

Veränderung von Furfurol durch Elektrolyse

Von K. VOSS

Furfurol und andere Heterocyclen werden seit längerer Zeit als glanzende Zusätze in alkalischen Zink-Bädern verwendet¹⁾. Ferner werden Furfurol und andere aromatische Aldehyde neuerdings als Glättungs- und Glanzmittel auch in sauren Zink-Bädern überall da benutzt²⁾, wo mit hohen Stromdichten, z. B. 10—20 A/dm², gearbeitet werden soll, ohne daß sich an Kanten und Erhebungen der zu galvanisierenden Gegenstände die bekannten Knospen oder fadenförmigen Auswüchse entwickeln³⁾. Da Furfurol in sauren Elektrolyten nach einiger Elektrolysedauer seine glättende Wirkung auf den galvanischen Niederschlag verliert, war von Interesse, wie es sich durch die Elektrolyse verändert.

Die Angaben im Schrifttum über dieses Gebiet sind recht spärlich. Deribas Schwarzberg u. Ilinski⁴⁾ gewannen aus Furfurol in wässriger, schwefelsaurer Lösung durch Elektrolyse Maleinsäure, ebenso Zaidan Hojin Rikagaku Kenkyūjo⁵⁾ neben Bernsteinsäure. Albert u. Lowy⁶⁾ erhielten aus Furfurol in KH₄PO₄-gepufferter, wässriger Lösung bei pH 4,5—6,5 durch Elektrolyse hauptsächlich Hydrofuroin und Isohydrofuroin, daneben Furfurylalkohol und einen harzartigen Rückstand.

Im sauren Zink-Bad (pH 3,8—4) wird Furfurol in der geringen Konzentration von etwa nur 0,1 g/l verwendet. Seine anfangs stark hemmende Wirkung auf das Wachstum von Zink-Krystallen geht nach einer Belastung von 20—25 Ah/l bei einer Elektrolyttemperatur von etwa 40° vollkommen zurück, so daß die dann an den Kanten der Kathode entstehenden Auswüchse sich mehr und mehr in Richtung zur Anode hin ausbreiten. In diesem Stadium läßt sich Furfurol auch mit der bekannten Anilinacetat-Reaktion nicht mehr nachweisen, deren Empfindlichkeit durch folgende Modifikation gesteigert wurde: 10 g Anilinsulfat werden mit 10 g Natriumacetat und 60 cm³ Eisessig versetzt, mit Wasser auf 100 cm³ verdünnt, erwärmt und nach dem Erkalten filtriert. 1 cm³ Elektrolyt, der in frischem Zustand 0,0001 g Furfurol enthält, gibt mit 2 cm³ dieses Reagenzes nach gelindem Erwärmen eine tiefrote Färbung. Noch bei einer Verdünnung von 1:10⁶ läßt sich auf diese Weise Furfurol als deutliche Rosafärbung nachweisen. Die Sichtbarkeitsgrenze dieser Reaktion scheint bei noch größerer Verdünnung zu liegen.

Welcher Körper nun aus dem Furfurol durch die Elektrolyse im Stadium des Versagens der Anilinacetat-Reaktion entstanden ist, konnte noch nicht geklärt werden, da eine Isolierung dieses in nur geringer Konzentration vorhandenen Stoffes aus verbrauchtem Elektrolyten bisher nicht durchgeführt werden konnte. Der Versuch, diesen Körper durch Elektrolyse von schwefelsauren Lösungen mit einem höheren Gehalt an Furfurol, z. B. von 1%, in größerer Konzentration zu gewinnen, mißlang, da sich nach kurzer Elektrolysedauer bei etwa 10 A/dm² Stromdichte ein brauner, harzartiger Körper abschied, der mit dem bei einer Furfurol-Verdünnung von 1:10⁴ erhaltenen

offenbar nicht identisch ist. Jedenfalls zeigte der Elektrolyt nach Versagen der Anilinacetat-Reaktion noch eine Reduktionswirkung auf Permanganat in saurer Lösung; ferner gab er mit konz. Schwefelsäure eine schwache Gelbfärbung. Bei Zusatz von Vanillin oder Heliotropin zur Schwefelsäure trat nach Verdünnen mit wenig Wasser Rosafärbung auf. Bei Ersatz der Schwefelsäure durch rauchende Salzsäure wurde die Farbreaktion noch deutlicher. Man verfährt am besten so, daß 1 cm³ des Elektrolyten mit 2 cm³ einer 1%igen Lösung von Vanillin oder Heliotropin in rauchender Salzsäure versetzt wird. Es tritt dann eine karminrote Färbung auf, die sich nach kurzem Erhitzen erst schmutzig violett verfärbt und dann in Grün übergeht. Diese Erscheinungen deuten darauf hin, daß Furfurol, das die Vanillin-Salzsäure-Reaktion selbst nicht gibt, gegebenenfalls über mehrere Zwischenstufen in einen anderen, organischen Stoff übergegangen sein muß.

Bei einem frischen Elektrolyten läßt sich diese Farbreaktion bereits nach kurzer Elektrolysedauer mit intensiver Färbung durchführen. Nach einer Strombelastung von etwa 25 Ah/l ist Furfurol, wie bereits erwähnt, mit Anilinacetat nicht mehr nachweisbar, wohl aber die offenbar durch die Elektrolyse aus Furfurol entstandene Verbindung mit Vanillin-Salzsäure, allerdings mit geringerer Farbtiefe als am Anfang. Der Elektrolyt weist dann schwachen Geruch nach Milchsäure auf und gibt mit Anilinacetat beim Erhitzen eine Gelbfärbung.

Um einen Überblick über die Art der Veränderung des Furfurols zu gewinnen, wurde an Stoffen, die mit ihm in genetischem Zusammenhang stehen, die Vanillin-Salzsäure-Reaktion vorgenommen, u. zw. in einer Verdünnung von 1:10⁴, wie oben angegeben. Furfurylalkohol und Brenzschleimsäure geben die Reaktion nicht, wohl aber Brenzschleimsäure nach einem nicht weiter verfolgten Versuch, wenn man sie in saurer Lösung mit Magnesium-Pulver behandelt hat. Möglicherweise wird das Furfurol bei der Elektrolyse in saurer Lösung hydriert und gleichzeitig sein Furan-Ring aufgesprengt. So geben einige aliphatische Verbindungen mit fünf Kohlenstoff-Atomen, wie Lävulinsäure, γ-Valerolacton und δ-Oxylävulinaldehyd⁷⁾, die Vanillin-Salzsäure-Reaktion, allerdings mit anderer Farbtönung als Furfurol nach Elektrolyse. Lävulinsäure und γ-Valerolacton geben zunächst mit diesem Reagenz keine Rotfärbung, sondern nach dem Erhitzen nur eine kräftige Blaugrünfärbung, während δ-Oxylävulinaldehyd zwar eine intensive Rotfärbung, nach dem Erhitzen aber keine Günsfärbung zeigt. Aus der Ähnlichkeit der Farbreaktionen dieser Körper mit der des Furfurol-Elektrolyts darf vielleicht geschlossen werden, daß letzteres in seiner Konstitution zu den drei genannten Stoffen in nahen Beziehungen steht. Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß die Vanillin-Salzsäure-Reaktion auch von vielen organischen Stoffen⁸⁾, die Keton- bzw. Aldehyd-Gruppen besitzen, gezeigt wird.

¹⁾ E. I. Du Pont de Nemours, Franz. Pat. 826935 u. Amer. Pat. 2196588.

²⁾ Hoesch A.-G., Erfinder: Th. Dingmann, D. R. P. 731835.

³⁾ Budloff, Kühl u. Krisztal, Korros. u. Metallschutz 20, 197 [1944].

⁴⁾ Chem. Ztbl. 1935 I, 3581; Russ. Pat. 40972.

⁵⁾ Trans. electrochem. Soc. 75, Preprint 20, 245.

⁶⁾ Brit. Pat. Nr. 253877; Chem. Zbl. 1927 I, 1889.

