Auge keinen farbigen Eindruck vermitteln, wird bedingt durch ihre geringe Größe, weiter aber durch die Schwierigkeit, etwas ausgedehntere Federstücke mit ähnlicher Intensität wie im Ultropak zu beleuchten, und schließlich durch die Unmöglichkeit, das reflektierte Licht, das von so kleinen Stellen ausgeht, in ähnlichem Umfange zu erfassen wie mit einem Mikroskopobjektiv hoher Apertur.

Es ist gewiß überraschend, daß die Natur nicht nur das Absorptionsvermögen des Melanins ausnützt, nämlich in den zahllosen Fällen gelber, rötlicher, bräunlicher bis schwarzer Pigmentfarbe, sondern daß sie auch sein *hohes Reflexionsvermögen* durch Herstellung dünner Blättchen zu verwerten versteht. Ein Melaningranulum erscheint nämlich selbst in Horn ($n \cong 1{,}55$, s. unten) unter starkem Objektiv, bei enger Blende und hoher Einstellung *farblos-hell*. Solches Verhalten bezeugt die ungemein hohe Brechzahl, die Voraussetzung für starke Reflexion ist. Es dürfte nicht ausgeschlossen sein, daß der Wert $n = 1{,}7$—$1{,}8$, den Elsässer an ganzen Federn nach dem Brewsterschen Gesetz ermittelte, auf das *Melanin* zu beziehen ist. Jedenfalls hat das *Horn* an Schillerradien nicht die hohe Brechzahl, die Elsässer ihm zuschreiben möchte; seine Lichtbrechung liegt vielmehr, ähnlich wie bei Haaren (an denen J. Schmid und W. J. Schmidt Messungen vornahmen), nur wenig über der des Canadabalsams ($n = 1{,}54$). Dessen kann man sich leicht in folgender Art vergewissern: Ein auf der Kante stehender Schillerradius zeigt noch bei ziemlich enger Blende die melaninfreie Grenze zweier Zellen wie leer; zwischen gekreuzten Nicols aber tritt das hier vorhandene Horn durch seine Doppelbrechung hervor.

Ohne Zweifel modifiziert das starke Absorptionsvermögen des Melanins die von ihm erzeugten Dünnblattfarben. Denn sowohl das an der Oberfläche als auch besonders das von der Innenfläche des Melaninblättchens reflektierte Licht, das mit jenem beim Entstehen der Farbe dünner Blättchen zusammenwirkt, erfährt durch das stark absorbierende Material eine Änderung seiner spektralen Zusammensetzung, wozu noch die Besonderheiten der Reflexion an stark absorbierenden *doppelbrechenden* Medien kommen. Die nicht geringen Meinungsverschiedenheiten, welche gerade bei einer vorwiegend physikalischen Beurteilung der Farben schillernder Vögel hervortraten, mögen ihren Grund darin haben, daß die *komplexe* Natur der erzeugten Farben nicht immer die genügende Beachtung fand. Ähnlich liegen die Dinge übrigens auch bei den Metallfarben der Käfer, die ebenfalls durch Dünnblattstruktur stark absorbierender Medien entstehen. Die Überlagerung der Phänomene der Interferenz dünner Blättchen mit den Reflexionserscheinungen an stark absorbierenden Medien dürfte für das Zustandekommen des eigentümlich *metallischen* Charakters des Schillerns von Vögeln und Käfern verantwortlich sein.

Hier handelte es sich darum, das *Prinzip* der Schillerentstehung bei Federn bekanntzugeben. Eine auch in die mikromorphologischen Einzelheiten gehende Darstellung soll an anderer Stelle erfolgen, wenn möglich mit farbiger Reproduktion der prachtvollen Erscheinungen, die sich im Ultropak und Dunkelfeld darbieten.

