

Auf ähnliche Weise läßt sich auch Decarboxylierung, Desaminierung und Hydroxylierung formulieren. In Gegenwart von O_2 gewinnen oxydative Reaktionen, wohl durch das HO_2 -Radikal bedingt, an Be-

deutung, was sich in der Bildung von Amino-carbonsäuren und -dicarbonsäuren äußert. Von Formulierungen solcher Reaktionen, die doch nur spekulativen Charakter haben, soll hier abgesehen werden.

Anschrift: Dr. G. PETER, Kernreaktor Karlsruhe, Karlstr. 42.

Anwendung Elektrischer Leitfähigkeitsmessungen zum Studium der Radiolyse des Wassers

Von KLAUS SCHMIDT

Aus dem Max-Planck-Institut für Biophysik in Frankfurt a. M. (Dir.: Prof. Dr. B. RAJEWSKY)

(Z. Naturforschg. 16 b, 206—217 [1961]; eingegangen am 15. Oktober 1960)

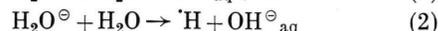
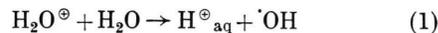
Es wurde das Leitfähigkeitsverhalten von reinem, lufthaltigem Wasser bei kontinuierlicher und impulsgetasteter Röntgenbestrahlung (60 kV_s) untersucht. Hierbei ergaben sich zwei einander überlagerte Effekte: 1. Ein der Röntgen-Dosisleistung proportionaler irreversibler Leitfähigkeitsanstieg, der vermutlich auf eine Strahlenreaktion des gelösten CO_2 zurückzuführen ist, 2. eine reversible Leitfähigkeitserhöhung während der Bestrahlung, die sich mit der Entstehung einer Ionenart mit einer mittleren Lebensdauer von ca. 0,15 sec erklären läßt. Es wird angenommen, daß es sich dabei um Radikationen $\cdot O_2^\ominus$ handelt, welche durch die Reaktion der als Strahlungsprodukt entstehenden H-Radikale mit dem gelösten Sauerstoff gebildet werden. Ein möglicher chemischer Reaktionsmechanismus wird angegeben, der zu befriedigender quantitativer Übereinstimmung der Versuchsergebnisse mit Ausbeutewerten und Reaktionskonstanten aus der Literatur führt.

Bei den biologischen Wirkungen ionisierender Strahlen spielen die sog. „indirekten“ oder „chemischen“ Treffer eine wesentliche Rolle. Schon 1929 hat RAJEWSKY¹ bei Untersuchungen an bestrahlten Eiweißlösungen auf die Möglichkeit einer Beeinflussung der Eiweißmoleküle durch oxydative Strahlungsprodukte des Wassers hingewiesen. WEISS² postulierte 1944 die Bildung von H- und OH-Radikalen bei der Bestrahlung von Wasser und wies in einer weiteren Arbeit³ darauf hin, daß diese Radikale bei der Strahlenwirkung auf wäßrige biologische Systeme vermutlich von Bedeutung seien.

Fast alle Kenntnisse, die man bis jetzt über die physikalisch-chemischen Prozesse, insbesondere die Radikalbildung bei der Bestrahlung wäßriger Systeme mit ionisierenden Strahlen besitzt, wurden durch die Untersuchung der strahlenchemischen Reaktionen des Wassers und der im Wasser gelösten Substanzen gewonnen⁴. Einen Versuch, mit Hilfe physikalischer Messungen unsere Kenntnisse auf diesem Gebiet zu erweitern, hat SIX⁵ durchgeführt. Er stellte bei der Bestrahlung hochgereinigten Wassers mit Röntgenstrahlen (50 kV_s) eine schwache

Lumineszenz mit einem Maximum bei 360 m μ fest, die er als Strahlung angeregter Radikale oder eine Art von Chemilumineszenz deutete. Im Verlauf von Vorversuchen hatte SIX einen irreversiblen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit des Wassers während der Bestrahlung gemessen. In Fortsetzung dieser seinerzeit von RAJEWSKY angeregten Untersuchung haben wir nun versucht, mit Hilfe von elektrischen Leitfähigkeitsmessungen vielleicht zu neuen Aussagen über diese Prozesse zu gelangen.

Nach LEA⁶ entstehen entlang der primären Elektronenbahnen und der δ -Bahnen zunächst H_2O^\ominus -Ionen und Elektronen, welche ihrerseits von einem H_2O -Molekül eingefangen werden und zur Bildung eines H_2O^\ominus -Ions führen. Bei der Hydratisierung reagieren diese Ionen innerhalb von ca. 10^{-11} sec gemäß



Nach BURTON, SAMUEL und MAGEE^{7,8} entsteht auf dem Umweg über ein angeregtes H_2O -Molekül direkt ein Radikalpaar H/OH, ohne daß gleichzeitig ein Ionenpaar gebildet wird.

¹ B. RAJEWSKY, Strahlentherapie 33, 362 [1929].

² J. WEISS, Nature [London] 153, 748 [1944].

³ J. WEISS, Nature [London] 157, 584 [1946].

⁴ F. S. DAINTON, Brit. J. Radiol. 31, 645 [1958].

⁵ E. SIX, Dissertation, Frankfurt a. M. 1954.

⁶ D. E. LEA, Brit. J. Radiol., Suppl. No. 1, 59 [1947].

⁷ M. BURTON, J. L. MAGEE u. A. M. SAMUEL, J. chem. Physics 20, 760 [1952].

⁸ A. H. SAMUEL u. J. L. MAGEE, J. chem. Physics 21, 1080 [1953].

EIGEN und DE MAEYER⁹ haben die mittlere Lebensdauer der H^{\ominus} - und OH^{\ominus} -Ionen zu ca. 10^{-4} sec bestimmt. Wie eine Überschlagsrechnung zeigt, müßte es daher möglich sein, die während der Bestrahlung vorliegende erhöhte Ionenkonzentration im Wasser mit Hilfe von elektrischen Leitfähigkeitsmessungen experimentell nachzuweisen. Ein Nachweis der um Zehnerpotenzen kurzlebigeren Ionen H_2O^{\ominus} und H_2O^{\oplus} auf diesem Wege ist hingegen wohl kaum möglich.

Das Ziel der im folgenden beschriebenen Untersuchung sollte daher sein

- entweder eindeutig zu zeigen, daß bei der Bestrahlung von Wasser keine H^{\ominus} - und OH^{\ominus} -Ionen entstehen, oder
- beim Nachweis entstehender Ladungsträger deren Identifizierung auf Grund der experimentell zu ermittelnden Eigenschaften (Konzentration, Lebensdauer usw.) zu versuchen.

Vorversuche

1. Untersuchung mit Röntgenimpulsen im Frequenzbereich von 10 Hz bis 3 kHz

Es wurde zunächst eine orientierende Messung vorgenommen, um Aufschluß über die Größenordnung der zu erwartenden Leitfähigkeitsänderung zu bekommen:

Dreimal — davon zweimal in einer Quarzapparatur — dest. Wasser wurde in einer im Durchfluß betriebenen Leitfähigkeitsmeßzelle mit 50 Hz-modulierter Röntgenstrahlung bestrahlt. Als Strahlenquelle diente eine im Halbwellenbetrieb laufende Oberflächentherapie-Röhre „Dermopan“ (45 kV_s, 25 mA, 5–140 kr/min). An der Zelle lag über einen Vorwiderstand eine Gleichspannung. Existierte nun eine periodische Leitfähigkeitschwankung im Takt der Röntgenimpulse, so mußte an der Zelle eine 50 Hz-Spannung entstehen, die nach entsprechender Verstärkung gemessen werden konnte.

Es wurde nun tatsächlich eine periodische Änderung des Leitwertes festgestellt. Durch eine Reihe von Kontrollmessungen konnte sichergestellt werden, daß es sich wirklich um strahleninduzierte Leitfähigkeitsänderungen des Wassers handelte. Unter anderem wurde die Untersuchung auch mit Niederfrequenz (2,5 bis 10 kHz) anstatt mit Gleichspannung durchgeführt, so daß statt der 50 Hz-Spannung eine mit 50 Hz modulierte Niederfrequenzspannung auftrat, deren Modulationsgrad bestimmt werden konnte. Diese Messung ergab innerhalb der Fehlergrenzen ($\pm 5\%$) dieselben Resultate.

Eine Überschlagsrechnung zeigte nun, daß der gemessene Effekt keinesfalls auf die Bildung von H^{\ominus} -

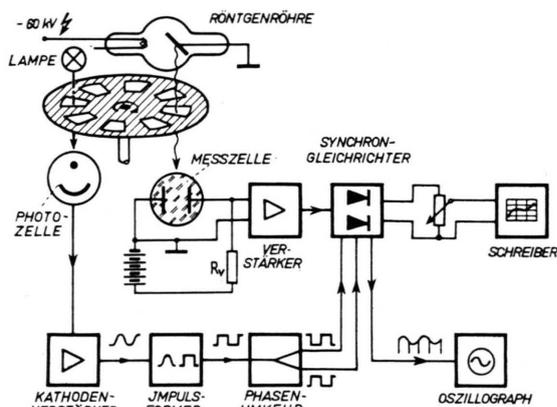


Abb. 1. Apparat zur Untersuchung des Frequenzgebietes von 10 Hz bis 3 kHz.

und H^{\ominus} -Ionen zurückgeführt werden konnte, da er hierzu um ca. 3 Zehnerpotenzen zu groß war. Es mußte sich also um andere Ladungsträger handeln.