⁷⁾ Für die Synthese dieser Präparate dankt ich Herrn v. Have vom W. W. Elektrochemie der Siemens & Halske A.-G.

⁸⁾ L. Rosenthaler, Z. analyt. Chem. 44, 292 [1905].

Eingeg. am 15. Januar 1945. [A 49].

Versammlungsberichte

Biophysikalische Konferenz im Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen, Januar 1947*

Vorbemerkung von K. Wirtz, Göttingen

Die Konferenz fand auf Einladung von Prof. Heisenberg statt. Im folgenden sind die Inhaltsangaben einiger Referate zusammengestellt. Sie sollte für das Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik die Diskussion wieder aufnehmen, die während des Krieges Biologen, Chemiker und Physiker im biophysikalischen Kolloquium, Berlin-Dahlem, beginnend mit dem Sommersemester 1941, gelegentlich zusammengeführt hatte. Dies ist in einem bescheidenen Rahmen geschehen. Die Referate sind für die Teilnehmer gedacht. Für Fernerstehende könnten sie vielleicht andeuten, welche biologischen und biochemischen Probleme die Interessengebiete der Physiker berühren.

Die in dem Dahlemer Kolloquium behandelten Probleme waren auf den ersten Blick ziemlich vielfältig. Ausgangspunkt war die Strahlengenetik. Hier stellte die Forderung der Treffertheorie der strahleninduzierten Mutation, daß die Nucleoproteide die Fähigkeit zur Energieleitung besitzen sollen, der Physik die Aufgabe nach einem Modell für diesen Vorgang zu suchen. Für die weitere Diskussion ergab sich die Notwendigkeit einer möglichst genauen Kenntnis der molekularen Verhältnisse bei den Eiweißstoffen. Eine Reihe von Vorträgen behandelte deshalb die Biochemie der Proteine. Für die Svedbergschen bzw. Bergmann-Niemannschen Gesetzmäßigkeiten der Molekulargewichte bzw. der Anzahlen der Aminosäure-Reste bot die Cyclol-Hypothese von Wrinch ein physikalisches Modell, gegen das in der bisherigen Form zwar entscheidende Einwände vom Standpunkt der Theorie der chemischen Bindung gemacht werden können (Pauling), das aber doch das Verdienst hat, gezeigt zu haben, daß durch rein geo-

* Wiedergabe eines für die Teilnehmer hektographierten Berichtes.

metrische Forderungen für die räumliche Struktur der Proteine Zahlen wie die Svedbergschen Einheiten ausgezeichnet werden können. Die Reduplikation der Chromosomen-Eiweißstoffe und die dabei wirksamen Kräfte versuchte Freksa auf elektrostatischer Grundlage durch die zwischenmolekulare Anziehung polärer Gruppen zu erklären. Die Schrammschen Versuche über die Spaltungs-einheiten des Tabakmosaikvirus beleuchteten die Spaltungs- und Assoziations-vorgänge der Kerneiweißstoffe von einer anderen Seite. Andere damals behandelte Themen waren unter anderem die Assimilation und die Nervenleitung.

Die folgenden Referate knüpfen im ganzen wieder an diese alten Probleme an. Dies gilt speziell von den beiden Vorträgen Freksas über „Theorie der Selbstvermehrung“ und die „Strukturforschungen am Tabakmosaikvirus“. Ersterer gibt eine Erweiterung der seinerzeit versuchten Theorie der elektrostatischen Attraktion, letzterer berichtet über die Fortschritte, die inzwischen von Schramm und anderen erzielt wurden. Die merkwürdigen Gesetzmäßigkeiten die gefunden werden, scheinen mit den Svedbergschen Regeln in engem Zusammenhang zu stehen. Der Vortrag von Wirtz schlägt ein Energieleitungsmodell vor, das für die Eiweißstoffe speziell charakteristisch ist und mit den zwischenmolekularen Wasserstoffbindungen zusammenhängt, die ja wahrscheinlich auch für die geordnete räumliche Struktur der Proteine verantwortlich sind. Ohne den bisherigen Nervenleitungsmodellen voreilig ein Neues hinzufügen zu wollen, sei doch auf die Möglichkeit hingewiesen, daß das Leitervermögen der Nervenfaser vielleicht auch mit diese spezifischen Protein-Eigenschaft zusammenhängt. Das zwischenmolekulare Verschieben von Protonen, wie es das Modell vorschlägt, ist übrigens äquivalent dem systematischen Umklappen von Dipolen in sukzessiven Schritten. Der Vortrag von Förster behandelt ein anderes Energieleitungsmodell, in dem sich die Anregung von Elektronenzuständen aromatischer Gruppen nur durch Vermittlung des Coulomb-Feldes auf die Nachbargruppen überträgt. Dieser Leitungsvorgang spielt, wie

Förster zeigen konnte, wahrscheinlich im Chloroplasten bei der Assimilation eine Rolle. Jordan, dessen Vortrag nicht vorliegt, versuchte eine große Gruppe von Protein-Eigenschaften einschließlich der spezifischen Anziehungen bei der Reduplikation durch ein einheitliches Modell zu deuten. An die seinerzeitigen Berichte über die zytologischen und genetischen Tatsachen knüpft der Bericht von Patau über die Arbeiten von Delbrück und Luria über Bakterien-Mutationen im Zusammenhang mit der Auflösung der Bakterien durch Virusstoffe an. Es wird gezeigt, daß Bakterien eine, vielleicht mit dem Vermehrungsvorgang verknüpfte, spontane Mutationsrate besitzen. Der Vortrag von v. Weizsäcker schließlich behandelte einige allgemeinere Fragen des Darwinismus vom Standpunkt der Physik.

Vielleicht dürfen hier noch zwei allgemeinere Bemerkungen hinsichtlich biophysikalischer Fragestellungen angefügt werden.

1. Ein Problem dürfte dann als biophysikalisch zu bezeichnen sein, wenn die biologischen und biochemischen Erkenntnisse zu einer Fragestellung geführt haben, die zu ihrer begrifflichen Auflösung der Physik bedarf. Zu einer derartigen Biophysik gehören also nicht die zahlreichen Fälle, in denen der Biologe oder Chemiker physikalische Methoden und Hilfsmittel heranzieht, wie dies z. B. bei der Verwendung radioaktiver Substanzen bei der Untersuchung von Stoffwechselprozessen geschieht. Hier leistet die Physik nur Hilfsdienste. Eigentliche biophysikalische Probleme liegen z. B. dort in großer Zahl vor, wo die biochemische Analyse zu den Fragen nach der molekularen Struktur und dem physikalischen Verhalten etwa der Kern- und Muskeleiweißstoffe, der Fermente und ihrer Wirkgruppen usw. vorgedrungen ist. Dort wirken, wie wir heute schon erkennen, im biologischen Geschehen schwache und fein differenzierte inner- und zwischenmolekulare Kräfte, und wir dürfen uns wichtige Ergebnisse versprechen von der Anwendung der Theorie der chemischen Bindung, der Wasserstoff-Bindung, der innermolekularen Resonanz und Mesomerie, der van der Waals-Kräfte, der Elektronen- und Protonen-Übertragungsreaktionen, der Energieleitung, der Säure-Base-Katalyse und der Katalyse überhaupt, also kurz aller Kenntnisse der chemischen Physik. Man wird vielleicht verstehen lernen, daß im Organismus auch sehr geringe Energieänderungen von großer Tragweite sein können und möglicherweise für die Vorgänge in der lebenden Zelle ebenso charakteristisch sind, wie etwa in der Physik der Atomkernwandlungen die großen Energiebeträge.

