

XIII, XV, XX und XXI erhalten werden konnten. Die Konstitution von XX bzw. XXI wurde auf folgendem Wege sichergestellt: XII gab durch Reduktion mit NaBH_4 in Wasser-*t*-Butanol das Epoxid XVI, das durch Acetylierung XVII lieferte. Behandlung von XVI oder XVII mit Trichloressigsäure und anschließende alkalische Verseifung und Remethylierung lieferte den Trihydroxyester XVIII, der nach partieller Acetylierung und Dehydrierung den KETOLESTER XXI gab. Durch eine analoge Reaktionsfolge wurde aus IX die Oxido-Verbindung XI hergestellt, die nach Öffnung mit Trichloressigsäure und alkalischer Verseifung II lieferte. Partielle Acetylierung zu III und Dehydrierung lieferten den isomeren KETOLESTER I.

Institut für organische Chemie der Universität Basel

14. Messung von Gammastrahlern mit chemischen Mitteln¹⁾

von P. Tschichold und H. Mohler

(25. VIII. 62)

Gammastrahlung verursacht Ionisationen, die durch physikalische (z. B. Ionisationskammer) oder chemische (z. B. Titration) Methoden gemessen werden. Unter den chemischen eignet sich besonders das von FRICKE²⁾ entwickelte Eisensulfat-Dosimeter, dessen Werte nur von der Röntgenzahl abhängig sind, jedoch für genaue Resultate relativ hoher Dosiswerte (1000 r und mehr) bedarf. Das FRICKE-Dosimeter gestattet bei bekannter spektraler Zusammensetzung (die Röntgenzahl hängt von der Anzahl und der Wellenlänge der Quanten ab) eines Strahlers, dessen Quellenstärke zu messen, oder umgekehrt bei bekannter Quellenstärke die mittlere Strahlenqualität zu bestimmen. Beide Messungen beruhen auf der Voraussetzung eines konstanten *G*-Wertes (= Zahl veränderter Molekeln pro 100 eV absorbierter Energie). Im Gegensatz zum FRICKE-Dosimeter ist bei den meisten physikalischen Dosimetern das Messergebnis nicht nur von der Röntgenzahl, sondern auch von der Wellenlänge der Strahlung abhängig. Im folgenden sollen sowohl der chemische wie der physikalische Weg zur Bestimmung der von der Strahlenqualität abhängigen Dosiskonstanten (= Einheitsstrahlerleistung im Einheitsabstand) besprochen werden.

Mit Hilfe eines physikalisch genau kalibrierten ⁶⁰Co-Präparates, d. h. mit bekannter Quellenstärke und Dosiskonstante, wird der *G*-Wert des FRICKE-Dosimeters auf strahlenchemischem Weg gemessen. Dieser Wert wurde noch mit einer ¹⁹²Ir-Quelle bestimmt, deren Stärke physikalisch gemessen und deren Dosiskonstante aus den Strahlendaten berechnet worden war. Die Gleichheit der erhaltenen *G*-Werte bestätigte die theoretisch errechnete Dosiskonstante erstmals auf einem chemisch-experimentellen Weg.

Physikalische Dosimetrie. – *Dosiskonstante.* Für unsere Zwecke wurde das Zerfallsschema von Iridium 192 vorausgesetzt³⁾. Im Mittel entstehen pro Kernzerfall 2,268 Photonen.

¹⁾ Aus der Dissertation von P. TSCHICHOLD, Universität Basel, 1961.

²⁾ H. FRICKE, *Philos. Mag.* 7, 129 (1929).

³⁾ L. L. BAGGERLY, P. MARMIER, F. BOEHM & J. W. M. DU MONT, *Physic. Rev.* 100, 1364 (1955).

Die Berechnung der Dosiskonstanten K verlangt noch die Kenntnis anderer Grössen⁴⁾:

$$K = \frac{3,7 \cdot 10^7 \cdot 3600 \cdot \sum p \cdot E \cdot \mu}{4 \pi \cdot 2,082 \cdot 10^9 \cdot 3,4 \cdot 10^{-5}} \text{ (r/mch)}, \quad (1)$$

wobei

$3,7 \cdot 10^7$ = Zahl der Zerfallsvorgänge pro Millicurie

3600 = s pro Stunde

$2,082 \cdot 10^9$ = Anzahl der Ionenpaare pro ESE

$3,4 \cdot 10^{-5}$ = Energieverbrauch pro Ionenpaar (in MeV)