Um Aufschlüsse über die Lebensdauer dieser Ladungsträger zu erhalten, wurde eine Apparatur aufgebaut, welche gestattete, die Amplitude der periodischen Leitfähigkeitschwankungen in Abhängigkeit von der Frequenz der Röntgenimpulse zu bestimmen. Das Blockschaltbild dieser Apparatur zeigt Abb. 1. Als Strahlungsquelle diente eine von HEUSE¹⁰ an unserem Institut entwickelte Hochleistungsröhre (60 kV_s, 1 A, G r a e t z - Gleichrichtung). Die Röntgenimpulse wurden mechanisch mit Hilfe einer rotierenden Sektorenscheibe erzeugt. Sie waren aus geometrischen Gründen etwa sinusförmig. Die maximale Dosisleistung in der Meßzelle betrug ca. 10 kr/m. Infolge des Betriebs der Röhre ohne Glättungskondensator war die Röntgenstrahlung noch zusätzlich mit 100 Hz moduliert, was jedoch bei der Messung nicht störte¹¹.

Die verwendete Leitfähigkeitsmeßzelle zeigt Abb. 2. Das Wasser, dreifach dest. wie oben, wurde mittels einer hydraulisch-pneumatischen Vorrichtung während der Messung laufend erneuert. Es kam vor und während der Messung nur mit Quarz, Polyäthylen, PVC-Schlauch, Plexiglas und den aus Silber bestehenden Elektroden in Berührung. Ein Austausch der PVC-Schläuche durch solche aus Silicongummi hatte keinen Einfluß auf das Meßergebnis.

Zum Nachweis der bei der Impulsbestrahlung entstehenden Wechselfspannung diente ein mit der Impulsfrequenz synchronisierter Synchrongleichrichter, der zusammen mit dem vorgeschalteten Verstärker im Frequenzbereich von 10 Hz–5 kHz eine bis auf eine Korrektheit von einigen % konstante Ansprechempfindlichkeit besaß. Die entstehende Gleichspannung konnte mit einem Schreiber aufgezeichnet werden. Zur Synchronisierung wurde der Lichtweg zwischen einer Glühlampe und einer Vakuum-Photozelle durch die Sektorenscheibe

⁹ M. EIGEN u. L. DE MAEYER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59, 986 [1955].

¹⁰ O. HEUSE, Z. angew. Physik. 5, 361 [1953].

¹¹ K. SCHMIDT, Dissertation, Frankfurt a. M. 1960.

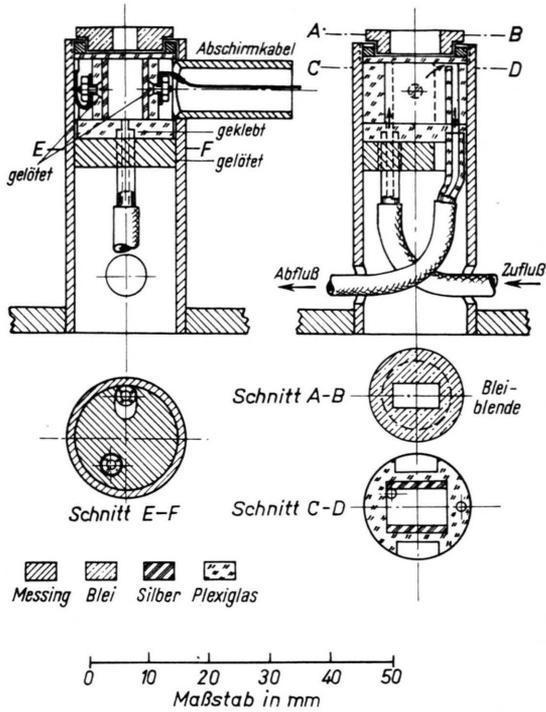


Abb. 2. Die bei den Vorversuchen verwendete Leitfähigkeitsmeßzelle.

unterbrochen und die entstehenden Spannungsimpulse nach entsprechender Umformung dem Synchrongleichrichter zugeführt.

Die Messungen wurden so durchgeführt, daß nach Einstellung einer bestimmten Impulsfrequenz und Inbetriebsetzung der Röhre und des Schreibers der Schieber der Röhre in Abständen von einigen Sekunden wiederholt auf- und zugemacht wurde, so daß der Schreiber mehrere Ausschläge registrierte. Auf diese Weise konnten statistische Störungen sehr gut ausgemittelt werden.

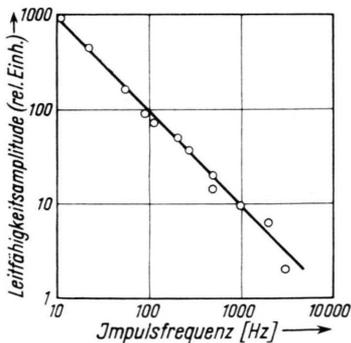


Abb. 3. Abhängigkeit der Leitfähigkeits-Amplitude des Wassers von der Frequenz der Röntgenimpulse.

* Diese Gleichung ist zwar nur für den Fall einer Bestrahlung mit Rechteckimpulsen abgeleitet worden; es läßt sich

Die gemessene Frequenzabhängigkeit der Amplitude der periodischen Leitfähigkeits-Schwankungen ist in Abb. 3 in doppelt logarithmischem Maßstab dargestellt. Die durchgezogene Linie ist eine Gerade mit der Steigung -1 . Die Leitfähigkeits-Amplitude ist also im Frequenzbereich von 10 Hz bis 3 kHz innerhalb der Meßgenauigkeit umgekehrt proportional der Impulsfrequenz.

Diskussion

Im theoretischen Teil wird eine Formel (12)* abgeleitet werden, nach der das obige Ergebnis zu erwarten ist, wenn bei der Bestrahlung Ionen gebildet werden, deren Lebenszeit τ_0 größer ist als die Dauer der längsten Impulsperiode ($1/10$ sec). Da in Gl. (12) auch $\tau_0 = \infty$ zugelassen ist, läßt unser experimentelles Ergebnis auch die Deutung zu, daß bei der Bestrahlung irreführend eine die Leitfähigkeit erhöhende Substanz gebildet wird. Die Unterscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten gestattet erst der im folgenden beschriebene Versuch.

2. Gesamter zeitlicher Leitfähigkeitsverlauf nach Einsetzen der Bestrahlung

Bei diesem Versuch wurde der zeitliche Verlauf der Leitfähigkeit des Wassers bei plötzlichem Einsetzen der Bestrahlung über längere Zeit verfolgt. Hierzu wurde die Diagonalspannung einer Wechselstrombrücke, in deren Meßzweig die Zelle lag, nach Verstärkung und Gleichrichtung registriert. Die Diagonalspannung hing in dem in Frage kommenden Bereich linear von dem Leitwert der Meßzelle ab.

Das Ergebnis ist in Abb. 4 dargestellt. Aus den Kur-

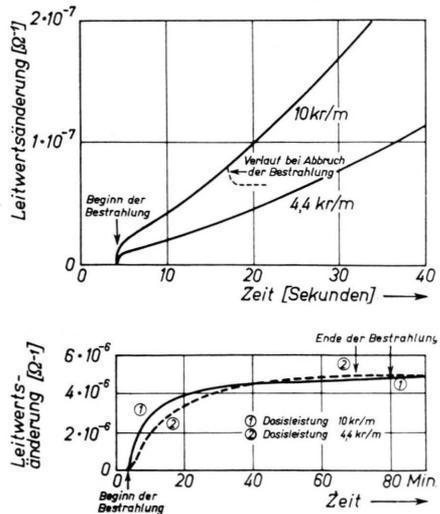


Abb. 4. Zeitlicher Verlauf des Leitwertes nach dem Einsetzen einer kontinuierlichen Bestrahlung.

aber leicht zeigen, daß sie auch für jede beliebige periodische Variation der Dosisleistung gilt.

ven ist ersichtlich, daß sich zwei Effekte überlagerten: Der bei Bestrahlungsbeginn beobachtete Sprung der Leitfähigkeit, der beim Abbruch der Bestrahlung wieder zurückgeht, entspricht offenbar der reversiblen Bildung eines Ladungsträgers mit einer Lebensdauer in der Größenordnung von Zehntelsekunden. Der zusätzlich erfolgende stetige Anstieg der Leitfähigkeit läßt sich mit der Bildung einer die Leitfähigkeit erhöhenden, relativ beständigen Substanz deuten. Die Erreichung eines dosisleistungs-unabhängigen Grenzwertes der Leitfähigkeit kann entweder durch die Erschöpfung einer im Wasser gelösten Substanz im Verlauf der strahlenchemischen Reaktion oder durch eine — ebenfalls strahleninduzierte — Gegenreaktion bewirkt werden. Ein möglicher chemischer Mechanismus wird später noch diskutiert.

