorrektur), im Gegensatz zu zahlreichen Mitteilungen über die biologische Wirksamkeit, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, den Tatsachen entspricht. Damit erheben sich aber sofort zwei für die Prinzipien der Dosimetrie wichtige Fragen. Die eine betrifft die allgemeine Brauchbarkeit strahlenchemischer Umsetzungen als Dosimeterreaktionen. Offenbar besteht für wässrige Lösungen eine geringe Abhängigkeit der Menge des Reaktionsproduktes von der Photonenenergie, welche durch den Verlauf der Kurve der Abb. 6 dargestellt wird. Es sind deshalb präzise Messungen der Dosis mit chemischen Reaktionen in wässrigen Lösungen in verschiedenen Spektralbereichen nur mit entsprechenden Korrekturen möglich. Diese umfassen im gesamten Bereich der praktisch verfügbaren Röntgen- und γ -Strahlen eine Variationsbreite von –15% bis +5% (verglichen mit Strahlungen von etwa 200 bis 250 kV_s Erzeugungsspannung). Dabei ist für die extrem hohen Photonenenergien die Korrektur für den Polarisations-effekt mit Absicht nicht berücksichtigt worden. Diese würde für die hochenergetischen Extrempunkte der Abb. 6 etwa 5 bis 7% des Gesamtwertes ausmachen.

⁹⁹ W. M. DALE, J. V. DAVIES und J. P. KEENE, *Brit. J. Radiol.* 30 (1957) 340.

¹⁰⁰ A. ZUPPINGER, H. COTTIER, F. GLAUSER, H. LÜTHY, W. MINDER, E. PORETTI, H. R. RENFER und K. TÜTSCH, *Radiol. Clin.* 23 (1954) 360.

Ein genauer Zahlenwert derselben kann deshalb nicht angegeben werden, weil in beiden Fällen stark heterochromatische Bremsspektren verwendet worden sind. Der Verlauf der Kurve der Abb. 6 ist oberhalb 100 kV sicher auf weniger als 1% Fehler genau und damit ein weiterer Beweis für die ausgezeichnete Brauchbarkeit von Dosismessungen mit Hilfe strahlenchemischer Reaktionen.

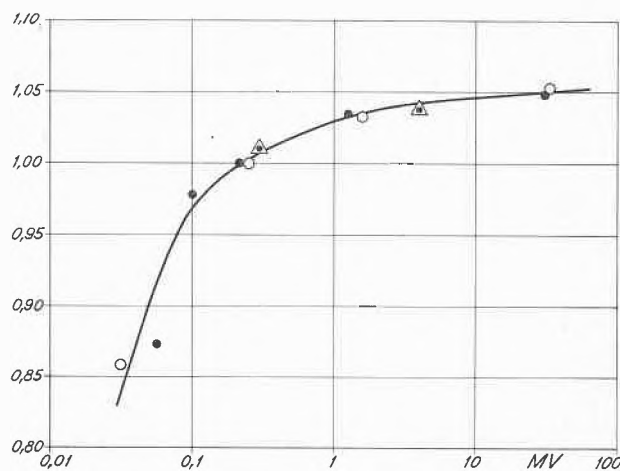


Abb. 6. Relativer Verlauf der Strahlenausbeute der Fe^{++} -Oxydation mit der Erzeugungsspannung, bezogen auf die ionometrisch sauber meßbare Strahlung von 220 bis 250 kV_s. Dreiecke: Werte nach DAY und Mitarbeitern (1957); volle Kreise: Werte nach HAYBITTLE und Mitarbeitern (1956); leere Kreise: Werte nach MINDER (1952–1955)

Wesentlich bedeutungsvoller und von allgemeinerem Interesse ist die Ursache dieser Wirkungsabhängigkeit von der Strahlenenergie. Hierfür sind grundsätzlich mindestens zwei Erklärungen möglich. Diese müssen sich auf die Besonderheiten des Energieumsatzes der verschiedenen Strahlenbereiche stützen. Dieser erfolgt auch bei Photonenstrahlungen über den stufenweisen Energieabbau der *Primär-* und *Sekundärelektronen* und ist damit grundsätzlich gleichartig wie derjenige beispielsweise von β -Strahlen. Aber auch für primäre oder sekundäre, schwere geladene Korpuskeln erfolgt der Energieabbau zum weitaus größten Teil durch die Wechselwirkung des mitgeführten elektrischen Feldes mit den Hüllelektronen der Atome der durchstrahlten Substanz. Diese grundsätzliche Ähnlichkeit des Energieverlustes erklärt auch die relative Konstanz der Strahlenarbeit pro Ionenpaar W .

