

Als Mittelwert ergab sich

$$\begin{aligned} 36 \text{ GHz: } \bar{\epsilon}' &= 2,54_9 \pm 0,01_2, \\ 42 \text{ GHz: } \bar{\epsilon}' &= 2,55_8 \pm 0,01_5. \end{aligned}$$

Die Genauigkeit in der Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten hängt hauptsächlich von der Planparallelität der dielektrischen Platten ab. Die Abweichungen der ϵ' -Werte, die aus drei Interferenzminima der gleichen Platte berechnet waren, lagen zwischen $\Delta\epsilon' = 0,006$ und $0,0026$.

Zum Vergleich wurde nach der von ROBERTS und HIPPEL⁵ veröffentlichten Impedanzmethode bei 36 GHz die Dielektrizitätskonstante zu $\bar{\epsilon}' = 2,56 \pm 0,01$ gemessen.

Im Rahmen der angegebenen Fehlerbreiten dürfen beide Methoden im V-Band-Bereich als gleichwertig angesehen werden; die Übereinstimmung der Ergebnisse rechtfertigt die Fortsetzung der dielektrischen Untersuchungen bei Frequenzen über 36 GHz mit der beschriebenen Reflektometer-Anordnung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik A.G. Ludwigshafen danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Der Firma Röhm & Haas, Darmstadt, sind wir für die Überlassung und Bearbeitung der Plexiglasplatten zu Dank verpflichtet.

⁵ S. ROBERTS u. A. v. HIPPEL, J. Appl. Phys. **17**, 610 [1946].

ESR-Untersuchungen zur Eigenradiolyse tritiummarkierter Amino- und Dicarbonsäuren

Von G. LASSMANN und W. DAMERAU

Institut für Biophysik der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin *

und H. HERZMANN

Institut für Angewandte Isotopenforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin *

(Z. Naturforschg. **19 a**, 661–662 [1964]; eingegangen am 10. April 1964)

Bei Elektronenspinresonanz-(ESR)-Untersuchungen über die Radiolyse organischer Moleküle im Festkörpergitter erfolgte die Bestrahlung mit energiereicher Strahlung bisher in der Regel von außen. Die Befunde vieler Arbeiten der letzten Jahre haben ergeben, daß in fast allen organischen Kristallen nach hinreichend intensiver äußerer Bestrahlung mit γ - oder RÖNTGEN-Strahlen paramagnetische Zentren (meistens Radikale) gebildet werden, die eine Zeitlang beständig sind. Es war deshalb anzunehmen, daß auch in Verbindungen, die mit radioaktiven Isotopen markiert sind, durch die Zerfallsenergie Radikale erzeugt werden.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden begonnen, um das Studium strahleninduzierter Radikale mit der ESR auch auf die Eigenradiolyse markierter Verbindungen auszudehnen. Durch die Wahl der Aminosäuren als Versuchsobjekt wurde der Frage nach der Strahlenschädigung durch Inkorporation radioaktiver Nuklide Rechnung getragen. Darüber hinaus erschließt die Kenntnis der Stufen, über die sich eine markierte Substanz zersetzt, Möglichkeiten zur Verringerung der Eigenradiolyse durch geeignete Aufbewahrungsbedingungen.

Von KROH et al. wurde bei ESR-Messungen Tritiumwasser als β -Strahler der Substanz beigemischt, um

die unerwünschten Glasresonanzen bei äußerer Bestrahlung zu vermeiden¹.

Eine Eigenbestrahlung durch direkte ^3H -Substitution der zu untersuchenden Substanz wurde kürzlich vorgeschlagen, und es konnten ESR-Signale von tritierten Substanzen nachgewiesen werden². Im weiteren soll die Ursache der Radikalbildung in direkt mit ^3H -markierten Molekülen näher betrachtet werden. Dazu wurden an ^3H -substituierten Verbindungen quantitative ESR-Messungen begonnen.