2. Die Diskussion zwischen Biologie, physiologischer Chemie und Physik über biologische Probleme erweist sich immer dann als fruchtbar, wenn sie von den eigentlichen Lebensvorgängen, dem „spezifisch Lebendigen“ abstrahiert, und sich auf die substanziellen Lebensäußerungen von der eben ange deuteten Art beschränkt. Von Fernerstehenden wird manchmal vermutet, daß Erkenntnisfortschritte von Seiten der Naturwissenschaft auch in jene anderen Bereiche getragen werden könnten, in denen Begriffe wie Lust, Schmerz, Empfindung usw. und schließlich Bewußtsein und Seele verwendet werden. Dies mag zu einem gegebenen Zeitpunkt auch der Fall sein, doch muß sich der Naturwissenschaftler bewußt sein, damit das Gebiet seiner Wissenschaft im bisherigen Sinn zu verlassen.

Diese Bereiche des physikalisch erkennbaren Organischen der Lebewesen und des Psychischen sind ja vielleicht komplementär zueinander in einem ähnlichen Sinne, in dem Bohr und Heisenberg diesen Begriff in der Physik verwendet haben. Derselbe Sachverhalt wird einmal objektivierend und einmal vom Standpunkt des empfindenden Subjekts erfahren, der beiden Weisen, in denen wir unser Wissen über ein Lebewesen sammeln können. Je tiefer es auf diesen Wegen einzudringen gelingt, desto mehr müßte der einheitliche Hintergrund sich in uns in einer Harmonie von Erkenntnis und Empfindung widerspiegeln, die zwar kaum vollständig werden kann, deren Möglichkeit aber wohl jeder schon einmal spürte, der in beide Reiche sich versenkt hat.

C. F. v. WEIZSÄCKER, Göttingen: *Theoretische Fragen des Darwinismus*.

Ausgangspunkt ist die Frage, wie weit das Phänomen des Lebens mit Hilfe der Physik (und Chemie) bzw. mit physikalischen Methoden verstanden werden kann. Dies wird jedenfalls nicht gelten von den Phänomenen, die wir durch das Wort „Seele“ (Empfindung, Bewußtsein) andeuten können, denn man kann nicht erwarten, daß die Physik Fragen beantwortet, die man im Rahmen der Physik gar nicht stellen kann. Logisch lassen sich aus einem Axiomensystem nur solche Sätze ableiten, welche mit Begriffen gebildet sind, die direkt oder durch Vermittlung von Definitionen in den Axiomen schon vorkommen. Ich möchte aber behaupten, daß alle die Fragen in Bezug auf das Leben, die man mit Hilfe der Physik formulieren kann, auch mit Hilfe der Physik beantwortet werden können, wenn auch nicht praktisch, so doch grundsätzlich. Das Verhältnis dieses Fragenbereichs zum Bereich der Seele will ich heute nicht untersuchen.

Physikalische Charakteristika der Lebewesen sind Differenziertheit der Gestalt und Zweckmäßigkeit. Gegen eine finale Betrachtung können aber drei Einwände erhoben werden: a) es gibt auch unzweckmäßige Bildungen b) die Kenntnis des Zwecks eines Organs enthebt mich nicht der Frage nach der Entstehung dieses Organs, c) menschliche Zwecke werden von einem planenden Bewußtsein gesetzt; ein solches ist uns im biologischen Bereich nicht bekannt.

Die Selektionstheorie beansprucht die Differenziertheit und Zweckmäßigkeit auf prinzipiell physikalische Weise zu erklären. Sie kann in zwei Thesen aufgespalten werden: 1. Nur Lebenstüchtiges überlebt. Dies ist fast

eine Definition des Begriffs Lebenstüchtig. Die These macht uns aber klar, daß wir den Begriff der Zweckmäßigkeit im organischen Bereich mit Recht verwenden trotz des Einwandes c). Zweckmäßigkeit ist die objektive Eigenschaft, im Kampf ums Dasein zu bestehen. 2. Das jeweils Lebenstüchtigere entsteht zufällig. Hiergegen werden viele Einwände erhoben. Der Einwand: „Ich kann mir nicht vorstellen, wie das Wirbeltierge usw. durch Zufall entstanden sein soll“, ist schwach. Was wir uns nicht vorstellen können, kann sich vielleicht der vorstellen, der die Sache verstanden hat. Man sagt, der Zufall schaffe Unordnung, nicht aber Differenziertheit und verweist auf den 2. Hauptsatz. Hierzu vgl. das Folgende. Man meint, durch die Rückführung auf den Zufall werde das Wunder der organischen Formen auf eine Banalität reduziert. Das ist falsch. Wenn es wahr ist, daß diejenige Kombination von Atomen, die wir einen Brüllaffen nennen, physikalisch funktionsfähig ist, so sind die physikalischen Gesetze so, daß nach ihnen, selbst ehe es Brüllaffen gibt, solche möglich sind. Virtuell sind die Brüllaffen seit Anfang der Welt da. Das Wunder so einfacher Naturgesetze, welche so differenzierte Formen potentiell in sich enthalten ist nicht geringer als das Wunder der aktuellen Form. „Zufall“ ist nur der Name für den Weg, auf dem sich die Potentialität aktualisiert.

Mit der Zeit zunehmende Differenzierung der Gestalten und zweiter Hauptsatz der Thermodynamik folgen logisch aus derselben Struktur der wirklichen Zeit, die ich ihre Geschichtlichkeit nennen möchte: Vergangenes ist faktisch, Zukünftiges möglich. Die statistische Deutung des 2. Hauptsatzes, welche besagt, daß auf einen unwahrscheinlichen Zustand ein wahrscheinlicher folgen wird, zeichnet nur deshalb eine Zeitrichtung aus, weil man die Frage nach der Wahrscheinlichkeit als dem dem Unwahrscheinlicheren benachbarten Zustand auf seinen Nachbarn in der Zukunft, nicht aber auf denjenigen in der Vergangenheit anwendet, denn nur Zukünftiges ist noch im Zustand der Möglichkeit; das Vergangene ist faktisch, es ist schon bekannt.

Aus der Geschichtlichkeit der Zeit folgt die Gestaltentwicklung, wenn folgendes Begriffsschema benutzt werden darf: eine Gestalt heißt ein abgegrenztes, wiedererkennbares, konkretes materielles Gebilde — diese Münze, dieser Känguruhschwanz. Je mehr verschiedene Gestalten in einer gegebenen Gestalt enthalten sind, desto differenzierter soll die Gestalt genannt werden. Wird nun das weitere Axiom eingeführt, daß der Anfangszustand jeweils arm an differenzierter Gestalt ist, so folgt mit Wahrscheinlichkeit, daß immer differenziertere Gestalten entstehen werden, da man voraussetzen darf, daß der Differenziertheitsgrad von Gestalten nur kontinuierlich mit der Zeit wachsen kann. Gestalten jedes Differenziertheitsgrades erreichen schließlich ein Gleichgewicht des Entstehens und Vergehens, die differenziertesten am spätesten. Dies widerspricht dem 2. Hauptsatz nicht, da die Gestaltbildung stets von Energieumsetzungen begleitet ist, welche eine sehr viel größere Entropiezunahme bedingen als die im thermischen Maß kaum mehr angebbare Entropieabnahme der wachsenden Ordnung der Gestalten bedeutet.

Ein biologisches Individuum ist nicht nur eine räumliche, sondern eine zeitliche Gestalt: Geburt, Wachstum, Fortpflanzung, Tod gehören zum festen Lebensprogramm. Sterblichkeit und Fortpflanzung bedingen einander gegenseitig. Ich vermute, daß die Sterblichkeit der Organismen einen Selektionsvorteil bedeutet. Je kurzlebigere Generationen, desto mehr Individuen pro Raum- und Zeiteinheit, also desto mehr Möglichkeiten der Erprobung neuer Spielarten. Erst die Überproduktion sterblicher Organismen erzeugt den Kampf ums Dasein, der der Motor der Entwicklung ist.

Für scheinbar unzweckmäßige Formen und Vorgänge (Schneckenkopulation und künstlerische Werte des Vogelsanges) erscheint mir eine psychologische Deutung (Lust) auch unter darwinistischen Gesichtspunkten nicht unberechtigt. Eine Entwicklungsrichtung kann einen Schritt weit zweckmäßig sein, und die Überschüsse werden in Kauf genommen (Orthogenese). Die orthogenetische Tendenz mag als psychologisches Korrelat in manchen Fällen etwas wie Lust haben.