Demgegenüber ist das Ausmaß der Energieabgabe auf der Bahn einer (primären oder sekundären, leichten oder schweren) geladenen Korpuskel, bezogen auf die Längeneinheit, die sogenannte *spezifische Ionisation* (Gase), oder die *lineare Energieabgabe* (*linear energy transfer*, LET) (beliebige Körper) in sehr hohem Maße von der Energie, der Ladung und der Masse der Korpuskel abhängig und z. B. bei α -Strahlen (2 MeV) in der Größenordnung 1000-fach größer als bei Elektronen derselben Energie. Demzufolge ist auch die Energiedichte auf der Bahnspur entsprechend verschieden. Aber auch bei ein und derselben Strahlenart ist diese wesentlich von der Energie abhängig, wie z. B. durch die Werte der Tab. 4 nach SPIERS¹⁰¹, LEA¹⁰² und SIRI¹⁰³ für durch Photonenstrahlen in Wasser gebildete Primärelektronen gezeigt werden soll.

Es sind also bei Elektronen Verschiedenheiten der linearen Energieabgabe im Verhältnis von mehr als 100 : 1 bzw. beim Vergleich der den einzelnen Photonenenergien zukommenden Mittelwerten noch im Verhältnis von 15 : 1 möglich. Solche Unterschiede der lokalen Energiedichte müssen den Ablauf von (z. B. chemischen) Sekundärprozessen beeinflussen.

Eine erste Art dieses Einflusses wäre an sich durch die Möglichkeit gegeben, daß die zur Induzierung einer primären, im reaktionsfähigen System *direkt* erfolgenden Reaktion notwendige Energie bei dichter Energiekonzentration überschritten würde. Ein solcher Primärvorgang erfordert ja zweifelsohne einen bestimmten Energiebetrag. Bei lokalen (im atomaren Sinne) Energiekonzentrationen, die größer wären als die erforderliche Reaktionsenergie, müßte der Überschuß für den beobachteten Effekt verlorengehen und damit die Ausbeute der Strahlenreaktion (bezogen auf die gesamte Energiezufuhr, Dosis) absinken (sogenannter *Sättigungseffekt* der Strahlenwirkung).

Erfolgt der beobachtete Strahleneffekt über primär entstandene Zwischenstufen, wie z. B. Radikale, *indirekt*, so müßte die Wahrscheinlichkeit von Zwischenreaktionen unter denselben (sogenannte *Rekombinationen* im

¹⁰¹ F. W. SPIERS, *Disc. Faraday Soc.* 12 (1952) 13.

¹⁰² D. E. LEA, *Actions of Radiations on Living Cells*, University Press, Cambridge 1946.

¹⁰³ W. E. SIRI, *Isotopic Tracers and Nuclear Radiations*, McGraw Hill, New York 1949.

Tab. 4. Energieverhältnisse von durch Photonenstrahlen in Wasser erzeugten Primärelektronen

Photonenenergie keV	% Anteil		Reichweite μ in Wasser		Ionenpaare pro μ Bahnlänge; $W = 28 \text{ eV}$	
	COMPTON- Elektronen	Photo- Elektronen	COMPTON- Elektronen	Photo- Elektronen	COMPTON- Elektronen	Photo- Elektronen
10	4,2	95,8	0,006	2,3	1160	147
25	41,0	59,0	0,06	12,1	629	72
50	84,0	16,0	0,52	42	279	42
100	97,4	2,6	4,35	140	112	25
1250	100	—	2150	—	10	—