4π = Oberfläche der Einheitskugel

p = Anzahl der Photonen der Energie E pro Zerfall

E = Strahlungsenergie (in MeV) eines einzelnen der Photonen, die p mal pro Kernzerfall auftreten

μ = Schwächungskoeffizient der Strahlung der Energie E in Luft

Die Schwächungskoeffizienten in Luft sind im hier interessierenden Bereich nur unvollständig bekannt⁵⁾; man rechnet sie aus den genau bekannten Schwächungskoeffizienten von Wasser um, wodurch die Formel (1) vereinfacht werden kann zu:

$$K = 174,9 \sum p \cdot E \cdot \mu_w \text{ (r/mch)} \quad (2)$$

μ_w = Schwächungskoeffizient für die Energie E in Wasser

Beim Iridium 192 wurde so die Dosiskonstante zu 4,997 r/mch errechnet.

Physikalische Ausmessung von zwei Quellen. Die beiden nicht geeichten Quellen, ^{192}Ir und ^{60}Co , wurden mit einer SIEMENS-Freiluft-Ionisationskammer ausgemessen, die mit zwei geeichten Radium-Standardpräparaten kalibriert worden war. Die Dosiskonstante von Radium (im Gleichgewicht mit seinen Folgeprodukten, mit 0,5 mm Platinfilter) wurde nach Messungen von ATTIX & RITZ zu 8,26 angenommen⁶⁾, diejenige von Kobalt zu 14,01. Für die Dosiskonstante von Kobalt findet man auch andere Werte; diese lassen sich fast immer auf andere, meist ältere Radium-Bezugswerte zurückführen.

Aus Ionisationsmessungen kann die Quellenstärke M des auszumessenden Strahlers nach folgender Formel berechnet werden:

$$M = M_0 (K_0 \cdot I_1) / (K_1 \cdot I_0), \quad (3)$$

wobei

M_0 = Quellenstärke des Bezugsstrahlers

K_0 = Dosiskonstante des Bezugsstrahlers

K_1 = Dosiskonstante der auszumessenden Quelle

I_0 = Mittelwert des Produktes aus Dosisleistung mal Quadrat des Abstandes des Bezugsstrahlers

I_1 = Mittelwert des Produktes aus Dosisleistung mal Quadrat des Abstandes der auszumessenden Quelle

bedeuten.

In den vorliegenden Beispielen treten folgende Werte auf:

$$M(^{192}\text{Ir}) = \frac{80 \cdot 8,26 \cdot 33,98}{4,997 \cdot 4,857} = 925,2 \text{ mc,}$$

$$M(^{60}\text{Co}) = \frac{60 \cdot 8,26 \cdot 17,44}{14,01 \cdot 2,37} = 260,3 \text{ mc.}$$

⁴⁾ L. D. MARINELLI, E. H. QUIMBY & G. HINE, Amer. J. Röntgenol. 59, 260 (1948).

⁵⁾ J. A. VICTOREEN, J. appl. Physics 14, 95 (1943).

⁶⁾ F. H. ATTIX & V. H. RITZ, J. Res. nat. Bur. Standards 59, Publik. Nr. 2801 (1957).

Diese Angaben stellen die Quellenstärken im Zeitpunkt der physikalischen Messungen dar. Beim Iridium begann die chemische Messung 79 Tage früher, beim Kobalt 119 Tage. Um die Quellenstärke bei Beginn der chemischen Bestrahlungen zu erhalten, sind die oben erhaltenen Resultate noch mit dem Faktor $2^{t/t_0}$ (t = Zeit zwischen Beginn der chemischen und physikalischen Messungen; t_0 = Halbwertszeit des betreffenden Isotops) zu multiplizieren. Die Halbwertszeiten betragen 74,7 Tage für Iridium 192 und 1916 Tage für Kobalt 60. Die 925,2 mc des Iridiums müssen demnach mit einem Faktor von 2,081 und die 260,3 mc des Kobalts mit einem solchen von 1,044 multipliziert werden. Die Quellenstärke bei Beginn der chemischen Messungen betrug also 1925,6 bzw. 271,76 mc.

Chemische Dosimetrie. – *Bestimmung der Dosiskonstanten von Iridium 192.* Dieser Messung lagen FRICKE-Dosimeter und Kugelversuche nach MINDER⁷⁾ zugrunde.