Zur Untersuchung gelangten feste polykristalline Amino- und Dicarbonsäuren sowie Asparagin (siehe Tabelle), die mit der Gasaustauschmethode nach WILZBACH³ bzw. mit Tritiumwasser tritiert wurden.

Die tritiumhaltigen Substanzen wurden mehrere Monate bei Zimmertemperatur aufbewahrt, bis sich $^3\text{H}\beta$ -Zerfälle in genügend großer Anzahl ereignet hatten. Darauf wurden die Proben in einem X-Band-ESR-Spektrometer gemessen und die Spektren quantitativ ausgewertet.

Zur Radikalausbeutemessung wurde unmittelbar nach jeder Messung das Spektrum einer Zuckerkohle-Eichprobe bekannten Spingehalts unter gleichen Spektrometerbedingungen im H_{102} -Rechteckresonator aufgenommen. Nach Integration der 1. Ableitung der Spektren von Meß- und Eichprobe mit einem mechanischen Integrator wurde aus dem Verhältnis der Flächen gewichte die Absolutzahl der Radikale in der Meßprobe ermittelt. Die Eichung der Zuckerkohle erfolgte gegen eingewogene Mikromengen von festem DPPH (Titer 95%). Um eine unterschiedliche Veränderung der Resonatorgüte durch die beiden Proben zu erfassen, haben wir sowohl bei Zuckerkohle als auch bei DPPH dieselbe Menge einer $\text{ZnS}/0,05\% \text{ Mn}^{2+}$ -Probe mitgemessen⁴. Diese Substanz zeigt 6 starke Hyperfeinstrukturlinien vom Mn^{2+} -Ion, wobei die Mitte bei $g = 2,00$ in einer Breite von ca. 30 Gauß frei bleibt. Die Amplituden der

* Berlin-Buch, Lindenberger Weg 70.

¹ J. KROH, B. C. GREEN u. J. W. T. SPINKS, Nature, Lond. **189**, 655 [1961].

² W. DAMERAU, G. LASSMANN u. H.-G. THOM, Z. Phys. Chem. (Leipzig) **223**, 99 [1963].

³ K. E. WILZBACH, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1013 [1957].

⁴ Für die freundliche Überlassung dieser Probe danken wir Herrn Dr. ULBERT aus Prag.



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.

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

This work has been digitized 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.

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.

Nr.	Substanz	³ H-Markierung	Spezifische Aktivität (mC/g)	³ H-Zerfälle zwischen Markierung und ESR-Messung	Radikalanzahl je Probe	Anzahl stabilisierter Radikale pro ³ H-Zerfall
1	Glycin	WILZBACH	0,23	$1,5 \cdot 10^{13}$	$< 10^{15}$	kein ESR-Signal
2	DL- α -Alanin	WILZBACH	328	$7,9 \cdot 10^{15}$	$7,4 \cdot 10^{17}$	94
3	L-Cystein · HCl	WILZBACH	3,24	$1,9 \cdot 10^{14}$	$1,7 \cdot 10^{16}$	90
4	L-Cystein	WILZBACH	223	$6,8 \cdot 10^{15}$	$1,1 \cdot 10^{17}$	16
5	DL-Tryptophan	WILZBACH	13,6	$4,6 \cdot 10^{14}$	$1,3 \cdot 10^{15}$	2,8
6	L-Leucin	WILZBACH	592	$9,2 \cdot 10^{15}$	$1,1 \cdot 10^{17}$	12
7	Asparagin	WILZBACH	16,6	$1,2 \cdot 10^{15}$	$5,2 \cdot 10^{16}$	43
8	Bernsteinsäure	WILZBACH	243	$1,4 \cdot 10^{16}$	$2,5 \cdot 10^{16}$	1,8
9	Bernsteinsäure	HTO	121	$9,1 \cdot 10^{14}$	$3,0 \cdot 10^{16}$	33
10	Adipinsäure	HTO	126	$6,4 \cdot 10^{14}$	$1,9 \cdot 10^{16}$	30

Tab. 1. Radikalausbeuten in mit Tritium direkt markierten Verbindungen.

beiden inneren Linien dienten als Vergleichsmaßstab für eine Änderung der Bedämpfung des Resonators durch die Probe.