Endgültige quantitative Messungen

1. Apparatur und Wasser

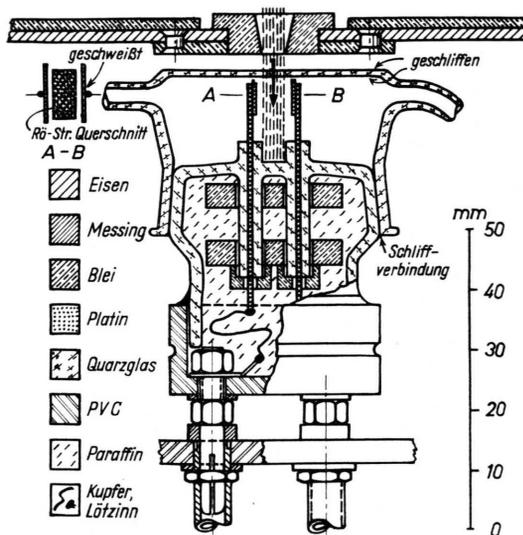
Nachdem wir auf Grund der Vorversuche ein qualitatives und z. T. schon quantitatives Bild von den strahleninduzierten Leitfähigkeitsänderungen im Wasser gewonnen hatten, haben wir für genaue quantitative Messungen eine Apparatur zusammengestellt, mit deren Hilfe wir den zeitlichen Leitfähigkeitsverlauf direkt auf dem Oszillographenschirm verfolgen und auswerten konnten.

Reinigung des Wassers

Das Hauptaugenmerk bei allen folgenden Versuchen wurde auf extreme Reinheit des Wassers — abgesehen von gelösten Bestandteilen der Atmosphäre — und der Gefäße gerichtet, da schon sehr geringe Konzentrationen an organischen und anorganischen Fremdstoffen die Ausbeuten strahlenchemischer Reaktionen und die Lebensdauer von Radikalen stark verändern können (s. z. B. I. c. ¹²⁻¹⁵). Käufliches dest. Wasser wurde zunächst in einer Glasapparatur nacheinander aus alkalischer Permanganat- und saurer Dichromatlösung destilliert. Anschließend fand noch eine zweimalige Destillation in einer Quarzapparatur statt. Zwischen den beiden letzten Destillationsstufen wurde der Dampf durch eine elektrisch auf ca. 800 °C erhitzte Quarzröhre geleitet. An die Destillierapparatur konnte mittels einer Schliffverbindung ein Vorratsgefäß aus Quarzglas angeschlossen werden. Das Wasser hatte eine Leitfähigkeit von ca. $1,25 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Wenn man als Ursache dieser Leitfähigkeit das gelöste CO_2 annimmt, entspricht ihr ein p_{H} von 5,5. Eine p_{H} -Messung mit einer Glaselektrode ergab den Wert $5,35 \pm 0,15$, so daß die Annahme gerechtfertigt erscheint.

Meßzelle und Bestrahlungsanordnung

Es wurde eine neue Meßzelle gebaut, in der das Wasser nur mit Quarz und Platin in Berührung kam. Abb. 5 gibt einen Längsschnitt durch die Zelle. Die in dem Quarzsockel eingebauten Bleiabschirmungen sollten verhindern, daß Strahlung in den Luftraum zwischen den Anschlüssen gelangte und unerwünschte



QUARZMESSZELLE

Längsschnitt mit Strahlenverlauf

Abb. 5. Leitfähigkeitsmeßzelle aus Quarzglas.

Ionisationskammer-Effekte hervorrief. Die Zelle wurde über einen Schliff an das Vorratsgefäß angeschlossen und mit Hilfe einer am andern Ansatzrohr angeschlossenen Saugvorrichtung gefüllt. Eine Erneuerung des Wassers während der Messung war nicht mehr vorgesehen. Zelle und Vorratsgefäß wurden vor Gebrauch mit heißem Königswasser gereinigt und anschließend sehr oft mit dem zu messenden Wasser gründlich ausgespült. Bei der Messung befand sich die Zelle in einem Abschirmkasten aus Eisenblech, der oben bis auf die Einstrahlöffnung mit Blei abgedeckt war. Die Röntgenstrahlung konnte mittels einer rotierenden Scheibe mit zwei sektorförmigen Ausschnitten von 60° periodisch unterbrochen werden. Dabei entstanden wegen der Schmalheit der Eintrittsblende der Zelle praktisch Rechteckimpulse mit dem Tastverhältnis 1 : 3. Die Impulsfrequenz konnte zwischen 0,2 Hz und 30 Hz variiert werden.

Elektrische Meßanordnung

Das elektrische Meßprinzip ist aus dem Blockschaltbild in Abb. 6 ersichtlich. Die Meßzelle lag im Meßzweig einer durch einen 2-kHz-Generator gespeisten Niederfrequenzbrücke. Der Ohmsche Abgleich der Brücke erfolgte mittels einer (als Potentiometer eingezeichneten) Kohlrauschtrommel, der kapazitive mit einem dem 100 k Ω -Widerstand parallel geschalteten Drehkondensator (nicht eingezeichnet). Nach erfolgtem Abgleich wurde die Brücke mit der Kohlrauschtrommel

¹² J. A. GHORMLEY u. C. J. HOCHANDEL, Radiation Res. **3**, 227 [1955].

¹³ N. MILLER u. J. WILKINSON, Disc. Faraday Soc. **12**, 50 [1952].

¹⁴ H. A. SCHWARZ, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4960 [1955].

¹⁵ T. J. SWORSKY, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4687 [1954].

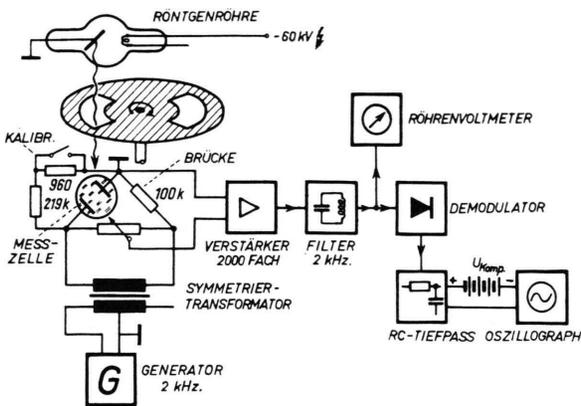


Abb. 6. Blockschaltbild der Apparatur zur Oszillographierung des Leitwertverlaufs.

um einige ‰ verstimmt und die Kapazität dann wieder auf Minimum nachgestimmt. Bei dieser Einstellung der Brücke hing die Diagonalspannung in einem genügend großen Bereich (mindestens 0,5%) linear von der Leitwertserhöhung der Meßzelle ab. Sie wurde anschließend verstärkt und demoduliert und die entstehende Gleichspannung auf einen Gleichspannungs-Oszillographen (Tektronix Typ 531) gegeben. Die Kalibrierung der Apparatur erfolgte mit Hilfe einer der Meßzelle parallel liegenden Serienschaltung zweier Widerstände, deren einer durch Druck auf eine Taste kurzgeschlossen werden konnte. Dies entsprach einer Leitwertserhöhung der Zelle von $2 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1}$. Das in die Schaltung eingezeichnete Schwingkreisfilter für 2 kHz mit einer Bandbreite von 60 Hz hatte den Zweck, alle in Frage kommenden Störfrequenzen (Brumm, Rauschen, Hochfrequenz) genügend abzuschwächen. Der RC-Tiefpaß hinter dem Demodulator und zwei im Demodulator eingebaute RC-Glieder dienten zur Aussiebung der 2 kHz-Trägerfrequenz. Alle Filter waren so bemessen, daß keine nennenswerte Verzerrung der Leitwertsimpulse stattfand*. Die vor dem Oszillographen liegende Batterie (65 V) war erforderlich, um die aus dem Demodulator kommende Gleichspannung (Spannungsabfall am Kathodenwiderstand eines Kathodenfolgers) zu kompensieren. Die vertikale Lage des Oszillographenbildes wurde durch Variation des Brückenabgleichs eingestellt. Generator, Verstärker und Demodulator wurden aus Gründen der Brummfreiheit mit Akkumulatoren geheizt und die Anodenspannungen einem elektronisch stabilisierten Netzgerät entnommen. Als Schutz gegen mechanische Erschütterungen wurde der Abschirmkasten der Meßzelle mit Bleiklötzen beschwert und auf Schaumgummi gelagert. Im Streustrahlungsbereich liegende Kabel waren zur Vermeidung von Ionisationskammer-Effekten mit Bleifolie umwickelt.

* Den experimentellen Beweis hierzu liefert die Kalibrieraufnahme in Abb. 7, die eine befriedigende Flankensteilheit des Rechteckimpulses aufweist.

¹⁶ J. WEISS, A. O. ALLEN u. H. A. SCHWARZ, A/Conf. 8/P/155, Genf 1955.