NOTIZEN

Über den wirksamen Querschnitt von Protonen und α-Strahlen gegenüber dem strahlenempfindlichen Volumen bei strahlenbiologischen Elementarreaktionen

Von Kurt Sommermeyer

Radiologisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. **3b**, 57—59 [1948]; eingeg. am 26. Jan. 1948)

Vor bereits längerer Zeit wurde darauf aufmerksam gemacht[1], daß der Abfall der Mutationsrate bei Anwendung rascher Neutronen, wie er bei Lethalmutationen von *Drosophila* nach Zimmer und Timoféeff-Ressovsky festgestellt wird, als Sättigungseffekt nicht gedeutet werden kann, wenn man den gesamten Querschnitt der von den Rückstoßprotonen herrührenden Ionisierungssäule als wirksam und seinen Radius, entsprechend Wilson-Aufnahmen oder der Jaffeeschen Theorie, zu etwa 10^{-6} cm annimmt. Die Alternative, entweder die Deutung als Sättigungseffekt fallen zu lassen oder den biologisch wirksamen Querschnitt der Protonenbahn wesentlich kleiner (Radius etwa $< 2 \cdot 10^{-7}$ cm) vorauszusetzen, ist durch die weitere Entwicklung zugunsten der letzteren Möglichkeit eindeutig entschieden worden. Wie nämlich Lea[2] gezeigt hat, lassen

[1] K. Sommermeyer, Naturwiss. **31**, 172 [1943].

[2] D. L. Lea, Actions of Radiations in Living Cells. Cambridge 1946.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

sich die Sättigungseffekte ganz allgemein (*Bacterium coli, Viren, Phagen*) in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnen, wenn man den biologisch wirksamen Querschnitt der Protonen und α-Strahlen gegenüber dem Querschnitt der strahlenempfindlichen Volumina vernachlässigt [3].

Zur Deutung des gesamten Sachverhaltes geht Lea davon aus, daß die Ionisierungssäule einen Mantel aus negativen Ionen besitzt, dessen Radius durch den Diffusionsweg der Elektronen bis zu ihrer Anlagerung gegeben ist; er nimmt an, daß strahlenbiologisch nur die viel kürzere Entfernung von Bedeutung ist, welche die Sekundärelektronen bis zu ihrer Abbremsung zurücklegen. Nach Lea trägt also die Bildung der negativen Ionen nicht zur biologischen Reaktion bei.

Die Leasche Deutung hat offenbar die Tatsache zur Grundlage, daß das bei einer primären Ionisation gebildete Elektron im Mittel genügend Energie besitzt, um weitere Ionisierungen und Anregungen hervorzurufen; sie faßt letztlich die biologische Reaktion als Folge einer kumulativen Wirkung mehrerer Ionisationen und Anregungen auf (entsprechend der von Jordan bereits 1938 gemachten Annahme). Wenn auch nicht zu bezweifeln ist, daß bei Anwendung von Strahlen mit großen Ionisationsabständen die primären Ionisationen als Treffer* anzusehen sind, so scheint uns doch im Gegensatz zu Leas Annahme aus den Wirkungswahrscheinlichkeiten, wie sie Lea dargestellt hat, hervorzugehen, daß die primären Ionisationen auch dann wirksam sind, wenn die ausgelösten Sekundärelektronen nur ganz geringe kinetische Energien besitzen. Die Wirkungswahrscheinlichkeit pro primärer Ionisation liegt nämlich z. Tl. bei den Viren und Phagen (und wahrscheinlich auch bei den Letalmutationen von *Drosophila* [4]) dicht unter dem Wert 1. Da die Geschwindigkeitsverteilung der Sekundärelektronen sehr viele langsame Elektronen umfaßt [5] (etwa 50 % haben eine Energie $< 2{,}5$ Volt), müssen, wenn die Wirkungswahrscheinlichkeiten dicht unter 1 liegen, auch die primären Ionisationen mit ganz geringen kinetischen Energien die biologische Reaktion auslösen [6].

