In konsequenter Verfolgung unserer Vorstellungen zur Sensibilisierung ergibt sich, daß bei der Desensibilisierung eine Blockierung des Energie- und Elektronenleitungsmechanismus erfolgt. Die Desensibilisatoren gehören zwei Gruppen an. Bei denjenigen, die Nitrogruppen enthalten, erfolgt eine Störung der Energieleitung entsprechend der fluoreszenzlöschenden Wirkung der Nitrogruppen durch Übergang der Anregungsenergie in Wärme. Der andere Typ von Desensibilisatoren sind in der Regel Phenazinfarbstoffe, die leicht unter Aufnahme von Elektronen in die Leukoverbindung übergehen. Sie werden also, in die Elektronenleitungsbahn des Sensibilisierungsfarbstoffs eingeschaltet, Elektronen festhalten und so die Bahn blockieren. Während die Phenazinfarbstoffe im allgemeinen zwei Elektronen aufnehmen, erscheint es auch möglich, daß Substanzen, die unter Aufnahme eines Elektrons leicht in einen radikalartigen Zustand übergehen, zu einer derartigen Blockierung des Energie- und Elektronenleitungsmechanismus führen. Wir halten es in diesem Zusammenhang für nicht unwahrscheinlich, daß im biologischen Geschehen bei der Bildung experimenteller Tumoren derartige Störungen vorliegen. Es ist bekannt, daß die Substanzen vom Typ des Buttergelbs im Organismus abgebaut werden, wobei Verbindungen nach der Art des Wursterschen Rots entstehen können, das ein Radikalkation ist. Eigene Untersuchungen zusammen mit WOGGON [12] haben gezeigt, daß höher anellierte aromatische Kohlenwasserstoffe die Tendenz zeigen, bei der Reduktion nur ein Elektron unter Bildung eines Radikalans zu übernehmen. Wir halten daher den Schluß für erlaubt, daß Radikationen in der Lage sind, den

biologischen Elektronenleitungsmechanismus zu blockieren. Ihre Spezifität und ihre stark verzögerte Wirkung dürfte daher rühren, daß sie als Cofermente wirken, zu der sich nur in sehr spezifischer Weise Apofermente gesellen können. Durch Anwendung eines im biologischen Geschehen spezifisch wirkenden Oxydationsmittels müßte es möglich sein, eine derartige Blockade aufzuheben. Versuche, hierfür Dehydroascorbinsäure anzuwenden, führten in der Tat im Tierversuch zur Einschmelzung von Tumoren bis Erbsengröße nach vorangegangener Wiederherstellung der normalen Zellatmung [13]. Klinische Versuche bestätigen diese Ergebnisse [14].

Literatur

- [1] BÜCHER, TH., u. J. KASPERS: *Naturwiss.* 33, 93 (1946). — [2] Siehe z. B. NEUNHOEFFER, O.: Reaktionsmechanismus am Substrat bei der heterogenen Katalyse. *Chem. Technik* 9, 3 (1957). — [3] SCHEIBE, G.: *Z. Elektrochem.* 47, 73 (1941). — [4] WIRTZ, K.: *Z. Elektrochem.* 54, 47 (1950). — [5] NEUNHOEFFER, O., u. H. ULRICH: *Z. Elektrochem.* 59, 122 (1955). — [6] FOERSTER, TH.: Fluoreszenz organischer Verbindungen, S. 109. Göttingen: Vandenhoeck u. Ruprecht 1951. — [7] Zu dieser Auffassung, die von der von NEUNHOEFFER u. ULRICH (l. c.) geäußerten etwas abweicht, kommen wir auf Grund von Röntgenstrukturuntersuchungen. — [8] MIT E. RUSKE (unveröffentlicht). — [9] FOERSTER, TH.: *Z. Elektrochem.* 54, 42, 531 (1950). — WELLER: *Z. Elektrochem.* 56, 662 (1952). — [10] Zusammenfassung der bisherigen Anschauungen über optische Sensibilisierung bei H. WOLFF, *Fortschr. chem. Forsch.* 1955, 503 bis 602. — [11] SPRINGER, J.: *Chem. Ber.* 91, 122 (1958). — [12] NEUNHOEFFER, O., u. H. WOGGON: *Liebigs Ann. Chem.* 600, 34 (1956). — [13] HEISE, E., W. LÜHRS u. O. NEUNHOEFFER: *Naturwiss.* 44, 425 (1957). — [14] Unveröffentlicht.