weitesten Sinne) mit deren Konzentration ansteigen, wie dies ja, als einfachster Fall, bei Ionisationen in Gasen ganz allgemein der Fall ist. Für diese ist die Rekombinationsgeschwindigkeit gegeben durch die Gleichung

$$\frac{dn}{dt} = \alpha \cdot c_1 \cdot c_2,$$

wenn n die Zahl der durch die Rekombination gebildeten Einheiten, c_1 und c_2 die Konzentrationen der an der Rekombination beteiligten Partner und α den Rekombinationskoeffizienten (bei $c_1 = c_2 = 1$) bedeuten (einfachster Fall!). Da die Primärzustände besonders in Flüssigkeiten sicher nicht grundsätzlich anderer Natur sein können als in Gasen, so müßte auch beim Vorliegen der zweitgenannten Verhältnisse ein Absinken der Ausbeute (durch Verlust der dieselben verursachenden, energiegeladenen Reaktionspartner, z.B. Radikale) mit steigender (z.B. linearer) Energiedichte eintreten.

Für den vorstehend besprochenen Fall der Ausbeute der Fe^{++} -Oxydation und höchstwahrscheinlich auch für die HCl-Bildung aus wässrigen Lösungen von Chloroform kann in den verwendeten Konzentrationsgebieten nur die zweite Möglichkeit in Betracht fallen. Welcher Art aber die Rückreaktionen (Rekombinationen) sind, ist noch nicht vollständig abgeklärt, auch wenn diesem theoretisch interessanten Problem mehrere Untersuchungen gewidmet worden sind^{104, 105, 106, 107}. Gewiß ist, daß dabei dem bei den primären Reaktionen auf das Wasser gebildeten freien Wasserstoff grundsätzliche Bedeutung zukommt wegen seiner Wirkung z.B. auf die OH-Radikale nach der Gleichung:



Dabei ist dessen Abnahme als seiner Konzentration proportional gefunden worden. Je höher also die H_2 -Konzentration wäre, desto höher müßte auch die Elimination der die Fe^{++} -Oxydation bewirkenden OH-Radikale sein. Damit müßte aber die Ausbeute der Meßreaktion auf den Bahnen «hochionisierender» Korpuskeln absinken.

Wie die Abb. 6 zeigt, liegt ein derartiger Abfall für Photonenstrahlungen mit Sicherheit vor. Um diese Verhältnisse noch eingehender darzustellen, sind in Abb. 7 alle verlässlichen relativen und absoluten G -Werte der Literatur für Photonenstrahlungen zusammen mit solchen an β -Strahlen^{108, 109} und künstlich beschleunigten Elektronen^{110, 111} zur Darstellung gebracht worden. Dabei wurden (in nicht ganz korrekter Weise, bei Röntgenstrahlen liegt das Maximum der Energieverteilung der

Elektronen etwa bei $kV_s/4$ und bei β -Strahlen etwa bei $E_0/3$) die jeweiligen Erzeugungsspannungen bzw. Maximalenergien als Abszissenwerte verwendet und die Zahlenwerte ohne Korrekturen aus den Originalpublikationen reproduziert. Der Abfall unterhalb 200 kV ist augenfällig, ebenso wie der geringe Anstieg oberhalb dieser willkürlichen Grenze. Wie erwartet werden durfte, verhalten sich Elektronenstrahlen hinsichtlich des «Rekombinationseffektes» qualitativ und quantitativ gleich wie Photonenstrahlen.