2. Durchführung der Messungen und Ergebnisse

Mit dieser Apparatur wurden dreierlei Messungen durchgeführt:

- Abhängigkeit der Amplitude der periodischen Leitwertsänderungen und der Geschwindigkeit des irreversiblen Leitwertanstiegs von der Impulsfrequenz („Dispersionskurven“).
- Genauer Verlauf des Leitwertes nach Aussetzen der Bestrahlung („Abklingkurve“).
- Abhängigkeit des stationären Wertes der reversiblen Leitwertsänderung und des irreversiblen Leitwertanstiegs von der Dosisleistung („Dosisleistungskurven“).

Dispersionskurven

Zur Gewinnung der Dispersionskurven wurde bei konstantem Röhrenstrom (1 A) die Impulsfrequenz variiert und jeweils etwa 10 sec nach Öffnen des Schiebers der Röntgenröhre das Oszillographenbild mit beleuchteter Skala photographiert. Nach je drei solchen Aufnahmen wurde eine Kalibrieraufnahme gemacht, bei der während eines Durchgangs des Elektronenstrahls 2–3 sec lang die Taste der Kalibrierschaltung gedrückt wurde.

Die Dosisleistung in der Meßzelle wurde chemisch mit Hilfe der $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ -Reaktion bestimmt¹⁶; sie betrug am oberen Rand des bestrahlten Volumens $11,7 \text{ krad/min} = 1,24 \cdot 10^{19} \text{ eV/l} \cdot \text{sec}$.

Abb. 7 zeigt drei charakteristische Aufnahmen bei verschiedenen Impulsfrequenzen und eine Kalibrieraufnahme. In Abb. 8 ist schematisch angedeutet, wie die Impulskurven durch Überlagerung der reversiblen und irreversiblen Leitwertsänderungen entstanden sind, und wie die Amplitude A_r der reversiblen Leitwertsschwankungen definiert und aus den Aufnahmen ermittelt wurde.

Bei den ersten Messungen waren die Dispersionskurven schlecht reproduzierbar. Dies ist aus Abb. 9 ersichtlich, in der drei an verschiedenen Tagen gewonnene Dispersionskurven wiedergegeben sind. Als Abszisse ist nicht, wie sonst üblich, der Logarithmus der Frequenz, sondern die Periodendauer aufgetragen, da dann die Steigung der Tangente im Nullpunkt direkt ein Maß für die Ionenausbeute ist [vgl. Gl. (12)]. Die drei Kurven haben innerhalb der Meßgenauigkeit dieselbe Nullpunktstangente. Die Verschiedenheit der Kurven scheint demnach durch einen verschiedenen Reinheitsgrad der verwendeten Wassers bewirkt zu sein.

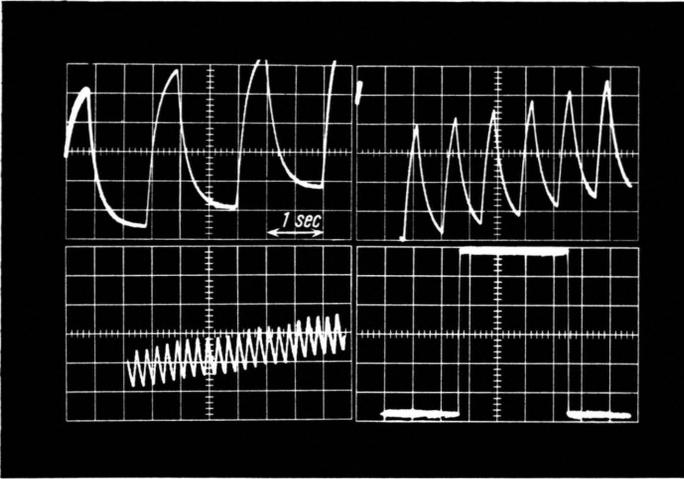


Abb. 7. Zeitlicher Verlauf des Leitwerts bei verschiedenen Impulsfrequenzen und Kalibrieraufnahmen.

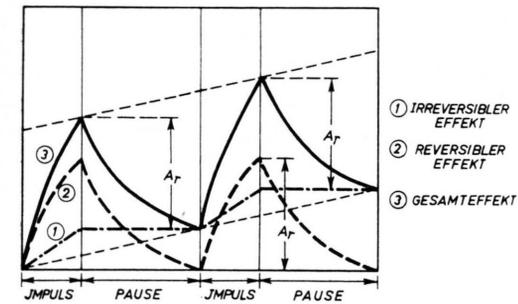


Abb. 8. Entstehung der Leitwertkurven (schematisch).

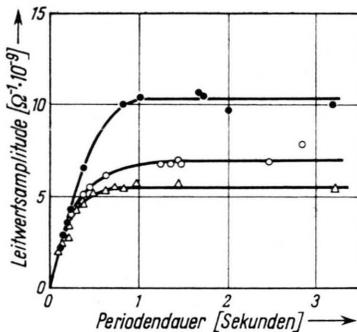


Abb. 9. Vorläufige Dispersionskurven (s. Text).

Aus diesem Grunde wurde versucht, durch sorgfältigstes Arbeiten beim Spülen und Füllen der Zelle den asymptotischen Grenzwert der Dispersionskurve, der ein Maß für die Reinheit des Wassers war, zu erhöhen. Nach längeren Versuchen gelang es, zu einem wesentlich höheren und verhältnismäßig gut reproduzierbaren Wert zu kommen. Die hierbei entwickelte standardisierte Arbeitsmethode wurde bei allen weiteren Messungen angewandt. Abb. 10 zeigt zwei so erhaltene Dispersionskurven in der

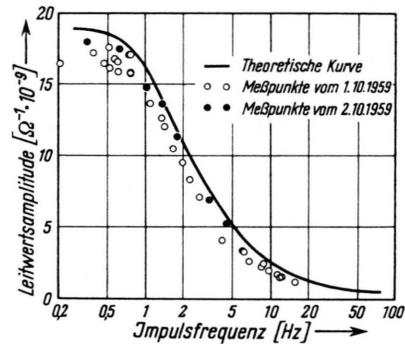


Abb. 10. Abhängigkeit der Leitwertamplitude von der Frequenz der Röntgenimpulse.

üblichen Darstellung. Die durchgezogene Kurve ist aus anderen Meßdaten theoretisch berechnet (s. theor. Teil).

Die Geschwindigkeit des irreversiblen Leitwertanstiegs erwies sich als frequenzunabhängig. Die Werte streuten allerdings verhältnismäßig stark ($\pm 15\%$).

Abklingkurven

Zur Gewinnung der Abklingkurven wurde die Sektorenscheibe entfernt und nach Inbetriebnahme der Röntgenröhre (Vollast) der Schieber so lange geöffnet, bis sich in bezug auf den reversiblen Effekt der stationäre Zustand eingestellt hatte. Dann wurde der Kameraverschluß geöffnet und direkt danach der Schieber rasch geschlossen. Abb. 11 zeigt eine so erhaltene Aufnahme. Die durch die eingezeichneten Kreise angedeutete Funktion wurde aus anderen Meßdaten theoretisch berechnet (s. theor. Teil).

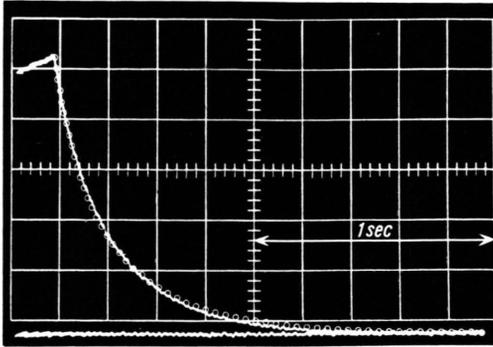


Abb. 11. Gemessene und theoretisch berechnete Abklingkurve (letztere durch Kreise angedeutet).

Dosisleistungskurven

Zur Messung der Dosisleistungskurven wurde bei einer Impulsfrequenz von 0,3 Hz, bei der nach Abb. 10 praktisch der stationäre Wert der reversiblen Leitwertserhöhung erreicht war, die Dosisleistung durch Variation des Röhrenstroms bei konstanter Röhrenspannung verändert. Die maximale Dosisleistung wurde dabei chemisch bestimmt, die übrigen Werte mit Hilfe einer im Streustrahlungs-

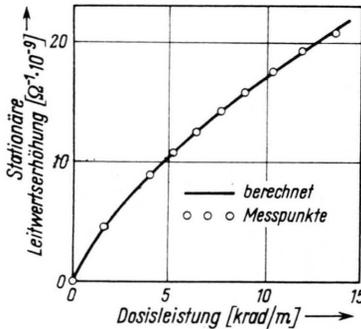


Abb. 12. Abhängigkeit der stationären reversiblen Leitwertserhöhung von der Dosisleistung.

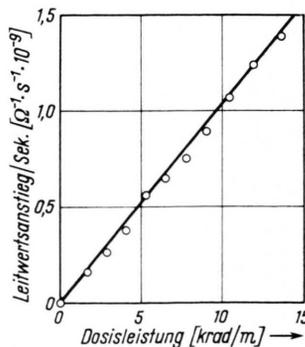


Abb. 13. Abhängigkeit der Geschwindigkeit des irreversiblen Leitwertsanstiegs von der Dosisleistung.

bereich der Röhre montierten Ionisationskammer relativ gemessen.