Chemisches Institut der Humboldt-Universität, Berlin

Eingegangen am 26. November 1957

Kurze Originalmitteilungen

Für die Kurzen Originalmitteilungen sind ausschließlich die Verfasser verantwortlich

Massenspektrometrische Untersuchung von Chemisorptions- und Assoziationsreaktionen mit Hilfe einer neuen Feldemissionsionenquelle

Eine Feldemissionsionenquelle nach INGRAM und GOMER^{1a, b)} wurde zwecks Intensitätssteigerung zu einem fokussierenden System weiterentwickelt. Eine genauere Beschreibung dieser Ionenquelle wird an anderer Stelle erfolgen. Die Feldemissionsionenquelle wurde mit einem Massenspektrometer Nierscher Bauart verbunden. Schon in den einleitenden Untersuchungen wurden neue Ergebnisse über Chemisorptions- und Assoziationsreaktionen gewonnen. Bei der Chemisorption von Äthanol an der mit Sauerstoff bedeckten Wolframspitze der Feldemissionsionenquelle entstehen C_2H_5O -Radikale. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit einer Beobachtung von INGRAM und GOMER, die in analoger Weise bei der Chemisorption von Methanol an der Wolframspitze CH_3O -Radikale fanden. Die relativen Häufigkeiten der $C_2H_5O^+$ - bzw. CH_3O^+ -Ionen sind etwa von der gleichen Größenordnung wie die der $C_2H_5OH^+$ - bzw. CH_3OH^+ -Ionen. Ferner konnte bei der Chemisorption des Äthanol die Entstehung von Acetylradikalen, bei der des Methanol die Bildung von Formylradikalen nachgewiesen werden. Die gemessenen Ionenhäufigkeiten dieser Radikale betragen etwa $1/10$ derjenigen der Muttermolekeln; sie sind andererseits etwa um den Faktor 10^3 größer als die der in den Feldemissions-Massenspektren einiger Molekeln auftretenden Sekundärionen, welche durch Umladung entstehen. Ein derartiger Prozeß für die Bildung der Acetyl- und Formylradikale kann daher mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.

Die Feldemissionsionenquelle eignet sich sehr gut zur Untersuchung von Assoziationsreaktionen, da die schwach gebundenen van der Waals-Molekeln nicht wie in einer Elektronenstoß-Ionenquelle durch Stöße von ionisierenden Elektronen dissoziiert werden.

Es wurde die Assoziation von Wasser, Methanol und Methanol-Wassermischungen untersucht. Die starke Assoziation des Wassers wurde durch den Nachweis der Ionen der Wasser-Polymeren $(H_2O)_2$, $(H_2O)_3$ und $(H_2O)_4$ bestätigt^{1c)}. Das Methanol ist ebenfalls stark assoziiert; es wurden die Ionen der Molekeln CH_3OH , $(CH_3OH)_2$, $(CH_3OH)_3$ und $(CH_3OH)_4$ gefunden. Bei der Untersuchung des etwa im Verhältnis 1:1

Tabelle 1. Relative Ionenhäufigkeiten (H_2O bzw. $CH_3OH = 100$)

Wasser	Methanol	Methanol-Wasser-Mischung
H_2O^+ 100	CH_3OH^+ 100	CH_3OH^+ 100
$(H_2O)_2^+$ 100	$(CH_3OH)_2^+$ 100	$(CH_3OH)_2 \cdot H_2O^+$ 0,005
$(H_2O)_3^+$ 3	$(CH_3OH)_3^+$ 0,001 *)	$CH_3OH \cdot H_2O^+$ 200
$(H_2O)_4^+$ 0,1	$(CH_3OH)_4^+$ 0,01	$(CH_3OH)_3 \cdot H_2O^+$ 0,01
		$(CH_3OH)_2 \cdot H_2O$ 10

*) Bei einigen Versuchen war die $(CH_3OH)_3^+$ -Häufigkeit aus noch nicht geklärten Gründen auf 0,1 erhöht.

gemischten Methanol- und Wasserdampfes konnten die in der Tabelle 1 angegebenen Assoziat nachgewiesen werden. Die in der Tabelle enthaltenen, vorläufigen Zahlenwerte dienen zur Kennzeichnung der Größenordnung der relativen Ionenhäufigkeiten. Diese hängen in noch zu untersuchender Weise vom Druck, der Temperatur und dem Mischungsverhältnis ab.

Einzelheiten über diese Untersuchungen sollen später an anderer Stelle mitgeteilt werden.

Institut für Physikalische Chemie der Universität, Bonn

H. D. BECKEY

Eingegangen am 31. März 1958

¹⁾ INGRAM, M. G., u. R. GOMER: a) *J. Chem. Physics* 22, 1279 (1954). — b) *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 500 (1955). — c) *Z. Naturforsch.* 10a, 863 (1955).