H. FRIEDRICH-FREKSA, Tübingen: *Strukturforschung am Tabakmosaikvirus*.

Die TMV-Moleköl ist ein starres Stäbchen. Das Molekulargewicht beträgt nach den letzten Sedimentations- und Diffusionsmessungen von Bergold und Schramm 40×10^6 . Aus dem Röntgendiagramm ergibt sich nach Bernal und Fankuchen der Querschnitt eines regulären Sechsecks mit der Seitenlänge 87 Å, so daß das Stäbchen etwa 150 Å dick ist. Die Dichte beträgt 1,34, daraus errechnet sich eine Länge des Stäbchens von etwa 2500 Å. Die elektronenmikroskopisch gemessenen Längen schwanken zwischen 2000 und 3000 Å. Die Streuung der Teilchenlängen bei elektronenmikroskopischen Aufnahmen beruht wahrscheinlich auf sekundären Veränderungen, denn Sigurgeirson und Stanley konnten kürzlich bei ganz frischen Präparaten sehr einheitliche Teilchenlängen von 2800 Å feststellen.

Die Auswertung des Röntgendiagramms durch Bernal und Fankuchen hat ferner ergeben, daß das TMV der Länge nach einen periodischen Aufbau besitzt mit einer Periodenlänge von 68 Å. Es wird eine Elementarzelle gefunden mit dieser Länge von 68 Å und einem rhomboedrischen Querschnitt mit der Seitenlänge von 87 Å. Demnach liegen in einem Querschnitt 3 Elementarzellen nebeneinander und fügen sich zum regulären Sechseck zusammen, während der Länge nach etwa 36—40 solcher Dreierpakete hintereinander angeordnet sind (Bild 1).

Unter schwacher Alkali-Einwirkung ($\text{pH} 8-10$) zerfällt das TMV in Bruchstücke, wie Schramm festgestellt hat. Der Vorgang verläuft in zwei Phasen. Erst findet eine Inaktivierung statt, dann folgt der Zerfall der Molekel in kleinere Bruchstücke.

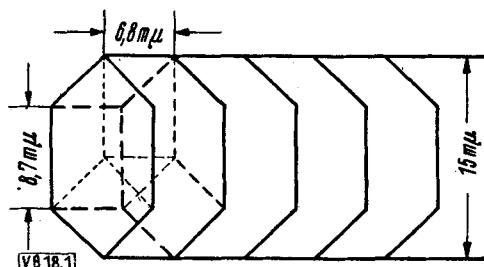


Bild 1

Aus der Bestimmung des f/f_0 -Verhältnisses der Spaltstücke konnte Schramm feststellen, daß zunächst ein Zerfall durch Querspaltung in $5/6$, $4/6$ usw. bis $1/6$ stattfindet, wobei $5/6$ und $1/6$ bevorzugt auftreten. Unter geeigneten Bedingungen lassen sich einheitliche $1/6$ erzielen. Die Sechstel zerfallen durch Längsspaltung in 18 Untereinheiten, die ein Molekulargewicht von 360000 besitzen, 400 Å lang und etwa 28×42 Å breit sind. Diese Bruchstücke können wiederum durch Querspaltung in drei Untereinheiten vom Molekulargewicht 120000 zerlegt werden. Sie haben dann die doppelte Länge der von Bernal und Fankuchen festgestellten Periode von 68 Å, sodaß sie möglicherweise nochmals aus zwei Untereinheiten bestehen. Bei den Bruchstücken von dem Molekulargewicht 360000 ($1/108$ der ursprünglichen Größe) treten etwa zu gleichen Teilen nukleinsäure-freie und nukleinsäure-haltige Bruchstücke auf.

Schramm konnte feststellen, daß die Spaltung des Virus reversibel ist, wenn man die Lösung der Bruchstücke wieder schwach ansäuert. Man kann von Teilchen von der Größe 120000 ausgehen und erhält völlig einheitlich die Teilchen wieder von etwa 360000 Molekulargewicht, während sich die ursprüngliche Teilchengröße von 40 Mill. nicht ganz so einheitlich wieder herstellen läßt, wie sie von vornherein vorhanden war. Irreversibel blieb in allen Versuchen die Inaktivierung des Virus. Die Rekombination der Bruchstücke erfolgt fast momentan in der Größenordnung von Sekunden, der Vorgang der Inaktivierung verläuft viel langsamer in der Größenordnung von Minuten.

Für den Vorgang der Inaktivierung sind zwei Annahmen möglich: a) Ein Stoff, der abgetrennt wird. Systematische Versuche in dieser Richtung haben keinen Anhaltspunkt dafür gegeben. b) Bestimmte Ordnung, die zerstört wird, dafür spricht, daß das rekombinierte Virus leichter spaltbar zu sein scheint als in seinem ursprünglichen Zustand.

Bei der Deutung der Rekombination bereitet es besondere Schwierigkeiten zu verstehen, wie eine lineare Aggregation (von 120000 zu 360000 und von $1/6$ zu $1/6$) bei einer bestimmten Größe ihr Ende findet. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Endgröße nicht durch Abbruch einer Kettenreaktion durch Blockierung der Enden durch Fremdstoffe erfolgen kann, weil unter den sehr verschiedenen Bedingungen in der Pflanze und im Reagenzglas die gleiche Endgröße zustande kommt. Die Endgröße muß also durch die Eigenschaften der Teilchen selbst bestimmt sein.

Zur gedanklichen Analyse des Vorgangs können 4 verschiedene Fälle unterschieden werden, je nach dem, ob man die Bruchstücke von vornherein als gleich oder als verschieden voraussetzt und ob man eine Wechselwirkung zwischen ihnen bei der Anlagerung annimmt oder nicht. Unter Wechselwirkung soll hierbei verstanden werden, daß die Fähigkeit des Bruchstückes an einem Ende ein Teilchen anzulagern verändert wird, wenn am anderen Ende eine Anlagerung erfolgt. Es ergeben sich also folgende Fälle:

- 1) Bruchstücke gleich, keine Wechselwirkung
- 2) Bruchstücke ungleich, keine Wechselwirkung
- 3) Bruchstücke gleich, Wechselwirkung
- 4) Bruchstücke ungleich, Wechselwirkung

Für den Fall 1) könnte etwa ein Gegeneinanderwirken von Grenzflächenspannung und Dissoziation angenommen werden. Es ergibt sich aber, daß auf diese Weise niemals ein Maximum der Zahl der Teilchen für eine bestimmte Größe erzielt werden kann, vielmehr müssen dann immer die kleinsten Teilchen am häufigsten sein. Allerdings kann für den Fall 1) ein Maximum erzielt werden für das Gesamtgewicht aller Teilchen von einer bestimmten Größe, wie es durch die Ultrazentrifugenmessung erfaßt wird¹⁾, aber nicht für das Maximum der Zahl der Teilchen bei einer bestimmten Größe, wie es durch die elektronenmikroskopischen Aufnahmen erfaßt wird. Der Fall 1) kann also ausgeschaltet werden.

Der Fall 2) könnte eine Erklärung liefern, wenn 6 verschiedene Bruchstücke vorhanden wären, von denen jedes nur mit ein oder zwei bestimmten anderen sich verknüpfen kann. Es wurden zwar zweierlei Bruchstücke gefunden, nämlich nukleinsäure-haltige und nukleinsäure-freie, es ergab sich aber, daß auch die nukleinsäure-freien Bruchstücke in derselben Weise rekombinieren können wie die nukleinsäure-haltigen. Die nukleinsäure-freien Bruchstücke sind aber untereinander nach den sehr empfindlichen Kriterien des elektrophoretischen und

des serologischen Verhaltens nicht voneinander verschieden. Insbesondere ergab die serologische Untersuchung, daß der sehr feine Unterschied, der in der Lagerung der Aminosäuren zwischen zwei nahe verwandten Stämmen des TMV besteht, in sämtlichen Spaltstücken vorhanden ist. Damit wird der Fall 2) und 4) unwahrscheinlich.