Abb. 12 zeigt die experimentelle und theoretische Dosisleistungs-Abhängigkeit der stationären Leitwertserhöhung. Denselben Aufnahmen wurde die Geschwindigkeit des irreversiblen Leitwertsanstiegs (vgl. Abb. 8) entnommen. In Abb. 13 ist diese als Funktion der Dosisleistung aufgetragen. Die Kurve ist mit guter Näherung eine Gerade. Die Meßwerte gelten für eine mittlere Vorbestrahlungsdosis von 15 kr, d. h. sie entsprechen ungefähr dem steilsten Stück der Kurve (1) in Abb. 4.

3. Berücksichtigung der Inhomogenität des elektrischen Feldes und der Dosisleistung in der Meßzelle

Wie sich leicht zeigen läßt¹¹, ist der Einfluß einer Leitfähigkeitsänderung in einem Volumenelement der Zelle auf den zwischen den Elektroden gemessenen Leitwert proportional dem Quadrat der an dieser Stelle bestehenden elektrischen Feldstärke. Zwischen der Leitwärtsänderung ΔY und der Änderung $\Delta \kappa$ der Leitfähigkeit κ (als Ortsfunktion) besteht die Beziehung

$$\frac{\Delta Y}{Y_0} = \frac{\iiint \frac{\Delta \kappa}{\kappa_0} E_0^2 dV}{\iiint E_0^2 dV} \quad (3)$$

wobei sich der Index 0 auf die ohne Bestrahlung vorhandenen Werte bezieht. Bei der Auswertung der Messungen mußte daher eine entsprechende Umrechnung nach Gl. (3) vorgenommen werden. Die räumliche Verteilung der Feldstärke in der Zelle wurde zu diesem Zweck an einem vergrößerten Modell im elektrolytischen Trog ausgemessen.

Theoretischer Teil

1. Mathematische Diskussion der reversiblen Leitfähigkeits-Änderungen

Wir wollen im folgenden annehmen, daß bei der Bestrahlung des Wassers eine Ionenart X in einer der absorbierten Dosis proportionalen Menge entsteht, welche in einer mono- und einer bimolekularen Reaktion verbraucht wird. Der Leitfähigkeitszuwachs $\lambda \equiv \Delta \kappa$ soll proportional der jeweiligen Konzentration $[X]$ sein: $\lambda = c \cdot [X]$. Mit diesen Annahmen erhalten wir für die Leitfähigkeitsserhöhung die Differentialgleichung

$$\frac{d\lambda}{dt} = \gamma \delta - \alpha \lambda - \beta \lambda^2 \quad (4)$$

Hierbei sind α , β und γ Konstanten und δ die Dosisleistung. Der stationäre Wert λ_∞ der reversiblen Leitfähigkeitserhöhung, der sich bei kontinuierlicher Bestrahlung einstellt, ergibt sich sofort aus der Bedingung $d\lambda/dt=0$.

Dosisleistungskurven

Man erhält

$$\lambda_\infty = A \{ \sqrt{1 + B \delta} - 1 \} \quad (5)$$

mit $A = \alpha/2\beta$, $B = 4\beta\gamma/\alpha^2$. Wir haben nun A und B aus zwei Punkten der experimentellen Dosisleistungskurve in Abb. 12 bestimmt und in Gl. (5) eingesetzt. Die so erhaltene Funktion ist in Abb. 12 als durchgezeichnete Linie eingetragen. Man findet eine gute Übereinstimmung mit dem Verlauf der experimentellen Funktion.

Abklingkurven

Für den Rückgang der Leitfähigkeit während der Bestrahlungspause gilt die Dgl.

$$\frac{d\lambda}{dt} = -\alpha\lambda - \beta\lambda^2 \quad (6)$$

mit dem Anfangswert λ_∞ . Ihre Lösung lautet

$$\lambda = \lambda_\infty e^{-t/\tau} \frac{1}{1 + \frac{\lambda_\infty}{2A} (1 - e^{-t/\tau})} \quad (7)$$

mit $\tau = 1/\alpha$. Mit Hilfe dieser Gleichung haben wir unter Verwendung der schon bekannten Größen A und λ_∞ eine Schar von Abklingkurven mit verschiedenen Zeitkonstanten τ berechnet und durch Vergleich mit der experimentellen Abklingkurve in Abb. 11 den besten Wert für τ zu 0,35 sec ermittelt. Die theoretische Abklingkurve für dieses τ ist in Abb. 11 durch eingezeichnete Kreise angedeutet.

Aus den nun bekannten Größen A , B und τ können wir die Konstanten α , β und γ berechnen und erhalten

$$\alpha = 0,286 \text{ sec}^{-1}, \quad \beta = 1,36 \cdot 10^8 \Omega \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1},$$

$$\gamma = 1,67 \cdot 10^{-23} \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eV}^{-1}.$$

Dispersionskurven

Mit Hilfe dieser Werte läßt sich die theoretische Dispersionskurve wie folgt berechnen: Unter der Annahme, daß die Röntgenimpulse reine Rechteckform mit dem Tastverhältnis q und der Periodendauer T haben, gilt während des Impulses ($0 \leq t \leq qT$) die Dgl. (4), während der Pause ($qT \leq t \leq T$) die Dgl. (6). Mit der Transformation

$$\lambda = \lambda' - \alpha/2\beta \quad (8a) \quad \delta = \delta' - \alpha^2/4\beta\gamma \quad (8b)$$

ergibt sich bei der Integration von (4) und (6)

$$\tanh \sqrt{\beta\gamma\delta'} qT = \sqrt{\frac{\beta}{\gamma\delta'}} (\lambda_2' - \lambda_1') \quad (9)$$

$$\tanh \frac{\alpha}{2} (1-q) T = \frac{2\beta}{\alpha} \frac{(\lambda_2' - \lambda_1')}{\lambda_1' \lambda_2' \cdot 4\beta^2/\alpha^2 - 1} \quad (10)$$

λ_1 ist der Anfangswert von (4), λ_2 der von (6), jeweils im „eingeschwungenen“ Zustand, λ_1' und λ_2' sind die entsprechenden transformierten Größen. Die Differenz $\lambda_2 - \lambda_1$ ist also die gesuchte Leitfähigkeitsamplitude A_T in Abb. 8. Man erhält sie durch simultane Lösung der Gln. (9) und (10). Nach einigen elementaren Rechnungen und Rücktransformation gemäß (8a) und (8b) ergibt sich

$$\lambda_2 - \lambda_1 = \frac{2\gamma\delta/\alpha}{\sqrt{1 + 4\beta\gamma\delta/\alpha^2} \cdot \xi + \eta} \quad (11)$$

mit

$$\xi = \text{ctgh} \frac{\alpha}{2} \sqrt{1 + 4\beta\gamma\delta/\alpha^2} qT \quad \eta = \text{ctgh} \frac{\alpha}{2} (1-q) T.$$

Bei höheren Impulsfrequenzen ($\alpha T \ll 1$) geht Gl. (11) asymptotisch über in

$$\lambda_2 - \lambda_1 \approx q(1-q)\gamma\delta T, \quad (12)$$

d. h. die Leitfähigkeits-Amplitude wird proportional der Dosisleistung und der Periodendauer (vgl. Abb. 3 und 9).

In Abb. 10 ist nun die nach Gl. (11) berechnete Dispersionskurve dargestellt und mit den Ergebnissen zweier Meßreihen verglichen. Die Übereinstimmung ist zufriedenstellend, wenn man berücksichtigt, daß die verschiedenen Messungen an verschiedenen Tagen mit verschiedenem Wasser vorgenommen wurden, und daß auch mit geringen Schwankungen der Temperatur und der Dosisleistung zu rechnen war*.

Wie Gl. (12) zeigt, kann die Konstante γ auch direkt aus dem hochfrequenten Zweig der gemessenen Dispersionskurven bestimmt werden. Die auf die verschiedenen Arten ermittelten Werte von γ , darunter auch der aus den orientierenden Vorversuchen mit 50 Hz gewonnene Wert, sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Für die weitere Diskussion soll der in Tab. 1 errechnete Mittelwert zugrundegelegt werden.

Art der Messung	Datum	γ [$\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eV}^{-1}$]	statistisches Gewicht (Zuverlässigkeit)
Dosisleistungskurve + Abklingkurve	2. 10. 59	$1,67 \cdot 10^{-23}$	5
Dispersionskurve	1. 10. 59	$1,34 \cdot 10^{-23}$	5
Dispersionskurve	2. 10. 59	$1,50 \cdot 10^{-23}$	3
50-Hz-Messungen	8. 10. 58	$1,97 \cdot 10^{-23}$	1
Mittelwert		$1,54 \cdot 10^{-23}$	

Tab. 1. Werte der „Ausbeutekonstanten“ γ aus verschiedenen Messungen.