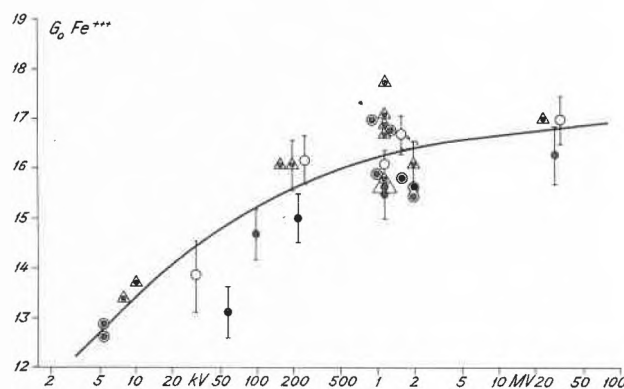


Abb. 7. Ausbeutewerte (G_0 = Anzahl oxydierte Äquivalente pro 100 eV aufgenommener Strahlenenergie) für die Fe^{++} -Oxydation durch Elektronenstrahlen (Doppelkreise) und Röntgen- und γ -Strahlen verschiedener Energie. Dreiecke: Röntgen- und γ -Strahlen, Literaturwerte; volle Kreise: Werte nach HAYBITTLE und Mitarbeitern, leere Kreise: Werte nach MINDER. Unterhalb 100 kV ist der Kurvenverlauf mit einer geringen Unsicherheit behaftet

Schließlich sind diesem Grundproblem der chemischen Strahlendosimetrie neben den in Abb. 7 dargestellten Ergebnissen in den letzten Jahren mehrere größere Untersuchungen gewidmet worden, wobei als Strahlungen insbesondere auch hochionisierende, schwere geladene Korpuskeln^{112, 113, 114, 115, 116, 117} zur Verwendung kamen. Auch über die Meßbarkeit von Neutronen und Reaktormischstrahlungen^{118, 119, 120} liegen bereits einige vorläufige Ergebnisse vor, wobei wegen der im einzelnen außergewöhnlichen Komplexität der Strahlungsverhältnisse noch keine sichern Ausbeutewerte erarbeitet werden konnten.

In der nachfolgenden Tab. 5 sind die wichtigsten Versuchsergebnisse (ausgedrückt im G -Wert) an schweren geladenen Korpuskeln verschiedener Genese und Energie zusammengestellt. Von besonderem Interesse erscheint der Zahlenwert von $G = 16,5$ für Protonen von 160 MeV, der mit demjenigen von Photonenstrahlen

¹¹² W. R. McDONELL und J. HART, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 2121.

¹¹³ L. EHRENBURG und E. SEALAND, *JENER Publ.* 8 (1954).

¹¹⁴ N. MILLER und J. WILKINSON, *Trans. Faraday Soc.* 50 (1954) 690.

¹¹⁵ I. DRAGANIC und J. SUTTON, *J. Chim. Physique* 52 (1955) 327.

¹¹⁶ M. HAÏSSINSKY und M. ANTA, *C. R. Acad. Sci.* 236 (1953) 1161.

¹¹⁷ H. R. SCHULER und A. O. ALLEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 507.

¹¹⁸ J. WRIGHT, *Disc. Faraday Soc.* 12 (1952) 60.

¹¹⁹ E. J. HART und S. GORDON, *Nucleonics* 12.4.40 (1954).

¹²⁰ J. PRUCHEAULT, *J. Chim. Physique* 53 (1956) 705.

¹⁰⁴ E. HART, *Report AECU 1250* (1951).

¹⁰⁵ Derselbe, *Report ANL 4636* (1951).

¹⁰⁶ A. O. ALLEN, *J. Physic. Chem.* 52 (1948) 479.

¹⁰⁷ Derselbe, *Disc. Faraday Soc.* 12 (1952) 79.

¹⁰⁸ E. J. HART, *Report AECU 1534* (1952).

¹⁰⁹ D. M. DONALDSON und N. MILLER, *J. Chim. Physique* 52 (1955) 578.

¹¹⁰ J. SALDIK und A. O. ALLEN, *J. Chem. Physics* 22 (1954) 438.

¹¹¹ H. R. SCHULER und A. O. ALLEN, *J. Chem. Physics* 24 (1956) 56.

oder Elektronen von 2 MeV übereinstimmt. Die spezifischen Ionisationen dieser beiden, ihrer Natur nach verschiedenen Strahlenarten betragen in Luft für Elektronen etwa 50 IP/cm und für Protonen von 160 MeV etwa 120 IP/cm (Ionenpaare pro cm), sind also nicht wesentlich voneinander verschieden. Die quantitativ gleichen G -Werte dürfen als direkter Beweis für die vorstehend angeführten Überlegungen über den Rekombinationseffekt angesehen werden.