Die ESR-Messungen ergaben bis auf ³H-Glycin von allen untersuchten ³H-markierten Verbindungen gut meßbare Radikalkonzentrationen von $1 \cdot 10^{15} - 7 \cdot 10^{17}$ Radikalen je Probe. Eine Gegenüberstellung der Radikalanzahl in der Probe und der Anzahl ³H- β -Zerfälle während der Zeit zwischen Markierung und ESR-Messung ist in der Tabelle gezeigt. Der Vergleich ergibt, daß die Anzahl der gebildeten und stabilisierten Radikale erheblich größer ist als die Zahl der β -Zerfälle. Diese Befunde lassen schließen, daß es sich bei den gefundenen paramagnetischen Zentren nicht um solche Radikale handeln kann, die durch Elementumwandlung ³H \rightarrow ³He beim Zerfall an der Markierungsstelle entstehen könnten. Ihre Anzahl dürfte nicht größer als die Zahl der ³H- β -Zerfälle sein. Die Hauptursache der Radikalbildung kann nur in einer Bestrahlung der Substanz von „innen her“ durch Einwirkung der β -Teilchen gesehen werden. Dafür spricht auch die in vielen Fällen beobachtete Ähnlichkeit der Spektren tritierter Verbindungen mit den nach γ - oder RÖNTGEN-Bestrahlung erhaltenen Spektren derselben Substanz⁵.

Bei einer Strahlenschädigung organischer Moleküle durch Eigenbestrahlung infolge Zerfalls radioaktiver Isotope unterscheiden BAYLY und WEIGEL⁶ hauptsächlich zwei Typen der primären Strahlenwirkung, die zum

Zerfall oder zur Umwandlung der Moleküle führen. Der „innere Effekt“ wird verursacht durch die Elementumwandlung beim radioaktiven Zerfall der Markierungsatome, während der „äußere Effekt“ durch Wechselwirkung der Moleküle mit den emittierten Kernpartikeln hervorgerufen wird.

Für die Ursache der Radikalbildung in tritiummarkierten Molekülen konnte sowohl die Umwandlung eines am Molekül gebundenen ³H-Atoms in ein nicht-bindendes Edelgasatom als auch die Bestrahlung durch die beim Zerfall emittierten β -Teilchen angenommen werden. LAMBE⁷ folgerte aus ESR-Untersuchungen an festem Tritium bei 4,2 °K, daß einerseits durch spezifische ³H-Markierung eine bestimmte Erzeugung von Defekten möglich sei, andererseits aber die übrige Substanz durch die β -Teilchen nicht direkt beschädigt würde.

Ein Vergleich mit unseren Befunden zeigt, daß eine Verallgemeinerung über das Modell des festen Tritiums hinaus auf ³H-markierte Verbindungen nicht ohne weiteres erlaubt ist. Die β -Partikel spielen bei ³H-markierten Amino- und Dicarbonsäuren die dominierende Rolle bei der Radikalbildung durch die Eigenradiolyse.

Eine ausführliche Publikation erfolgt später.

Herrn Prof. Dr. A. LÖSCHE und Herrn Dr. H. PUPKE möchten wir für das Interesse am Fortgang der Arbeit und den Herren Ing. J. ENGEL, Ing. N. KLIMES, M. DOBBEPHUL und Fräulein G. KLEIN für ihre Mitarbeit danken.

⁵ G. LASSMANN, H. HERZMANN u. W. DAMERAU, unveröffentlicht.

⁶ R. J. BAYLY u. H. WEIGEL, Nature, Lond. **188**, 384 [1960].

⁷ J. LAMBE, Phys. Rev. **120**, 1208 [1960].