* Alle Messungen wurden bei Zimmertemperatur ($21 \pm 2^\circ \text{C}$) durchgeführt. An der Röntgenanlage wurden nur Primärstrom und -spannung konstant gehalten.

2. Diskussion des chemischen Reaktionsmechanismus

Deutung des reversiblen Effektes

Der Vergleich der in den letzten Abschnitten durchgeführten Rechnungen mit den experimentellen Daten hat ergeben, daß unsere Versuchsergebnisse gut mit den entwickelten Modellvorstellungen in Einklang stehen. Es ist daher sinnvoll, die vermutlich stattfindenden chemischen Reaktionen jetzt näher zu diskutieren.

Die auffälligste Eigenschaft der beobachteten Ladungsträger ist ihre sehr lange Lebensdauer von ca. 0,15 Sekunden. Wir wollen im folgenden zeigen, daß sehr wahrscheinlich das Radikalion O_2^\ominus , das Anion des Radikals HO_2^\cdot , für die reversible Leitfähigkeitserhöhung verantwortlich ist.

Das Radikal HO_2^\cdot entsteht bekanntlich bei der Reaktion des primär gebildeten H-Radikals mit dem gelösten Sauerstoff:

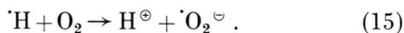


Die Grenzkonzentration des Sauerstoffs in bezug auf das H-Radikal beträgt 10^{-4} Mol/l¹⁷, während die Sauerstoffkonzentration in luftgesättigtem Wasser ca. $3 \cdot 10^{-4}$ Mol/l beträgt, d. h. es werden praktisch alle H-Radikale vom Sauerstoff abgefangen.

Nach WEISS¹⁸ dissoziiert das HO_2^\cdot -Radikal wie eine Säure gemäß



Die Dissoziationskonstante scheint nach den Folgerungen einer Reihe von Autoren (z. B. l. c.^{19,20}) aus der p_{H} -Abhängigkeit strahlenchemischer Reaktionen zwischen 10^{-2} und 10^{-3} zu liegen. Auch HAÏSSINSKY²¹ hält den Wert 10^{-2} wahrscheinlich und schreibt daher das Radikal HO_2^\cdot bei seinen bekannten strahlenchemischen Reaktionen nur in seiner Anionenform, falls der p_{H} -Wert des Wassers über 3 liegt. Nach ihm erfolgt die Bildung des Radikalions direkt durch einen Elektronenübergang

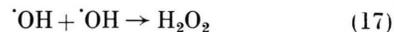


Das Radikal HO_2^\cdot hat wie OH^\cdot oxydierende Eigenschaften, ist aber weniger reaktionsfähig als dieses¹⁷. Für die Rekombination



geben DAINTON und ROWBOTTOM²² die Reaktionskonstante $k_{\text{HO}_2} = 3 \cdot 10^6$ l Mol⁻¹ sec⁻¹ an. Die Konstante

der Reaktion



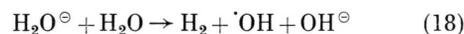
beträgt im Vergleich dazu nach HUTCHINSON²³ $k_{\text{OH}} = 5 \cdot 10^9$ l Mol⁻¹ sec⁻¹. Schätzt man die Lebensdauer von HO_2^\cdot aus der Rekombinations-Konstanten von DAINTON und ROWBOTTOM ab, so kommt man auf die Größenordnung von 1 Sekunde. GHORMLEY²⁴ erhielt eine Lebensdauer der bei der Radiolyse von H_2O_2 beteiligten Zwischenprodukte von ca. 10^{-2} Sekunden. Diese Zwischenprodukte wurden von HART²⁵ ebenfalls als HO_2^\cdot -Radikale interpretiert.

Die Lebensdauer des in unseren Messungen erfaßten Ladungsträgers liegt zwischen diesen beiden Werten. Da nun die in der Einleitung erwähnten Ionen $\text{H}_2\text{O}^\oplus$, $\text{H}_2\text{O}^\ominus$, H^\oplus und OH^\ominus wegen ihrer viel kürzeren Lebensdauer nicht für den Meßeffect in Frage kommen, liegt es nahe, diesen auf das Radikalion O_2^\ominus zurückzuführen. Wir müssen jedoch zuvor einige andere Ladungsträger in Betracht ziehen, die bei der Radiolyse von Wasser eine Rolle spielen können:

a) H_2^\oplus : Die Bildung dieses oxydativ wirkenden Radikals wurde von einer Reihe von Autoren²⁵⁻²⁷ wegen der vorwiegend oxydativen Wirkung bestrahlten sauerstofffreien Wassers, die sich nicht mit einer hohen H⁻Konzentration vereinbaren ließ, postuliert.

b) OH^\oplus : Dieses Radikalion wurde ebenfalls wegen des verhältnismäßig hohen Redoxpotentials bestrahlten sauerstofffreien Wassers postuliert²⁸.

c) O^\ominus , H^\ominus : HAÏSSINSKY und MAGAT²⁹ glaubten, daß bei der Bestrahlung von Wasser überhaupt keine H-Radikale entstünden (vgl. auch l. c.³⁰), sondern daß auf dem Umweg über O^\ominus - oder H^\ominus -Radikale die Bruttoreaktion



stattfände.

Inzwischen ist geklärt worden¹⁷, daß der vorwiegend oxydative Charakter von bestrahltem O_2 -freiem Wasser schon mit den ALLENschen Reaktionen „R“ und „F“³¹, d. h. der primären Bildung von H^\cdot , OH^\cdot , H_2 und H_2O_2 , vollständig erklärt werden kann. Weiterhin ist es kürzlich MAGAT und Mitarb. gelungen (zit. in l. c.¹⁷), die Existenz freier H-Radikale in wäßriger Lösung experimentell nachzuweisen. Auch nach HART²⁵ entstehen primär nur H- und OH-Radikale und aus ihnen z. T. durch Rekombination H_2 und H_2O_2 . Mit einer Bildung von H_2^\oplus aus H und H^\oplus ist in unserem Fall nicht zu rechnen, da alle H-Radikale vom Sauerstoff abgefangen werden. Eine Entstehung von O^\ominus durch Dissoziation

¹⁷ Z. M. BACQ, P. ALEXANDER, H. J. MAURER, Grundlagen der Strahlenbiologie, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1958.

¹⁸ J. WEISS, Trans. Faraday Soc. **31**, 668 [1935].

¹⁹ N. URI, Chem. Reviews **50**, 375 [1952].

²⁰ H. A. DEWHURST, A. R. SAMUEL u. J. L. MAGEE, Radiation Res. **1**, 62 [1954].

²¹ M. HAÏSSINSKY, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. **53**, 542 [1956].

²² F. S. DAINTON u. J. ROWBOTTOM, Trans. Faraday Soc. **49**, 1160 [1953].

²³ F. HUTCHINSON, Radiation Res. **9**, 13 [1958].

²⁴ J. A. GHORMLEY, Radiation Res. **5**, 247 [1956].

²⁵ E. J. HART, A/Conf. 15/P/951, Genf 1958.

²⁶ T. RIGG, G. STEIN u. J. WEISS, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **211**, 375 [1952].

²⁷ W. G. ROTHSCHILD u. A. O. ALLEN, Radiation Res. **8**, 101 [1958].

²⁸ F. S. DAINTON u. E. COLLINSON, Annu. Rev. Phys. Chem. **2**, 108 [1951].

²⁹ M. HAÏSSINSKY u. M. MAGAT, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **233**, 954 [1951].

³⁰ M. COTTIN u. M. LEFORT, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. **52**, 545 [1955].

³¹ A. O. ALLEN, Disc. Faraday Soc. **12**, 97 [1952].

von $\cdot\text{OH}$ ist wegen dessen p_K von 8–9^{32, 33, 25} ebenfalls ausgeschlossen. Es ist daher unwahrscheinlich, daß die Radikale $\cdot\text{OH}^\ominus$, $\cdot\text{O}^\ominus$, $\cdot\text{H}^\ominus$ oder $\cdot\text{H}_2^\ominus$ bei unseren Messungen eine Rolle spielen, so daß die Zurückführung des reversiblen Effektes auf das Radikalion $\cdot\text{O}_2^\ominus$ gerechtfertigt erscheint.