Der Fall 3) würde bedeuten, daß die Bruchstücke zunächst untereinander gleich sind, aber durch Verknüpfung ungleich werden. Das könnte nach einem Gedanken von Heisenberg und v. Weizsäcker dadurch geschehen, daß die freien Kettenenden der Bruchstücke durch die Verknüpfung in einer bestimmten Weise festgelegt werden, die nun auch eine bestimmte Lage des Kettenendes am anderen Ende zur Folge hat. Wenn auf diese Weise zwei und drei verschiedene Lagen in verschiedenen Ketten nebeneinander laufen, so kann gerade mit der Zahl 6 ein Abschluß erreicht werden. Insbesondere hat v. Weizsäcker darauf hingewiesen, daß das Auftreten der Zahl 2, 3 und 6 bei der Spaltung und Rekombination einen geometrischen Grund nahe legt.

H. FRIEDRICH-FREKSA, Tübingen: Eine Modellvorstellung des Vorgangs der Selbstvermehrung.

Eine Vorstellung über die Selbstvermehrung biologischer Struktureinheiten darf davon ausgehen, daß ein Aufbau aus kleineren Einheiten in unmittelbarer Nachbarschaft einer vermehrungsfähigen Einheit stattfindet, unter deren Einwirkung die Bausteine in der richtigen Ordnung zusammengefügt werden. P. Jordan²⁾ hat eine Hypothese aufgestellt, die zur Erklärung solcher ordnender Kräfte von der quantenmechanischen Resonanz Gebrauch macht. Bei der Durchführung dieser Hypothese entstehen physikalische Schwierigkeiten, auf die Pauling und Delbrück³⁾ hingewiesen haben.

Vorl. hat eine andere Modellvorstellung entwickelt⁴⁾. Ausgangspunkt ist die Feststellung, daß alle bisher mit Sicherheit als autonom vermehrungsfähigen Gebilde, nämlich Chromosomen, Virusproteine und Plastiden Nukleoproteide sind. Ferner wird die Erfahrung benutzt, daß bei der Konjugation homologer Chromosomen bereits ein Vorgang bekannt ist, bei dem eine spezifische Anlagerung homologer Teile stattfindet. Wenn man annimmt, daß bei der Bindung von Nucleinsäure an Eiweiß die negativen Phosphorsäure-Gruppen der Nukleinsäure sich scitlich an die positiven Gruppen des in die Eiweißmolekel in bestimmter Ordnung eingebauten Arginin anlagern, so resultiert eine charakteristische Anordnung von Dipolen quer zur Längsachse im Nukleoproteid, die eine spezifische Anziehung von entsprechend gelagerten Dipolen eines ande-

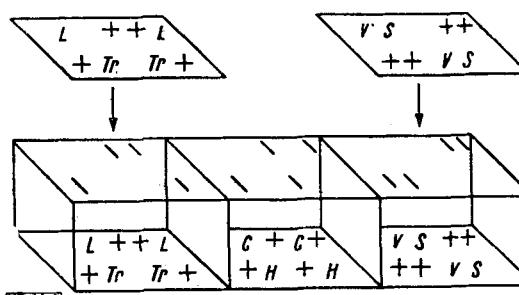


Bild 2

Schema der Anlagerung von basischen Polypeptiden an ein Nukleoproteid; + bedeutet Guanido-Gruppen, — Phosphorsäure-Gruppen, Tr, C, V, S usw. verschiedene Aminosäuren, z. B. Tryptophan, Cystin, Valin, Serin.

ren Fadens zur Folge haben muß. Die Nukleinsäure wird also als ein plastisches Negativ angesehen, über das beim Verdopplungsvorgang die Reproduktion des Positivs der Eiweißstruktur verläuft. Bild 2 gibt hiervom ein Schema. Für die wirksamen Bezirke ist ein Ladungsmuster angenommen worden, das aus vier positiven Ladungen besteht, auf die vier negative Ladungen entsprechend angelagert sind. Da Bausteine mit verschiedenem Ladungsmuster auch verschiedene Aminosäuren enthalten, so können auch Aminosäuren, die nicht am Ladungsmuster beteiligt sind, dennoch spezifisch mit eingelagert werden. Bei einer chemischen Abänderung der vermehrungsfähigen Einheiten werden daher nur Änderungen am Ladungsmuster reproduziert, aber nicht Änderungen an anderen Bestandteilen.

Die Fläche der Seitenkette, nicht die der H-Bindungen, muß als Vermehrungsfläche gewählt werden. Diese Fläche ist nicht ganz eben zu denken, sondern durch die winkligen Seitenkettenverknüpfungen gewellt, wodurch die Anordnungsmöglichkeiten von Ladungsmustern vermehrt werden. Es wäre zu untersuchen, ob es Spaltungen nach dieser Fläche z. B. an Lipoidwassergrenzflächen gibt. Die Bausteine, aus denen sich der Eiweißanteil aufbaut, müssen etwa von der Größe von sechs bis zwölf Aminosäuren gedacht werden, damit sie eine spezifische Konfiguration haben. Das entspricht den Feststellungen von Landsteiner an Polypeptidhaptenen und würde bei einem mittleren Gehalt von Arginin etwa 2-4 positive Guanido-Gruppen pro Baustein bedeuten, was für eine spezifische Anlagerung genügen würde. Um aber eine spezifische Konfiguration festzulegen, scheint es nötig, die Peptide der Bausteine durch Seitenkettenbindungen miteinander zu verknüpfen.

¹⁾ Physik. Z., 39, 711 [1938].

²⁾ Science [London] 92, 77 [1940].

³⁾ Naturwiss. 28, 376 [1940]; Vortrag in der Biophysikalischen Gesellschaft, Berlin-Buch [1944].

¹⁾ Vgl. die Berechnungen von Flory, J. Amer. Chem. Soc. 64, 2205 [1942]; 58, 1877 [1936] an Hochpolymeren.

Borsok und Huffman⁸⁾ haben darauf hingewiesen, daß der Aufwand an freier Energie für die Peptid-Bindung etwa 2—3 kcal. beträgt, und die Synthese daher nicht von selbst verlaufen kann. Für den geringen aufzuwendenden Energiebetrag könnte der Gewinn an freier Energie bei der Anlagerung bereits ausreichen, es gibt aber auch noch andere Möglichkeiten, die der experimentellen Prüfung zugänglich sind. Jedenfalls ist es vorstellbar, daß das spezifische Muster bereits die Aufgabe erfüllt, die reaktionsfähigen Stellen in ihre richtige Lage zueinander zu bringen, sodaß besondere Fermente für die Verknüpfung nicht mehr erforderlich sind.

Da für die Nukleinsäure eine Bindung an das Eiweißmuster vorausgesetzt wird, so kann daraus gefolgert werden, daß ein Überschuß von Nukleinsäure eine Trennung der Partner bewirkt. Damit stimmt überein, daß Caspersson zu Beginn der Prophase eine Nukleinsäure-Vermehrung festgestellt. Bei den Viren möchte ich aber vermuten, daß gar keine Zweitteilung erfolgt, sondern eine Anhäufung von Lagen, die erst beim Zerfall der Zelle in einzelne Teilchen getrennt werden.

Zusammenfassend ergibt sich folgender Ablauf: Zu Beginn flächenhafte Ausbreitung des vermehrungsfähigen Nukleoproteids, vielleicht an einer schon vorhandenen Grenzfläche, sodaß eine Seite abgedeckt wird. Nun erfolgt die Anlagerung der Polypeptid-Bausteine (oder zuerst der Nukleinsäure, je nach dem, welche Fläche als frei vorausgesetzt wird). Hierbei ist zu bedenken, daß ein einzelner Baustein an den wenigen Haftstellen leicht wieder abdissoziert. Festere Haftung findet erst statt, wenn zwei sich benachbart anlegen, sodaß wie beim Krystallwachstum von einer Stelle aus die ganze Fläche überdeckt wird. Nach der Verdoppelung, Trennung durch einen Überschuß neugebildeter, freier Nukleinsäure.