Unter diesen Umständen führt die Annahme, daß die Bildung der negativen Ionen unwirksam ist, zu der Folgerung, daß bereits die Wegnahme eines Elektrons aus den strahlenempfindlichen Volumen die biologische Reaktion hervorruft [7]. Da weiterhin diese Folgerung sich auf die Wegnahme jedes beliebigen Elektrons beziehen muß, so erscheinen recht spezielle Annahmen notwendig, um verständlich zu machen, daß die Anlagerung der Elektronen ganz allgemein unwirksam sein soll. Insbesondere wird durch Leas Annahme, nachdem neuerdings die nicht materielle Energieleitung (wie in Scheibes Polymerisaten oder Farbstofflösungen) an Bedeutung für die hier diskutierten Vorgänge wesentlich verloren hat [8], auch die elektronische Energieleitung (wie in Kristallphosphoren) ausgeschlossen, da ja nach Lea die bei der Anlagerung zur Verfügung stehende Elektronenaffinität ohne Bedeutung für die biologische Reaktion sein soll.

Es erscheint daher gerechtfertigt, eine weitere Möglichkeit für die Deutung der gefundenen geringen wirksamen Querschnitte in Erwägung zu ziehen. Man bleibt durchaus im Rahmen der gewohnten Vorstellungen über die Reaktionsmöglichkeiten [9], wenn man zuläßt, daß die Anlagerung eines Elektrons gleichfalls biologisch wirksam sein kann, jedoch die Anlagerungswahrscheinlichkeit größer ist als in Gasen. Wie eine einfache Abschätzung zeigt, ist es sicher ausreichend, wenn die Anlagerungswahrscheinlichkeiten etwa um den Faktor 50 größer sind als in Wasserdampf oder Sauerstoff, also etwa 10^{-3} pro Stoß betragen.

Zur Begründung für die Möglichkeit solcher erhöhten Anlagerungswahrscheinlichkeiten kann man davon ausgehen, daß bei den niedrigatomigen Molekülen (2- oder 3-atomigen) unter geeigneten energetischen Bedingungen die Anlagerungsenergie zur Dissoziation des Moleküls verwendet wird, die Anlagerung des Elektrons mithin strahlungslos erfolgt [10]. Da die im strahlenempfindlichen Volumen befindlichen Substanzen hochmolekular sind, sind die Reaktionsmöglichkeiten erheblich zahlreicher als bei den 2- oder 3-atomigen Molekülen, und es ist durchaus möglich, daß die strahlungslose Anlagerung entsprechend eine sehr große Wahrscheinlichkeit besitzt.

* Der mittlere wirksame Durchmesser der Ionisationsgruppen muß im Falle der Röntgen- und γ-Strahlen bzw. der entsprechenden Elektronen den gleichen geringen Wert wie der wirksame Durchmesser der Ionisierungssäule im Falle der Protonen oder α-Strahlen besitzen, da die Geschwindigkeitsverteilung der Sekundär-Elektronen nur wenig von Geschwindigkeit und Masse des primären Teilchens abhängt.

[3] Jedoch ist Berücksichtigung der δ-Strahlen notwendig.

[4] Wie von Zimmer u. Timoféeff-Ressovsky von jeher hervorgehoben.

[5] N. Ishino, Philos. Mag. J. Sci. **32**, 202 [1916].

[6] Diese Schlußfolgerung bleibt auch im wesentlichen bei Verfeinerung der Betrachtung erhalten. K. Sommermeyer, Strahlentherapie **77**, 63 [1948].

[7] Anregungen sind als biologisch wirksame Einzelprozesse weitgehend auszuschalten, wie die ganz geringen Wirkungswahrscheinlichkeiten absorbierter UV-Quanten zeigen. Vgl. hierzu Lea [2], ferner eine weitere Begründung bei K. Sommermeyer [6].

[8] Vgl. hierzu den in der vorhergehenden Fußnote berührten Tatbestand.