In der Anordnung von MINDER befindet sich die radioaktive Quelle in der Mitte eines kugelförmigen Gefäßes. Zur notwendigen Sauerstoffsättigung wird Sauerstoff durchgeperlt (Fig. 1). Die technischen Quellen sind mit einem Halter versehene Zylinder von etwa 8 mm Länge und Durchmesser. Da die äussere aus Metall bestehende Umhüllung gegen Schwefelsäure unbeständig ist, wurden die Quellen in ein zylindrisches, unten kugelförmig abgeschlossenes Plexiglasrohr gebracht, das am oberen, offenen Ende mit einem an einer Schnur befestigten Plexiglaszapfen verschlossen war. Zur Verbesserung der Abdichtung wurde das Rohr am Zapfenloch mit Paraffin vergossen, und auch die Schnur wurde paraffiniert.

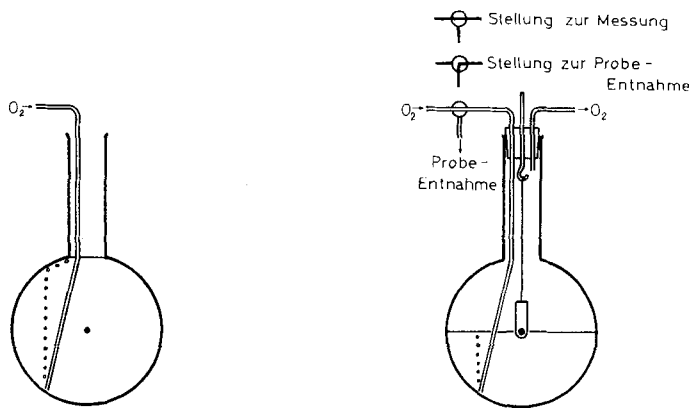


Fig. 1. Kugelversuch

- a) MINDER'scher Kugelversuch. Quelle in der Mitte einer Hohlkugel, die mit der Messlösung gefüllt ist.
- b) Eigene Modifikation für Quellen in nicht-kugelsymmetrischen Kapseln. Zur Probe-Entnahme wird der Sauerstoffstrom umgekehrt.

Der Gang der strahlenchemischen Reaktion wurde durch Entnahme von Proben von je 6 ml verfolgt, die durch Umkehren des Sauerstoffstroms aus dem Kolben gepresst wurden. Diese Anordnung diente für die Kobalt- und für die Iridium-Quelle.

Die Eisen(II)-sulfat-Konzentration war bei Versuchsbeginn 2,78 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{l}$, die Schwefelsäurelösung wie üblich 0,8N. Je 5 ml wurde mit 0,01N KMnO_4 -Lösung ohne Indikator titriert. Die Versuche wurden abgebrochen, wenn alles Eisen(II)-sulfat zu Eisen(III)-sulfat oxydiert worden war, wozu beim ^{60}Co 119, beim ^{192}Ir 79 Tage notwendig waren.

⁷⁾ W. MINDER, *Helv. physica Acta* 26, 407 (1953).

Mit Hilfe dieses in einem kugelförmigen System verwirklichten chemischen Umsatzes kann die Strahlendosis wie folgt berechnet werden:

Berechnung der Strahlendosis. Die auf ein kugelförmiges Mess-System wirkende Strahlenmenge wurde nach der von MINDER & SCHINDLER⁸⁾ angegebenen Formel berechnet, wobei die Dosis für jede einzelne Energie bestimmt und anschliessend summiert werden muss:

$$D_{(r/h)} = \frac{3 K M}{R^2} \cdot \frac{1 - e^{-\mu R d}}{\mu R d}, \quad (5)$$

wobei

R = Kugelradius in cm

M = Quellenstärke in Millicurie bei Versuchsbeginn

K = Dosiskonstante (Röntgen pro Millicurie-Stunde in 1 cm Abstand)

μ = Schwächungskoeffizient in Wasser

e = Basis der natürlichen Logarithmen

d = Dichte der bestrahlten Lösung

bedeuten.

Der so erhaltene Wert gibt die mittlere Dosisleistung auf das ganze Gefäss wieder. Um die (Gewichts-)Dosis GD , welche das Mess-System während der Versuchsdauer erhalten hat, zu bekommen, muss man die Dosisleistungsangabe noch mit dem Gewicht des Mess-Systems (d. h. der bestrahlten Kugel) und dem Integral der Bestrahlungszeit multiplizieren:

$$GD \text{ (Grammröntgen)} = \frac{3 K M}{R^2} \cdot \frac{1 - e^{-\mu R d}}{\mu R d} \cdot \frac{4 \pi R^3 d}{3} \cdot \frac{1 - e^{-\lambda T}}{\lambda} \quad (6)$$