Alle nicht selbst vermehrungsfähigen Eiweißstoffe gehen aus den vermehrungsfähigen durch Umbau bzw. Anlagerung hervor. Dadurch wird verständlich, daß in allen Eiweißstoffen Arginin vorhanden ist, die Aminosäure, die in erster Linie das positiv Ladungsmuster bestimmt. Daneben kann nach Kossels Untersuchungen an den Protaminen vielleicht auch Lysin und Histidin gelegentlich eine Rolle spielen.

Die experimentellen Stützen der Auffassung sind: 1. nur Nukleoproteide sind selbstvermehrungsfähig, 2. in allen Eiweißstoffen kommt Arginin vor, 3. an Viren können Abänderungen vorgenommen werden, die ohne Beeinträchtigung der Vermehrungsfähigkeit nicht reproduziert werden, 4. es gibt Spezifitätsunterschiede der Nukleinsäuren.

Weitere ungeprüfte Behauptungen sind: Jede Veränderung an den Guanido-Gruppen des Arginins stört die Vermehrung, die Nukleoproteide sind im Zustand der Vermehrung nach der Ebene der Seitenketten flächenhaft ausgebreitet, Grundbausteine für die Vermehrung sind spezifische Polypeptide, die aus etwa 6—12 Aminosäuren bestehen. Wenn die Betrachtungen dazu anregen, diese Behauptungen weiter zu prüfen, so ist ihr Zweck damit erfüllt.

K. PATAU: Bericht über die Arbeit von Luria und Delbrück: Mutations of bacteria from virus sensitivity to virus resistance⁶⁾.

Während die Theorie von Delbrück stammt, führte Luria die Versuche an Bakteriophagen (Bakterienvirus α) und ihrem Wirt Escherichia coli B durch. Nach scheinbar vollständiger Auflösung der Bakterien durch zugesetztes Virus pflegen sich innerhalb weniger Stunden Sekundärkolonien von erblich virusresistenten Bakterien zu entwickeln. Manchmal weisen diese Bakterien außerdem morphologische oder physiologische Besonderheiten auf⁷⁾.

Die Verf. diskutieren zwei Hypothesen: 1. Die erbliche Resistenz beruht auf einem Ereignis, das sich vor Viruseinwirkung irgendwann zugetragen hat und wenigstens formal einer Genmutation gleicht. 2. Jedes Bakterium habe eine sehr kleine Wahrscheinlichkeit, den Angriff des Virus zu überleben. Dann handelt es sich bei dem Phänomen um erworbene erbliche Immunität.

Wenn die zweite Hypothese zuträfe, müßte die Anzahl der nach Virusbehandlung gefundenen resistenten Bakterien einer Poisson-Verteilung folgen. Es müßte also die Varianz gleich der mittleren Anzahl sein, während die erste Hypothese eine sehr viel größere Varianz erwarten läßt, da die gefundenen resistenten Bakterien zum Teil zu Klonen gehören, die auf je ein mutiertes Individuum zurückgehen. Die in zahlreichen Versuchen gefundene Varianz entspricht recht gut den nach der ersten Hypothese erwarteten und widerlegt eindeutig die zweite Hypothese. Z. B. war in einem Experiment die beobachtete Varianz 6431 gegenüber einer nach der Poisson-Verteilung erwarteten von 28,6.

Zur Bestimmung der spontanen Mutationsrate bieten sich zwei Wege dar, wobei als Zeiteinheit der durch $\ln 2$ dividierte durchschnittliche Abstand von Teilung zu Teilung verwendet wird:

1. Die mittlere Anzahl m der während des Wachstums einer Kultur aufgetretenen Mutationen kann zwar nicht direkt bestimmt, wohl aber aus der Häufigkeit von Kulturen erschlossen werden, die keine Mutanten enthalten: $p_0 = e^{-m}$. Aus m ergibt sich die Mutationsrate a . So fanden sich in einem Fall unter 87 Kulturen 29, die keine resistenten Bakterien enthielten, woraus unter Berücksichtigung der Größe der Kulturen $a = 0,46 \times 10^{-6}$ folgt.

⁶⁾ Schmidt: Proteins [1938].

⁷⁾ Genetics 28 [1947].

⁷⁾ So hat, Anderson — Proc. Nat. Acad. Sc. 30 [1944] und 32 [1946] — gefunden, daß von 57 virusresistenten Bakterienstämmen 28 die Fähigkeit der Tryptophan-Synthese verloren hatten; er fand ferner, daß Resistenz gegen einen bestimmten Virusstamm in verschiedener Weise mit Resistenz gegen einen oder mehrere andere Virusstämme verbunden sein kann, aber nicht muß.

2. Dieser Weg macht volleren Gebrauch von der verfügbaren Information, indem von der durchschnittlichen Anzahl ρ der Mutanten pro Kultur ausgegangen wird. Es ist $\rho = t N_t$, wobei N_t die Anzahl der Bakterien zur Zeit t darstellt. Der oben schon herangezogene Versuch ergibt $a = 0,62 \times 10^{-6}$; andere Versuche liefern kleinere oder größere Werte, die sich aber in derselben Größenordnung halten. — Delbrück selber findet etwas größere und mit dem ersten Verfahren nicht ganz so gut übereinstimmende Werte, da er es für richtig hält, bei der Berechnung die ersten Generationen auszulassen, weil in ihnen nur sehr selten eine Mutation zu erwarten ist, die dann aber eine unverhältnismäßig große Zahl von Mutanten zur Zeit der Beobachtung liefert. Da dieser Fall aber, wenn er einmal eintreten sollte, aus dem Beobachtungsmaterial nicht ausgeschaltet werden kann, stellt seine Nichtberücksichtigung bei der Berechnung m. E. eine unzulässige Auslese dar.

Die Verf. erwähnen ein Experiment, bei dem eine Kultur nach Abschluß des Wachstums zu verschiedenen Zeiten auf ihren Gehalt an Mutanten geprüft wurde. Dabei erwies sich der Anteil resisterter Bakterien als konstant, es scheint also der Mutationsvorgang an die Vermehrung gebunden zu sein.

TH. FÖRSTER, Göttingen: Energiewanderung⁸⁾.

Zum Verständnis der Energiewanderungserscheinungen in biologischen Systemen scheint ein nichtbiologisches Beispiel recht wertvoll zu sein, das zwar lange bekannt, aber im Zusammenhang mit den vorliegenden biologischen Problemen noch nicht diskutiert worden ist. Es ist dies die sog. Konzentrationsdepolarisation in Lösungen fluoreszierender Farbstoffe.

Eine verdünnte Lösung von Fluorescein in Glycerin ergibt bei polarisierter Einstrahlung stark polarisiertes Fluoreszenzlicht. Dies ist unter der Annahme verständlich, daß das Elektronensystem der Molekel sich wie ein eindimensionaler Oszillator verhält. Die Oszillatoren der verschiedenen Moleküle liegen in der Lösung in isotroper Verteilung vor. Sie werden aber durch polarisiertes Licht je nach ihrer Orientierung zum elektrischen Schwingungsvektor bevorzugt angeregt, so daß die Richtungsverteilung in den angeregten Molekülen anisotrop ist. In zähen Lösungsmitteln wie Glycerin bleibt diese Anisotropie bis zur Ausstrahlung (nach etwa 10^{-6} sec) bestehen, sodaß diese polarisiert erfolgt.

Diese Polarisation besteht jedoch nur in verdünnten Lösungen. Beim Übergang zu konzentrierten Lösungen beobachtet man eine Abnahme des Polarisationsgrades, die Konzentrationsdepolarisation. Der Halbwert liegt bei Fluorescein und ähnlichen Farbstoffen bei einer Konzentration von etwa 3×10^{-3} Mol/l. wobei die Molekulabstände etwa 50 \AA betragen. Dabei sind die übrigen Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften der Lösung kaum geändert.