[9] Insbesondere glauben wir nicht, daß aus den bekannten strahlenbiologischen Tatsachen auf den Endzustand der Reaktion geschlossen werden kann. Es erscheint möglich, hierbei sowohl eine Änderung in einer bestimmten Atomgruppe (Zimmer u. Timoféeff-Ressovsky) als auch Umklappvorgänge in einem größeren Bezirk (Dehlinger) als wesentlich anzusehen.

[10] Bekanntes Beispiel: Anlagerung an das J_2-Molekül. Im Falle des O_2 und H_2O findet der Prozeß mit langsamen Elektronen nicht statt, weil die Dissoziationsarbeiten größer sind als die Elektronenaffinitäten von O bzw. OH.

Außerdem erscheint es denkbar, daß die starke Kopplung zwischen den verschiedenen Atomgruppen eine Erhöhung der Wahrscheinlichkeit für strahlungslose Anlagerung bewirkt. Es ist nämlich bekannt[11], daß langsame Elektronen mit großer Wahrscheinlichkeit einzelne Schwingungsquanten anregen. Gelangt daher ein genügend langsames Elektron in das Kraftfeld einer Atomgruppe mit Elektronenaffinität, so kann die Anregung der Schwingung zur Anlagerung des Elektrons führen, indem nämlich seine kinetische Energie in Schwingungsenergie übergeführt wird. Bei niedrigatomigen Molekülen und im Gaszustand wird wahrscheinlich meist der Prozeß nach Ablauf der Schwingungsperiode rückläufig und das Elektron wieder abdissoziieren, während bei großen Molekülen und in kondensierter Phase die Schwingungsenergie sofort an ferne Atomgruppen weitergegeben und somit die Rückläufigkeit des Prozesses unterbunden werden kann.

Wir sind bei unseren Ausführungen zunächst davon ausgegangen, daß das strahlenempfindliche Volumen in organischer Substanz eingebettet ist, wie dies bei den im Chromosomenfaden befindlichen Genen der Fall ist. Auch in kondensiertem Wasser erscheint eine Erhöhung der Anlagerungswahrscheinlichkeit aus dem zuletzt angeführten Grund durchaus möglich zu sein. Jedoch liegen, soweit uns bekannt, Untersuchungen von wässerigen Lösungen mit Viren oder Phagen hinreichender Kleinheit nicht vor und der Schluß auf einen anomalen niedrigen Wert des wirksamen Durchmessers der Ionisierungssäule erscheint hier noch nicht unbedingt möglich.

[11] Vgl. H. Sponer, Molekülspektren, 1936.

Phototrop-isomere Diradikale als reagierende Zwischenstoffe photochemischer Reaktionen

Von Günther O. Schenck*

(Z. Naturforschg. **3b**, 59—60 [1948]; eingeg. am 30. März 1948)

Bei der durch fluoreszierende Farbstoffe wie Eosin photosensibilisierten Reaktion zwischen molekularem Sauerstoff und geeigneten Akzeptoren A beruht die Wirkung des Sensibilisators S auf die Reaktionsteilnehmer auf dem durch ein absorbiertes Lichtquant bewirkten Übergang von S_{norm} in ein *phototrop-isomeres* (paramagnetisches) *Diradikal* S^{rad}, das O_2 lose anlagert und auf A unter Rückkehr in S_{norm} und damit verbundener Energieabgabe überträgt[1].