Entsprechend der experimentell verifizierten Dgl. (4) muß also für die Konzentration $[\cdot\text{O}_2^\ominus]$ mit guter Näherung folgende Dgl. gelten

$$\frac{d[\cdot\text{O}_2^\ominus]}{dt} = G \frac{\delta}{N_l} - k'[Y][\cdot\text{O}_2^\ominus] - 2k[\cdot\text{O}_2^\ominus]^2. \quad (19)$$

Hierin ist G die effektive Ausbeute an $\cdot\text{O}_2^\ominus$ (Ionen/100 eV), δ die Dosisleistung 100 eV/l sec), N_l die Loschmidtzahl, k und k' Reaktionskonstanten (l Mol⁻¹ sec⁻¹) und $[Y]$ die Konzentration einer zunächst unbekannt Substanz, welche $\cdot\text{O}_2^\ominus$ -Ionen abfängt. Eine einfache Rechnung, welche wir aus Raummangel unterdrücken, ergibt den Quotienten aus Leitfähigkeitszuwachs und $\cdot\text{O}_2^\ominus$ -Konzentration zu $c = 0,214 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{l Mol}^{-1}$. In diese Rechnung geht der p_H -Wert des (CO_2 -haltigen) Wassers (5,5) und vor allem die nicht bekannte Beweglichkeit des Ions $\cdot\text{O}_2^\ominus$ ein, die wir zu 75 cm² Ω^{-1} angenommen haben, da dieser Wert etwa in der Größe der Beweglichkeiten einer Anzahl kleiner einwertiger Ionen liegt. Der durch diese Unsicherheit bedingte Fehler von c dürfte 8% nicht überschreiten.

Aus den Konstanten α , β , γ und c erhalten wir jetzt durch Vergleich der Gl. (4) und (19)

$$\begin{aligned} G &= 4,3 \text{ Ionen/100 eV} && \pm 15\%, \\ k'[Y] &= 2,9 \text{ sec}^{-1} && \pm 20\%, \\ k &= 1,45 \cdot 10^7 \text{ l Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1} && \pm 25\%. \end{aligned}$$

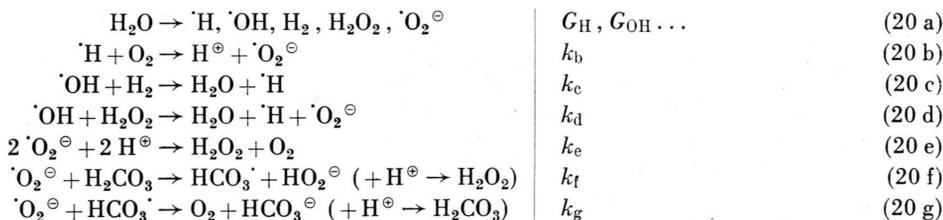
Die stationäre $\cdot\text{O}_2^\ominus$ -Konzentration bei der maximalen Dosisleistung von 11,7 krad/min ergibt sich zu

$$[\cdot\text{O}_2^\ominus] = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ Mol/l} \pm 15\%.$$

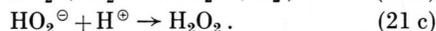
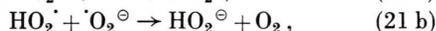
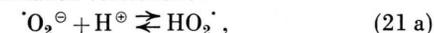
Die angegebenen Fehlergrenzen wurden unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen abgeschätzt. Nicht berücksichtigt ist nur die Unsicherheit des bei der chemischen Dosimetrie benötigten Wertes $G(\text{Fe}^{3+})$, der unter Zuhilfenahme einer mittleren LET der verwendeten Strahlung (vgl. l. c.³⁴) von 1,2 keV/ μ aus Messungen einer Anzahl von Autoren^{30, 35–37} durch Interpolation zu 14,2 abgeschätzt wurde.

Denkbarer Reaktionsmechanismus

Wir wollen nun ein Beispiel eines möglichen Reaktionsmechanismus entwickeln, der als Arbeitshypothese für weitere Untersuchungen gedacht ist, aber selbstverständlich noch nicht auf Grund unserer Versuche als gesichert gelten kann. Das Reaktionsschema, welches wir anschließend noch näher begründen werden, lautet:

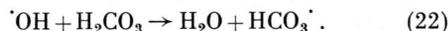


Nach HART et al.³⁵ und ALLEN und SCHWARZ³⁸ genügen zur kinetischen Deutung der Radiolyse sauerstoffhaltigen Wassers die Reaktionen (20 a) – (20 e), die wir hier in der von HAÏSSINSKY vorgeschlagenen Form geschrieben haben. Gl. (20 e) ist nur als Bruttoformel aufzufassen, da Reaktionen 4. Ordnung extrem unwahrscheinlich sind. Man wird sich den Reaktionsablauf etwa folgendermaßen vorstellen:



Nach unserer experimentell erhaltenen Dgl. (19) geht das Radikalion $\cdot\text{O}_2^\ominus$ auch noch eine monomolekulare

Reaktion ein, d. h. es muß ein Reaktionspartner konstanter Konzentration vorhanden sein. Wir nehmen nun an, daß der gesuchte Partner die gelöste Kohlensäure ist und daß das $\cdot\text{O}_2^\ominus$ mit ihr gemäß (20 f) reagiert, analog zu der von HAÏSSINSKY postulierten Reaktion³⁹



Das Radikal HCO_3^\cdot reagiert dann sehr wahrscheinlich wiederum mit $\cdot\text{O}_2^\ominus$ gemäß (20 g).

Wir müssen weiterhin annehmen, daß die Reaktion (22) nicht nennenswert mit (20 d) in Konkurrenz tritt, d. h. daß praktisch alle OH-Radikale mit dem entstehenden H_2O_2 reagieren. Eine nähere quantitative Untersuchung zeigt nämlich, daß andernfalls klare Wider-

³² H. A. DEWHURST u. M. BURTON, J. Amer. chem. Soc. 77, 5781 [1955].

³³ S. GORDON u. E. J. HART, J. Amer. chem. Soc. 77, 3981 [1955].

³⁴ B. RAJEWSKY, Evaluation of Linear Energy Transfer, Symp. on Quantities, Units and Measuring Methods of Ionizing Radiation, Rome, April 14–15, 1958.

³⁵ E. J. HART, S. GORDON u. D. A. HUTCHINSON, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 52, 570 [1955].

³⁶ J. L. HAYBITTLE, R. D. SAUNDERS u. A. J. SWALLOW, J. chem. Physics 25, 1213 [1956].

³⁷ N. MILLER, Radiation Res. 9, 633 [1958].

³⁸ A. O. ALLEN u. H. A. SCHWARZ, A/Conf. 15/P/1403, Genf 1958.

³⁹ M. HAÏSSINSKY, Disc. Faraday Soc. 12, 259 [1952].

sprüche mit den experimentellen Resultaten auftreten würden.

Wegen der Kurzlebigkeit der Radikale $\cdot\text{H}$ und $\cdot\text{OH}$ können wir die Reaktionen (20 a), (20 b) und (20 c) im Vergleich zur Periodendauer der Röntgenimpulse als praktisch momentan betrachten, d. h. alle primär gebildeten Radikale werden sofort in $\cdot\text{O}_2^\ominus$ übergeführt. Wir erhalten daher für die Konzentrationen $[\cdot\text{O}_2^\ominus]$ und $[\text{HCO}_3^\ominus]$ die Dgl.

$$\frac{d[\cdot\text{O}_2^\ominus]}{dt} = \frac{\delta}{N_l} (G_{\text{H}} + G_{\text{OH}} + G_{\text{HO}_2}) - 2 k_e [\cdot\text{O}_2^\ominus]^2 - k_f [\cdot\text{O}_2^\ominus] [\text{CO}_2] - k_g [\cdot\text{O}_2^\ominus] [\text{HCO}_3^\ominus], \quad (23)$$

$$\frac{d[\text{HCO}_3^\ominus]}{dt} = k_f [\cdot\text{O}_2^\ominus] [\text{CO}_2] - k_g [\cdot\text{O}_2^\ominus] [\text{HCO}_3^\ominus]. \quad (24)$$

Reaktion (20 g) wird als Reaktion zwischen zwei Radikalen rasch gegenüber (20 f) verlaufen, so daß wir die rechte Seite von (24) = 0 setzen können. Es ergibt sich dann für $[\cdot\text{O}_2^\ominus]$ die Dgl.

$$\frac{d[\cdot\text{O}_2^\ominus]}{dt} = \frac{\delta}{N_l} (G_{\text{H}} + G_{\text{OH}} + G_{\text{HO}_2}) - 2 k_e [\cdot\text{O}_2^\ominus]^2 - 2 k_f [\cdot\text{O}_2^\ominus] [\text{CO}_2], \quad (25)$$

die in ihrer Form der Dgl. (19) entspricht, so daß wir die Koeffizienten vergleichen können.

In Tab. 2 sind die von experimentell gewonnenen Koeffizienten zusammengestellt und mit aus der Literatur entnommenen Werten – soweit vorhanden – verglichen.

Die von ALLEN und SCHWARZ angegebenen Ausbeutewerte sind nach Angabe dieser Autoren die derzeit besten Werte für reines sauerstoffhaltiges Wasser. Ihre Genauigkeit wird mit $\pm 3\%$ angegeben. Sie gelten für ^{60}Co -Gammastrahlen. Für die von uns verwendete 60 kV_s-Röntgenstrahlung liegen noch keine Literaturwerte vor; die Ausbeuten dürften hier um einige (ca. 5)% geringer sein (vgl. l. c. 40).