Die einzige mögliche Deutung der Konzentrationsdepolarisation hat J. Perrin (1924) durch die Annahme eines Übergangs der Anregungsenergie gegeben. Ursache ist die zwischen den Molekelspektatoren bestehende elektrostatische Kopplung. Eine quantitativ ausreichende Theorie ist erst jetzt unter Berücksichtigung der Kopplung zwischen Elektronen- und Kernbewegung der Molekülen gegeben worden. Für den kritischen Molekulabstand, unterhalb dessen der Übergang stattfindet, liefert sie den Wert

$$d = \frac{\lambda}{2 n \pi} \sqrt{\frac{3 - \eta^2}{\frac{8}{\tau \Delta v}}}$$

Dabei ist λ die Wellenlänge des Absorptionsgebietes, n der Brechungsindex des Lösungsmittels, η die Quantenausbeute der Fluoreszenz, τ die mittlere Anregungsdauer und Δv ein Maß für die gegenseitige Überdeckung von Absorptions- und Fluoreszenzspektren, das folgendermaßen definiert ist:

$$\Delta v = \frac{\int a(v) dv \cdot \int f(v) dv}{\int a(v) \cdot f(v) dv} \quad a(v): \text{Absorptionskoeffizient}, \\ f(v): \text{Fluoreszenzenergie, beide als Funktion der Frequenz } v$$

Für Fluorescein und ähnliche Farbstoffe ergibt sich hieraus der richtige Wert des kritischen Molekulabstandes und der entsprechenden Konzentration. Auch der Energieübergang bei höheren Konzentrationen, dessen Dauer mit der 6ten Potenz des Molekulabstandes und daher umgekehrt proportional dem Quadrat der Konzentration in der Lösung abnimmt, wird richtig wiedergegeben.

Eine sehr niedrige kritische Konzentration, nämlich etwa 8×10^{-4} Mol/l, berechnet man aus den vorliegenden spektroskopischen Daten für Chlorophyll a, den Hauptbestandteil des natürlichen Chlorophyll. Im Chloroplasten ist dieses in etwa der hundertfachen Konzentration vorhanden, woraus sich die Möglichkeit einer Energiewanderung zu etwa 10^4 Molekülen vor der Ausstrahlung ergibt. Die von Gaffron und Wohl angenommene Wanderung der Anregungsenergie von etwa 1000 Molekülen zu einem lokalisierten Reaktionszentrum der Photosynthese erscheint so auf Grund der physikalischen Eigenschaften der Chlorophylmolekel möglich.

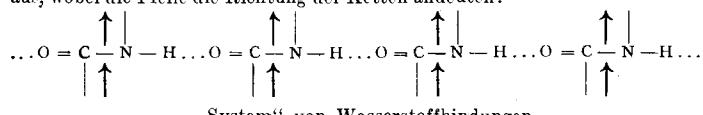
Bei Farbstoffen beobachtet man eine Energiewanderung zu einer so großen Zahl von Molekülen nicht. Ursache ist die Lösung der Fluoreszenz in starker konzentrierten Lösungen. Diese ist auf eine Vernichtung der Anregungsenergie durch die in geringer Konzentration vorhandenen Doppelmoleküle zurückzuführen. Daß solche in der Eiweißsubstanz des Chloroplasten beim Chlorophyll nicht vorliegen, erscheint bei einem geordneten Einbau der Moleküle verständlich.

⁸⁾ Vgl. auch: Th. Förster, Energiewanderung und Fluoreszenz, Naturwiss. 33, 166 [1946]; Z. Naturforsch. 2b, 174 [1947]; Ann. Physik (6) 2, 55 [1948].

Auch zwischen verschiedenartigen Molekülen sollte ein Energieübergang dieser Art bestehen. Er ist bei der vorliegenden Konzentration rasch genug, um eine vollständige Übertragung der von den Molekülen des Chlorophyll b absorbierten Energie zu denjenigen des Chlorophyll a zu gestatten. Von den anderen Pigmenten des Chloroplasten ist zumindest das Carotin in der Lage, einen großen Teil der absorbierten Energie dem Chlorophyll a zu übertragen und so der Photosynthese nutzbar zu machen.

K. WIRTZ, Göttingen: Wasserstoff-Bindungen und Protein-Eigenschaften.⁹⁾

1. Wasserstoff-Bindung. Eine wichtige Rolle für die geordnete Faltung der Polypeptid-Kette in den Proteinen spielen die Wasserstoff-Bindungen zwischen den Carbonyl- und den Imino-Gruppen der Aminosäure-Reste. Sie bilden sich zwischen den Ketten nach folgendem Schema zu langen „Systemen“ aus, wobei die Pfeile die Richtung der Ketten andeuten:



„System“ von Wasserstoffbindungen

Die Wasserstoff-Bindung (....) ist in erster Näherung ein elektrostatischer Effekt zwischen den polaren Gruppen $\text{C}=\text{O}$ und $\text{N}-\text{H}$. Man muß jedoch annehmen, daß außerdem die Imid-Gruppe $\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{H}$ beim Eingehen einer Wasserstoff-Bindung innerlich dadurch „stabilisiert“ wird, daß ihre innere Resonanz (die den beiden kanonischen Valenzformen $\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{H} \longleftrightarrow$

$\text{O}^-\text{C}=\text{N}^+$) — Hentspricht und bekanntlich eine Verfestigung von ca. 21 Kcal/Mol (Pauling) zur Folge hat) infolge der elektrischen Symmetrisierung noch weiter verbessert wird. Für diese Stabilisierung durch die Wasserstoff-Bindung wird in vorläufiger Wert von rund 1 Kcal/Mol im besten Fall abgeschätzt, um den die Energie der H-Bindung erhöht wird.

2. Geordnete Faltung und Systemausbildung. Infolgedessen wird beim Aneinanderlegen solcher Gruppen mittels Wasserstoff-Bindungen bei den ersten Schritten die Bindungsenergie des ganzen Systems durch jede neue Gruppe erhöht — d. h. es wird mehr Energie gewonnen, als der einzelnen H-Bindung zunächst entspricht. Dieser Effekt dürfte von Bedeutung für die Erklärung der geordneten Faltung der Polypeptid-Kette im Protein sein. Die Faltung wird stets so erfolgen, daß sich möglichst ausgedehnte „Systeme“ bilden. Erst in einem ausgedehnten System wird durch Neuanlagerung einer Gruppe ein konstanter maximaler Energiebetrag pro Bindung gewonnen.

3. Ladungstransport im System. Ein solches System ist in der Lage, Ladungsänderungen, die an einem „Ende“ entstehen, fortzuleiten. Dabei verschieben sich zwischen den Gruppen die Protonen der Wasserstoff-Bindungen, innerhalb der Gruppen die π -Elektronen der Imid-Gruppen. Man stelle sich z. B. vor, an dem „Enol-Ende“ werde durch einen äußeren Eingriff das Proton aus der N-H Bindung abgespalten. Diese Ionisation bewirkt, daß in der Gruppe ($\text{O}=\text{C}=\text{N}$) die Doppelbindung auch im kanonischen Valenzschema nicht mehr lokalisiert ist. Die negative Ladung verteilt sich auf die ganze Gruppe und übt eine so starke Anziehung auf die benachbarte N-H Gruppe aus, daß deren Proton, wie u. a. aus Überlegungen von Huggins gefolgt werden kann, seinen Platz verläßt und auf das O-Atom der ionisierten Gruppe zu wandert. Gleichzeitig wandert das Proton der 3. Gruppe auf die 2. zu usw. Die negative Ladung, die durch die Ionisation aufgetreten war, verteilt sich auf ... Vgl. dazu Z. Naturforsch. 2b, 264, 304 [1947], sowie Werner Schmitt, ebda.

diese Weise in das System hinein und ist nicht bei einer einzelnen Imid-Gruppe lokalisiert. Die Verteilung der Ladung auf das System bzw. einen Teil des Systems ist energetisch günstiger als ihre Lokalisation bei einer Imid-Gruppe. Man sieht also, daß sowohl hinsichtlich der Wasserstoff-Bindungsenergien als auch bei der Ladungsfortleitung ein „System“ als ein zusammenhängendes Ganzes fungiert, in dem der physikalische Zustand der einzelnen Imid-Gruppe durch die übrigen Gruppen des Systems mitbestimmt ist. Die zwischenmolekularen Energiebeträge, um die es sich handelt, sind zwar absolut genommen gering, doch gerade von der Größenordnung, wie sie bei zwischenmolekularen Effekten in Proteinen z. B. der Denaturierung gefunden werden.