λ = Halbwertskonstante = 0,69315/Halbwertszeit

T = Bestrahlungsdauer

Im dritten Bruch steht das Gewicht des bestrahlten Kugelinhaltes, im letzten das Zeitintegral. Diese Formel lässt sich kürzen:

$$GD \text{ (Grammröntgen)} = 4 \pi K M \cdot \frac{1 - e^{-\mu R d}}{\mu} \cdot \frac{1 - e^{-\lambda T}}{\lambda}. \quad (7)$$

Die Rechnung ist für jeden einzelnen Strahl einzeln, und zwar sowohl für den Radius des Messgefässes wie auch für denjenigen der Plexiglasschutzkammer durchzuführen. Die konstanten Faktoren $(4 \pi K M (1 - e^{-\lambda T})/\lambda)$ wurden ausgeklammert. Die Formel gilt entsprechend der Ableitung nur für kugelförmige Quellen und Messgefässe. Zu der hier beschriebenen Messanordnung wurden aber Halbkugeln verwendet, weshalb die Bestrahlungsdosis (in Grammröntgen) zu halbieren ist. Demnach gilt für diese halbkugelige Anordnung:

$$GD = 2 \pi K M \frac{1 - e^{-\lambda T}}{\lambda} \left(\frac{1 - e^{-\mu R_1 d_1}}{\mu} + \frac{1 - e^{-\mu R_2 d_2}}{\mu} \right), \quad (8)$$

wobei

d_1 = Dichte der Eisen(II)-sulfatlösung

d_2 = Dichte des Materials der Plexiglasschutzkammer

R_1 = Radius des Messgefässes

R_2 = Radius der Plexiglasschutzkammer

bedeuten.

Im vorliegenden Fall weichen die mittleren Kernladungszahlen des Mess-Systems (Eisen(II)-sulfat-Lösung) und der Schutzkammer (Plexiglas) kaum voneinander ab,

⁸⁾ W. MINDER & H. SCHINDLER, Strahlentherapie 86, 602 (1952).

weshalb deren Einfluss auf den Masseschwächungskoeffizienten vernachlässigt werden darf. Die Unterschiede in der Dichte sind jedoch zu berücksichtigen.

Mit Gleichung (8) sind alle einzelnen Faktoren zur Berechnung der Gewichts-Dosis bekannt, mit Ausnahme des Zeitfaktors $(1 - e^{-\lambda T})/\lambda$. Zu dessen Berechnung wurden Halbwertszeit und Bestrahlungszeit in Tagen eingesetzt (Kobalt 60: Halbwertszeit 1916 d, Bestrahlungszeit 119 d; Iridium 192: Halbwertszeit 74,7 d, Bestrahlungszeit 59 d). Die Rechnung ergibt eine effektive Bestrahlungszeit von 46,18 Tagen für Iridium 192 und von 116,47 Tagen für Kobalt 60. Sie gibt an, wie lange bestrahlt werden müsste, wenn die Quellenstärke im Laufe des Versuchs nicht abnehmen würde. Die effektive Bestrahlungszeit ist kleiner als die wirkliche Bestrahlungszeit, wobei beim Kobalt der Unterschied wegen der längeren Halbwertszeit wesentlich kleiner ist als beim Iridium (dessen Halbwertszeit ungefähr gleich der Bestrahlungszeit ist).

Die Gewichts-dosis für Kobalt war demnach (für die ganze Kugel):

$$GD = 4 \pi \cdot 24 \cdot 14,01 \cdot 271,76 \cdot 5,0081 \cdot 116,47 = 669,8 \cdot 10^6 \text{ Grammröntgen,}$$

und für Iridium 192:

$$GD = 4 \pi \cdot 24 \cdot 4,997 \cdot 1925,6 \cdot 4,9939 \cdot 46,177 = 669,2 \cdot 10^6 \text{ Grammröntgen.}$$

G-Wert. Er kann wie folgt berechnet werden:

$$G\text{-Wert} = \frac{1,0996 \cdot 10^{12} \text{ val}}{d \cdot r} \quad (9)$$

Die Dichte d der Messlösung ist 1,0239, und umgesetzt wurde eine Lösung, die 2,780 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ pro Liter enthielt (= 0,01M). Die Titrierwerte sind in Fig. 2 dargestellt⁹⁾.