Wie nach diesem Ergebnis zu erwarten war, spielen auch bei vielen anderen photochemischen Reaktionen ähnlich entstandene Diradikale eine wesentliche Rolle. Da eine besondere Bereitschaft zur Dunkelreaktion mit O_2 für Radikale charakteristisch ist, wird man in allen Fällen photochemischer Reaktionen, die durch O_2 gestört werden oder mit O_2 erfolgen, prüfen müssen, ob nicht die beobachteten Erscheinungen auf durch die absorbierten Lichtquanten erzeugte Radikale bzw. phototrop-isomere Diradikale zurückzuführen sind. In diese Richtung weisen z. B. die photochemischen Reaktionen des Benzaldehyds und von Furanen in Abwesenheit und in Gegenwart von O_2, die bekannten photochemischen Umwandlungen von Verbindungen mit Carbonylgruppen wie Benzophenon, Aceton, Phenanthrenchinon usw., sowie von vielen anderen Substanzen mit C=, N=, O=, S= -Doppelbindungen.

$$\begin{array}{lll} \rightarrow S_{norm} + h\nu & \longrightarrow & S^{rad} \\ S^{rad} + O_2 & \longrightarrow & S^{rad}..O_2 \\ S^{rad}..O_2 + A & \longrightarrow & AO_2 + S_{norm} \end{array}$$

Ein Vergleich der sensibilisierten und unsensibilisierten Autoxydation des Benzaldehyds ergab, daß der im Normalzustand zur Dunkelreaktion mit O_2 nicht befähigte Benzaldehyd durch Vermittlung eines radikalischen Überträgers ein Additionsprodukt Benzaldehyd-O_2 bildet, aus dem in seinen weiteren, mit einem zweiten Molekül Benzaldehyd (evtl. z. Tl. über Benzopersäure) zu 2 Molekülen Benzoesäure führenden Reaktionen *kein* zur Fortführung der Autoxydationskette befähigtes Glied entsteht. Kehrt der Überträger nach Abgabe von O_2 an Benzaldehyd in den ursprünglichen Radikalzustand zurück, so findet erneute Sauerstoffübertragung statt, d. h. es liegt eine Kettenreaktion vor. Während das aus Eosin durch 1 Lichtquant entstehende phototrop-isomere Diradikal jeweils nur zu einer einmaligen O_2-Übertragung (Quantenausbeute der O_2-Aufnahme $\leqq 1$) befähigt ist, geht Benzaldehyd in Abwesenheit des Sensibilisators durch Absorption eines Lichtquants in ein wesentlich stabileres Radikal (Diradikal) über, das ähnlich wie Triphenylmethyl[2] zu einer so lange wiederholten Übertragung von O_2 imstande ist, bis es in einer Abfangreaktion irreversibel verändert wird. So ergibt sich für die durch Licht gestartete Autoxydation des Benzaldehyds folgender wahrscheinlicher Chemismus, der nach dem photochemischen Primärakt der von Wittig aus Vorstellungen von Moureu und Dufraisse entwickelten Moladduktttheorie[3] weitgehend entspricht.

$$\begin{array}{lll} C_6H_5CHO_{norm} + h\nu & \longrightarrow & C_6H_5CHO^{rad} \\ \rightarrow C_6H_5CHO^{rad} + O_2 & \longrightarrow & C_6H_5CHO^{rad}..O_2 \\ C_6H_5CHO^{rad}..O_2 + C_6H_5CHO_{norm} & \longrightarrow & C_6H_5CHO_{norm}O_2 + C_6H_5CHO^{rad} \\ C_6H_5CHO_{norm}O_2 + C_6H_5CHO_{norm} & \longrightarrow & 2\,C_6H_5CO_2H \end{array}$$

* Z. Zt. Heidelberg; nach Versuchen, die ich 1940 bis 1945 im Chem. Inst. d. Universität Halle (Saale) durchführte.

[1] G. O. Schenck, Naturwiss., im Druck; vorl. Mitt. für FIAT-Review „Präparative org. Chemie II", Sept. 1946.

[2] K. Ziegler u. L. Ewald, Liebigs Ann. Chem. **504**, 162 [1933].

[3] G. Wittig u. W. Lange, Liebigs Ann. Chem. **536**, 266 [1939]; G. Wittig u. G. Pieper, Liebigs Ann. Chem. **546**, 142 [1941].