4. Energieleitung und Treffbereich. Die Fähigkeit, eine Ladung über das ganze System zu verteilen, gestattet, die Energieleitungseffekte, wie sie von der Strahlengenetik für die Nucleoproteide gefordert werden, zu deuten. Dort wird gefunden, daß Energiequanten, die in einem bestimmten „Treffbereich“ absorbiert werden, stets eine bestimmte makroskopische Mutation hervorrufen; man hat die Hypothese aufgestellt, daß der Mutation eine wohldefinierte und lokalisierte chemische Änderung zugrunde liegt. Die Voraussetzung zu dieser Hypothese ist, daß die Energie aus dem gesamten Treffbereich zum Mutationsort transportiert wird. Das Modell erlaubt, einen solchen „Treffbereich“ zu veranschaulichen. Für den Primärakten der Ionisierung und die Übertragung der Wirkung der entstandenen Ladung auf den Bindungszustand im System der Wasserstoff-Bindungen läßt sich eine Reihe von Vorstellungen bilden. Wir betrachten als einziges Beispiel den soeben besprochenen Fall, daß der Treffer im System der Wasserstoff-Bindungen die Trennung einer Hauptvalenz unter Bildung geladener Bruchstücke zur Folge hat, z. B. Abspaltung des Protons einer OH-Gruppe. Die entstehende negative Ladung verwandelt auf die beschriebene Weise das System in ein Makro-Ion. Dieses Makro-Ion kann eine „freie Valenz“ in zwei Grenzformen betätigen. Entweder es erfolgt Wiederanlagerung des Protons an der alten Stelle, oder am anderen „Ende“ des Systems am endständigen O-Atom der letzten Carbonyl-Gruppe und verwandelt sie in die Enol-Form. Nach dieser Reaktion sind alle Protonen der Wasserstoff-Bindungen verschoben, und im Valenzschema alle Doppelbindungen innermolekular von $\text{O}=\text{C}-\text{N}$ nach $\text{O}-\text{C}=\text{N}$ umgeklappt. Um nun den Treffbereich zu veranschaulichen, werde z. B. verlangt, die durch den Treffer bewirkte „Mutation“ bestehen in dem „ganz bestimmten molekularen Akt“ der Anlagerung des H-Atoms am endständigen Ketonsauerstoff des Systems und seiner Verwandlung in die Enol-Form. Dies kann offenbar stets erfolgen, wenn ein Proton aus irgendeiner der Wasserstoff-Bindungen des Systems durch einen Treffer abgetrennt wird. Zum „Treffbereich“ für diese Anlagerung des H-Atoms an das endständige O-Atom gehören also alle Protonen bzw. alle N-H Bindungen des Wasserstoff-Bindungssystems. Man kann zeigen, daß noch weitere Bindungen dazugehören. Versteht man unter Rückmutation die Entenolisierung der Endgruppe, so kann man leicht einsehen, daß hierfür ein ähnlicher Treffbereich existiert, der von derselben Größenordnung ist, aber um kleine Faktoren verschieden sein kann. Die Größenordnung der so definierten Treffbereiche — die Definition ist wahrscheinlich noch zu eng — ist bei Systemen mit nur 20 bis 30 Carbonamid-Gruppen etwa von der Größe der beobachteten.

Es ist natürlich nicht die Meinung des Verfassers, daß eine Mutation im Protein etwa in einer Keto-Enol-Umlagerung besteht. Es sollte lediglich an einem Beispiel gezeigt werden, wie die freien Valenzen über das System der Wasserstoff-Bindungen wandern, Umlagerungen bewirken oder sich an einer beliebigen Stelle den Aminosäure-Resten oder anderen geeignet angeschlossenen Gruppen anbieten können.

—VB 18—

Rundschau

Die Internationale Chemische Union (ICU) hat nach 9-jähriger Unterbrechung vom 17. bis 24. Juli 1947 mit ihrem XI. Kongreß ihre Arbeit wieder aufgenommen. Die ersten Versuche, die internationalen Beziehungen der wissenschaftlichen Chemiker wieder zu beleben, sind schon im Frühjahr 1945 von H. Tizard, M. T. Bogert und I. Heilbron in England unternommen worden, vorbereitende Besprechungen des Vorstandes der ICU fanden 1946 in London unter der Leitung von R. Robertson statt. — Mit Ausnahme der deutschen und japanischen Gelehrten bleiben alle Vorsitzenden der einzelnen Komitees in ihren Ämtern; anstelle des deutschen Vizepräsidenten Kuhn tritt A. Nesmeyanov (Moskau), v. Eulers Nachfolger ist T. Svedberg (Upsala). Zu den bisherigen treten 3 neue Kommissionen für folgende Arbeitsgebiete: „Makromoleküle“, „Normenarbeit für Laboratoriumsgerät“ und „Geringe Spuren giftiger Substanzen in Industriearmosphären“. — (Chimia 1, 84/85 [1947]).

—169— W.

Absorptionsspektren polarisierter UR-Strahlung untersuchten H. W. Thompson und I. Mann. Die polarisierte Ultrarot-Strahlung wurde mit großen Selen-Spiegeln hergestellt. Kleine Mengen von einfachen Amiden, Dibenzyl oder Benzyl wurden zunächst zwischen Steinsalzplatten geschmolzen und später die Absorption der möglichst linear orientierten Krystalle zwischen 2 bis 15 μ gemessen. Je nachdem ob der polarisierte Strahl längs oder quer zu den Krystallen verlief, ergaben sich spektrale Änderungen. Bestimmte Banden waren in der einen Richtung stark (schwach), in der anderen schwach (stark). Besonders interessant ist der Befund, daß bei einigen Amiden, bei

denen die Valenzschwingungsbanden von $\text{C}=\text{O}$ und $\text{N}-\text{H}$ bei 1655 cm^{-1} und 3250 cm^{-1} stark sind, wenn die der N-H Deformation bei 1545 cm^{-1} schwach ist und umgekehrt. Dies erklärt sich zwangsläufig dadurch, daß die Amide durch Wasserstoff-Brücken assoziiert sind, etwa:



Der Effekt ist in verschiedenen Amiden, wohl dem inneren Bau entsprechend, verschieden stark; er mag zur Strukturuntersuchung von Polyamiden bedeutungsvoll werden. Weitere Arbeiten zur Untersuchung von gedehntem und ungedehntem Kautschuk, Cellulose-Derivaten, Nylon, Peptiden und Proteinen, bei denen zum Teil bereits ähnliche Erscheinungen gefunden wurden, sind im Gange. (Nature [London] 160, 17 [1947].) —Bo. (202)

Das Kohlenstoff-Isotop 14, das, eingebaut in organische Verbindungen, in den USA. häufig als Spuren element bei der Untersuchung biologischer und organisch-chemischer Probleme verwendet wird, ist ein β -Strahler der Halbwertszeit 4700 Jahre und die geringe Energie der ausgesandten β -Teilchen entspricht einem Wert von 0,145 MeV., wie A. F. Reid u. Mitarb. mitteilen. Die Messung ist sehr schwierig, weil ein beträchtlicher Teil der Strahlung bereits in der zu untersuchenden Probe, in der umgebenden Luft und durch das Fenster des Geiger-Müller-Zählrohrs absorbiert wird. Man hat daher die Zählrohrfenster aus äußerst dünnen Glimmerblättchen hergestellt. Eine weitere Verbesserung der Meßtechnik wird nun von W. G. Dauben u. a. angegeben.