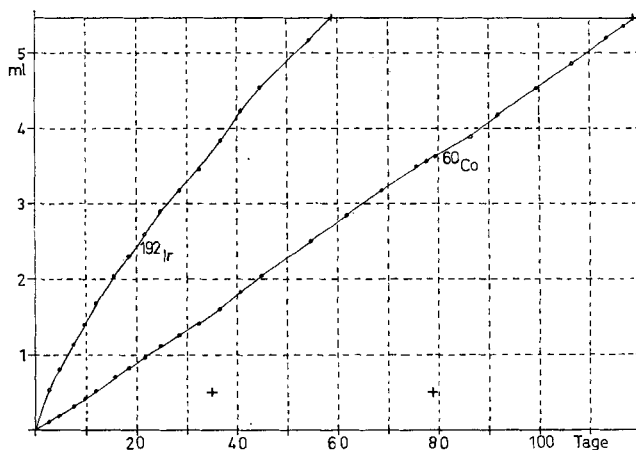


Fig. 2. Titrierwerte der Kugelversuche
+ = Quelle nachgestellt

⁹⁾ Sie liegen nicht auf einer Geraden, sondern auf einer Exponential-Kurve, weil die Strahlerstärke im Verlauf des Versuchs abnimmt. Dem Messgefäß wurde Probelösung entnommen und dadurch der Flüssigkeitsspiegel gesenkt, deshalb sind kleine Differenzen von der idealen Kurve zu erwarten.

Bei dem FRICKE-Dosimeter wird das zweiwertige in das dreiwertige Eisen-Ion unter Überschreitung einer Valenzstufe verwandelt. Der G -Wert beträgt demnach für Kobalt 60:

$$G\text{-Wert } ({}^{60}\text{Co}) = \frac{1,0996 \cdot 10^{12} \cdot 0,01}{1,0239 \cdot 699,8 \cdot 10^6} = 16,03,$$

und für Iridium 192:

$$G\text{-Wert } ({}^{192}\text{Ir}) = \frac{1,0996 \cdot 10^{12} \cdot 0,01}{1,0239 \cdot 699,2 \cdot 10^6} = 16,05.$$

Diese beiden G -Werte stimmen innerhalb der Messgenauigkeit überein.

Der erste G -Wert fusst auf der gesicherten Dosiskonstanten des ${}^{60}\text{Co}$; mit dem zweiten konnte die physikalisch zu $4,997 \pm 0,002$ ermittelte Dosiskonstante des ${}^{192}\text{Ir}$ chemisch bestätigt werden.

Die Versuche wurden im Radium-Institut der Universität Bern durchgeführt. Herrn Prof. Dr. W. MINDER danken wir für seine überaus wertvolle Unterstützung der Arbeit sowohl in praktischer wie theoretischer Hinsicht. Die beiden Strahler wurden in verdankenswerter Weise von der Firma Buss AG., Basel, zur Verfügung gestellt.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Dosiskonstante von Iridium 192 wurde aus physikalischen Messungen zu 4,997 Röntgen pro Millicuriestunde berechnet. Dieser Wert konnte erstmals auf einem unabhängigen, strahlenchemischen Weg bestätigt werden, wozu die konzentrische Anordnung nach MINDER (Quelle in der Mitte eines kugelförmigen Mess-Systems) verwendet wurde.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

15. Monochromator zum selektiven Nachweis von UV.-absorbierenden Stoffen in Papierchromatogrammen durch direkte Photokopie

von W. Arnold, R. Bühner, J. v. Euw, E. Lüscher, O. Schindler, K. Stich,
P. Zoller und T. Reichstein

(22. XI. 62)

Stoffe, die im UV. stark absorbieren, lassen sich in Papierchromatogrammen durch direkte Photokopie im UV.-Licht nachweisen. Die absorbierenden Stoffe machen sich auf dem Kopierpapier durch weisse Flecke auf schwarzem Grund bemerkbar¹⁾. Die Methode ist besonders vorteilhaft für Stoffe, die sonst wenig deutliche Farbreaktionen geben, sowie zur Unterscheidung von nicht absorbierenden Begleitern. Sie hat den weiteren Vorteil, dass die Stoffe in der Regel nicht wesentlich geschädigt werden, so dass dieselben Papierchromatogramme für weitere Reaktion

¹⁾ Anwendung bei Purinderivaten: R. MARKHAM & J. D. SMITH, *Nature* 163, 250 (1949); *Biochem. J.* 45, 294 (1949); 49, 401 (1951); J. P. GOELLER & S. SHERRY, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.* 74, 381 (1950). Bei Steroiden mit starker Absorption bei 240 m μ : z. B. W. J. HAINES & N. A. DRAKE, *Fed. Proc.* 9, 180 (1950); S. A. SIMPSON und Mitarb., *Helv.* 37, 1163 (1954).

oder für die Isolierung benützt werden können. In den meisten Fällen wurde als Lichtquelle direkt eine passende UV.-Lampe verwendet.