Tab. 5. G -Werte für die Fe^{++} -Oxydation für schwere, geladene Korpuskeln

Strahlung	G	Autor	Zitat
B(n, α) Li	$4,0 \pm 0,4$	EHRENBERG	113
»	$4,2 \pm 0,4$	MCDONELL	112
Po- α	$5,8 \pm 0,6$	MILLER	114
»	$6,0 \pm 0,4$	MILLER	114
»	$6,2 \pm 0,2$	MCDONELL	112
Li(n, α) H^3	$5,3 \pm 0,5$	EHRENBERG	113
»	$5,4 \pm 0,3$	MCDONELL	112
»	$5,0 \pm 0,6$	DRAGANIC	115
α 5 MeV	6	SCHULER	117
30 MeV	9,5		
D 6 MeV	9,4	SCHULER	117
18 MeV	11,9		
U-Spaltung	$2,7 \pm 0,6$	EHRENBERG	113
N(n, p) C	7 ± 1	EHRENBERG	113
$^1_1\text{H}^+$ 160 MeV	$16,5 \pm 1$	EHRENBERG	113

Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die Ausbeute der Strahlenoxydation von Fe^{++} -Ionen vom Ausmaß der linearen Energieabgabe abhängig ist. Diese Abhängigkeit ist im Gebiet konventioneller Röntgen- und γ -Strahlen und der β -Strahlen der meisten radioaktiven Stoffe (mit Ausnahme derjenigen mit extrem energiearmer β -Strahlung) gering und braucht zwischen etwa 100 keV und 10 MeV nicht berücksichtigt zu werden, wenn nicht höchste Genauigkeit angestrebt wird. Bei Messungen der Energieabgabe durch schwere Korpuskeln und sehr energiearme Photonen und β -Strahlen ist eine Korrektur leider in jedem Fall erforderlich. Diese kann unter Ein-schluß der schweren Kerne der Atomspaltung bis zu

einem Faktor von etwa 6 gehen. Es ist höchst wahrscheinlich, daß eine gleichgeartete Abhängigkeit der Ausbeute von der linearen Energieabgabe auch für andere chemische Dosimeterreaktionen erwartet werden muß. Damit ist leider auch die chemische Dosismessung *kein* Universalverfahren, sie bleibt aber ohne Zweifel ein sehr weitgehend anwendbares, bewegliches und leicht zu verwendendes Zusatzverfahren zu den seit dreißig Jahren umfassend ausgearbeiteten ionometrischen Standardmethoden, das mit Sicherheit in Zukunft einen noch viel weitem theoretischen Ausbau und damit auch eine noch viel ausgedehntere praktische Anwendung finden wird.

5. Zusammenfassung

Es werden die theoretischen und experimentellen Voraussetzungen und Grundlagen der Dosismessung ionisierender Strahlungen mit Hilfe strahlenchemischer Reaktionen diskutiert und anhand der bis jetzt am besten geeigneten Verfahren in einigen ihrer wichtigsten Anwendungsgebiete gezeigt. Besonderes Gewicht wird dabei auf die Vor- und Nachteile des Verfahrens an sich sowie der einzelnen praktisch realisierten Methoden gelegt. Es werden einige mit Hilfe der strahlenchemischen Dosimetrie gelöste oder der Lösung näher gebrachte grundsätzliche Probleme der Strahlendosimetrie eingehender auseinandergesetzt, insbesondere der Einfluß des Polarisierungseffektes und derjenige des Rekombinationseffektes, und gezeigt, daß die chemische Strahlendosismessung ein sehr wertvolles, zusätzliches Verfahren hoher Genauigkeit und hoher Anpassungsfähigkeit darstellt. Es wird deshalb insbesondere bei strahlenchemischen Arbeiten aller Art in Zukunft eine weitgehende Anwendung finden. Ein vollständiger Ersatz der konventionellen Dosimetermethoden durch strahlenchemische Verfahren ist weder an sich möglich, noch vom Standpunkt der möglichst voraussetzungslosen Definition der Strahlendosis erwünscht.

Ein Teil der experimentellen Ergebnisse wurde durch die Unterstützung der SKA (Beschaffung des BBC-Betatrons) ermöglicht, wofür hier der geziemende Dank zum Ausdruck gebracht werden soll.