Die Übereinstimmung der Ausbeutewerte ist im Hinblick darauf, daß das von uns angegebene Reaktionssystem sicher nur eine Näherung darstellt, befriedigend. Unsere Reaktionskonstante k_e ist um einen Faktor 5 größer als die von DANTON und ROWBOTTOM. Wegen der p_{H} -Abhängigkeit dieser Konstanten – vgl. Gl. (21 a) – ließe sich jedoch diese Diskrepanz damit erklären daß die erwähnten Autoren bei einem um ca. 0,7 Einheiten höheren p_{H} -Wert (also $p_{\text{H}} = 6,2$) gemessen haben.

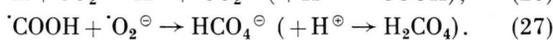
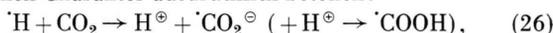
Deutung des irreversiblen Effektes

Nach den experimentellen Ergebnissen muß in dem bestrahlten Wasser eine die Leitfähigkeit erhöhende, relativ beständige Substanz in einer der Gesamtdosis proportionalen Menge entstehen. Es läßt sich nun sofort abschätzen, daß das gebildete H_2O_2 nur einen um Größenordnungen kleineren Effekt hervorrufen könnte. Es muß sich also um ein Reaktionsprodukt der im Was-

ser gelösten Gase N_2 oder CO_2 handeln. Die Bildung von Stickoxyden ist wenig wahrscheinlich, da z. B. WRIGHT und Mitarbb. 41 bei der Bestrahlung von Zweiphasensystemen aus N_2 und Wasser mit thermischen Neutronen feststellten, daß zwar in der Gasphase HNO_3 und u. U. auch NH_3 gebildet wurden, in der flüssigen Phase jedoch keinerlei Stickstoffverbindungen entstanden. Wahrscheinlicher ist eine Reaktion der primär gebildeten Radikale mit dem CO_2 : GÜNTHER und HOLZAPFEL 42 haben bei Röntgenbestrahlung von O_2 - und CO_2 -haltigem Wasser eine Abnahme des p_{H} -Wertes beobachtet, die dem CO_2 -Gehalt etwa proportional war. Sie führten diesen Effekt auf die Entstehung einer Perkohensäure zurück. GARRISON und ROLLEFSON 43 wiesen andererseits bei der Bestrahlung wäßriger Lösungen von CO_2 und FeSO_4 eine Bildung von Ameisensäure und etwas Formaldehyd nach. Unter der Annahme, daß bei unseren Versuchen Ameisensäure oder Monoperoxykohensäure – diese Möglichkeit wird unten noch näher diskutiert – entsteht, erhielten wir aus den Meßwerten in Abb. 13 eine Ausbeute von $G(\text{Säure}) = 0,2$ Molekülen/100 eV ± 20 Prozent.

Denkbarer Reaktionsmechanismus

Wir wollen nun noch einen möglichen Reaktionsmechanismus für die beobachtete irreversible Leitfähigkeitserhöhung angeben, wobei wir dessen hypothetischen Charakter ausdrücklich betonen:



Reaktion (27) muß nicht zu der in verschiedenen Arbeiten (z. B. l. c. 44) erwähnten Reaktion



in Widerspruch stehen, da die wenig beständige Monoperoxykohensäure leicht in H_2O_2 und CO_2 zerfällt.

Nehmen wir an, daß die Reaktion (26) ebenso wie (15) keine Aktivierungsenergie erfordert, so reagieren die primär gebildeten H-Radikale mit CO_2 und O_2 im Verhältnis der Konzentrationen dieser Substanzen, und wir erhalten wegen $[\text{O}_2] = 2,7 \cdot 10^{-4}$ Mol/l :

$$G(\text{H}_2\text{CO}_4) = G_{\text{H}} [\text{CO}_2] / [\text{O}_2] = 0,21 \text{ Moleküle/100 eV},$$

d. h. etwa den experimentellen Wert. Da für die Bildung jedes H_2CO_4 -Moleküls insgesamt 2 H-Radikale verbraucht werden – eines auf dem Umweg über $\cdot\text{O}_2^\ominus$ –, würde sich bei Gültigkeit des obigen Reaktionsmechanismus die effektive $\cdot\text{O}_2^\ominus$ -Ausbeute G (Tab. 2) um 0,42, d. h. auf etwa 4,7 Radikale/100 eV erniedrigen und wir kämen zu einer noch besseren Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert 4,3.

Die sich nach längerer Bestrahlung einstellende maximale Leitfähigkeitserhöhung von $2,9 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ entspricht einer Säurekonzentration von ca. 10^{-5} Mol,

40 A. O. ALLEN, Radiation Res. **1**, 85 [1954].

41 J. WRIGHT, J. K. LINACRE, W. R. MARSH u. T. H. BATES, Proc. Int. Conf. Geneva **7**, 560 [1955].

42 P. GÜNTHER u. L. HOLZAPFEL, Z. physik. Chem. **49**, 303 [1941].

43 W. M. GARRISON u. G. K. ROLLEFSON, Disc. Faraday Soc. **12**, 155 [1952].

44 I. DRAGANIC, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. **56**, 16 [1959].

Bezeichnung	Eigener experimenteller Wert	Literaturwert	Autoren
G_H Radik./100 eV)	—	2,80	ALLEN, SCHWARZ ³⁸
G_{OH} „	—	2,22	„ „
G_{HO_2} „	—	0,02	„ „
$G = G_H + G_{OH} + G_{HO_2}$	4,3	5,04	„ „
k_e (l · Mol ⁻¹ sec ⁻¹)	$1,45 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^6$	DAINTON, ROWBOTTON ²²
k_f (l · Mol ⁻¹ sec ⁻¹)	$0,7 \cdot 10^5$ *	—	—

Tab. 2. Vergleich der experimentell gewonnenen Koeffizienten der Dgl. (25) mit Werten aus der Literatur.

so daß sich etwa die Hälfte des gelösten CO₂ umgesetzt haben müßte. Auf eine nähere Deutung dieses Effektes müssen wir vorläufig noch verzichten.

Schlußbemerkung

Zum Abschluß soll noch einmal betont werden, daß die vorliegende Arbeit trotz einer anscheinend guten quantitativen Übereinstimmung zwischen den theoretischen Vorstellungen und den experimentellen Ergebnissen keine definitiven Aussagen über den Mechanismus der Radiolyse des Wassers machen will. Sie soll vielmehr zeigen, wie man mit Hilfe elektrischer Meßmethoden zur Untersuchung derartiger Probleme beitragen kann. Nur bei gleich-

zeitiger Anwendung anderer Untersuchungsmethoden wird es möglich sein, sichere Aussagen über die untersuchten strahlenchemischen Prozesse zu machen.

Herrn Prof. Dr. Dr. Dr. B. RAJEWSKY möchte ich an dieser Stelle für die Anregung und Förderung dieser Arbeit, welche ich als Dissertation angefertigt habe, meinen herzlichen Dank aussprechen. Weiterhin möchte ich Herrn Dr. K. HEUSS für seine Unterstützung beim Betrieb der Röntgenröhre, Herrn Dipl.-Phys. H. LIESEM für seine Mithilfe bei der chemischen Dosimetrie und den Herren Dr. A. REDHARDT, Dr. K. DOSE, Dr. G. PETER und Dipl.-Phys. A. P. LOTZ für anregende Diskussionen danken.

* Auf CO₂ bezogen. [CO₂] = $2 \cdot 10^{-5}$ Mol/l.

Die Ermittlung der visuellen Schwelle und Schaltmodelle für die Reizweiterleitung*

VON ERNST-GEORG KIND und GÜNTER SCHULZ

Aus dem Institut für Optik und Spektroskopie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

(Z. Naturforschg. 16 b, 217—223 [1961]; eingegangen am 15. August 1960)

VON BARNES und CZERNY¹ wurden 1932 die Grundlagen für eine statistische Methode entwickelt, die *visuelle Schwelle* des menschlichen Auges zu ermitteln, und zwar im absoluten Maß, ohne dabei jedoch Absolutmessungen der erforderlichen Lichtenergie zu benötigen. Seitdem ist das Problem von zahlreichen Autoren behandelt worden, jedoch ohne einheitliche Ergebnisse über die Größe der Schwelle. In der vorliegenden Arbeit soll nun die dabei zugrunde gelegte Methodik einer Analyse unterzogen werden. Insbesondere wird der Einfluß gewisser notwendiger Hypothesen auf die Schwellenermittlung untersucht. Diese Hypothesen, die sich in Form von Schaltmodellen darstellen lassen, beziehen sich auf die Struktur der Weiterleitung des empfangenen Lichtreizes nach der Absorption in der Netzhaut.

Die visuelle Schwelle

Unter der visuellen Schwelle wird hier die Mindestzahl von Lichtquanten verstanden, die in der Netzhaut wirksam absorbiert werden müssen, damit eine Lichtempfindung eintritt. — Zur Erreichung und zur Ermittlung dieser Mindestzahl wählt man

folgende Versuchsbedingungen: Die Lichtenergie wird dem Auge in Form von schwachen Lichtblitzen (Stäbchensehen) zugeführt. Deren Dauer beträgt

* Inhalt eines auf der Tagung der Deutschen Gesellschaft für angewandte Optik im Juni 1960 in Karlsruhe gehaltenen Vortrages.