

trägliches Tempern der aufgedampften Schicht ist günstig, Temperung nach vorheriger Elektronenbestrahlung führt jedoch in verstärktem Maße zu Sublimation, bewirkt durch Elektronenbeschädigungen.

E. BAUER, München: *Neue Ergebnisse zur Struktur reflexvermindernder Schichten durch Kombination von Elektronenmikroskopie und Elektronenbeugungsuntersuchungen.*

An im Vakuum aufgedampften Schichten von Calciumfluorid und Lithiumfluorid wurden durch elektronenmikroskopische Abbildungen der Oberfläche und Elektronenbeugung Untersuchungen über Kristallorientierung und -habitus ausgeführt. Bei senkrechter Bedampfung tritt eine einfache, bei schräger eine zweifache Orientierung auf. Bei einem Bedampfungswinkel von 30° ist der Orientierungsgrad am stärksten und die Teilchengröße am einheitlichsten.

R. MELDAU, Harsewinkel: *Diatomit als Indikator technischer Vorgänge.*

Durch Zugabe von Diatomit zu der Flugasche eines Industriekamins ist es möglich, die Reichweite der Staubablagerung des betreffenden Kamins zu bestimmen. Der im Gelände niederfallende Staub wurde gesammelt und elektronenmikroskopisch auf das Vorhandensein von Bruchstücken der Diatomeenschalen untersucht.

W. MADER, KAPFENBERG und O. REITER, Graz: *Über Bestimmungen der Korngrößenverteilung von technischen Proben.*

Bei der Bestimmung der Korngrößenverteilung pulverförmiger Objekte aus übermikroskopischen Bildern ist es wesentlich, daß die tatsächlichen Verteilungsverhältnisse durch die Präparation nicht verfälscht werden. Um die bei Proben mit stark unterschiedlicher Teilchengröße auftretenden Schwierigkeiten auszuschalten, sind die nach Ultraschallbehandlung und Sedimentation erhaltenen verschiedenen Fraktionen untersucht worden.

G. BEHRENS, M. KNOCH und H. KÖNIG, Darmstadt: *Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Netzschwefel.*

Trotz des hohen Dampfdruckes von Schwefel ist es gelungen, Schwefelkolloide, die als Pflanzenschutzmittel Verwendung finden, elektronenmikroskopisch zu untersuchen. Beim Eintrocknen einer wäßrigen Suspension von Netzschwefel bilden sich fadenförmige Strukturen aus. Langsames Eintrocknen begünstigt die Fadenbildung. Je kleiner die Teilchen des Ausgangskolloids, umso stärker ist die Fadenbildung ausgeprägt. Ein Herabsetzen der Oberflächenspannung der Suspension vermindert die Ausbildung der Fäden. Bei Temperaturerhöhung kontrahieren die Fäden.

TH. NEMETSCHKE und U. HOFMANN, Darmstadt: *Zur Kenntnis einiger anorganischer Faserstoffe.*

Bei der SiO₂-Herstellung tritt ein Produkt mit einer feinen Faserstruktur auf. Man kann Hohlfasern in glatt gestreckter und spiralförmiger Anordnung beobachten. Auch amorphe Kieselsäure bildet Fasern von 100 bis 150 Å Dicke. Bei der Reduktion können Fasern von Silicium entstehen. Thoriumsulfat zeigt das gewohnte Bild einer faserförmigen Struktur, während sich bei Thoriumchromat bei der Behandlung der Kristallplättchen mit Wasser Bündel von Fasern ausbilden.

E. BRÜCHE und G. SCHIMMEL, Frankfurt/Main: *Über die Härte der Glasoberfläche.*

Mit einem Mikroschreiber wurden auf verschiedenen Gläsern Ritzspuren mit einem Diamanten bei verschiedenen Belastungen erzeugt und elektronenmikroskopisch untersucht. Die Auswertung der Ergebnisse zeigte, daß bei einem alten Glasobjektträger eine etwa 0,08 µ dicke, recht weiche Schicht an der Oberfläche entstanden ist, die möglicherweise aus Kieselgel besteht.

H. PFISTERER, Karlsruhe: *Bruchgefügeuntersuchungen in der Werkstoff-Forschung.*

Bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung an Bruchflächen kann man sowohl durch den Bruch freigelegte Gefüge als auch beim Brechen entstandene Gefüge sehen. Als Präparationsmethode ist das Triäthyl-SiO-Abdruckverfahren für die Abbildung von Bruchflächen geeignet. Als Beispiele wurden Ergebnisse folgender Untersuchungen angeführt: Verfolgung des Sinterverlaufs bei Bariumtitanat, wobei die Kristallite bei steigender Sinter Temperatur wachsen, Porenbildung bei Ferriten und die Gefüge-Entwicklung bei Sinterhartmetallen, bei denen das Auftreten von TiC-WC-Mischkristallen sichtbar gemacht wurde.

H. K. GÖRLICH und H. GOOSSENS, Aachen: *Die Lösungssatzung als Isolierverfahren von Gefügebestandteilen in technischen Eisenwerkstoffen zur Untersuchung unter dem Elektronenmikroskop.*

Bei der Untersuchung von Oberflächen im Elektronenmikroskop unter Anwendung des Lackhäuten-Abdruckverfahrens kann man durch die dünne Lackhaut hindurch eine lösende Ätzung der Eisenprobe vornehmen und die dabei freigelegten unlöslichen Gefügebestandteile (Zementit) zusammen mit der Abdruckfolle von der Probe abziehen und abbilden. Man hat dabei gegenüber anderen Isolierverfahren den Vorteil, die isolierten Bestandteile in ihrer ursprünglichen Lage zueinander auch im Abdruck sehen zu können. Eine Identifizierung der Teilchen ist durch Feinstrahlbeugung möglich.

H. K. GÖRLICH und H. GOOSSENS, Aachen: *Elektronenoptische Untersuchung von Korngrenzen und Korngrenzen-Zwischenstoffen in technischen Eisenwerkstoffen mit Hilfe eines neuen Dünnschliffverfahrens.*

Zur Vorbereitung der Proben wurde ein Verfahren beschrieben, das es ermöglicht, Dünnschliffe von etwa 10 bis 20 µ herzustellen. Durch teilweises Lösen wird die Schicht so dünn erhalten, daß sie direkt elektronenmikroskopisch untersucht werden kann. Die Kristallform und Anordnung der Korngrenzen-Zwischenstoffe ist dargestellt und ihre Struktur durch Feinstrahlbeugung bestimmt worden. Es treten hauptsächlich oxydische Einschlüsse auf: SiO₂, Al₂O₃, MgO und Spinelle.

O. RÜDIGER und W. KINNA, Essen: *Elektronenmikroskopische Beobachtungen bei der Oxydation einer TiC-Co-Legierung.*

Die Legierung 80 % TiC + 20 % Co besteht aus einem gesinterten heterogenen Gemenge von TiC und Co. Bei der Oxydation des Materials an Luft bildet sich eine heterogene Oxydschicht aus. Nach Röntgen- und Elektronenbeugungsuntersuchungen sowie elektronenmikroskopischen Bildern von Oberflächenabdrücken wuchert das aus dem leichter oxydierbaren Co entstandene Co₂O₃ über die ursprünglichen Korngrenzen hinaus. Aus dem TiC entsteht feinkörniges TiO₂. [VB 671]

Kanadisches Forum für Hochpolymere

Bildley College, St. Catharines, Ontario, 14. bis 15. April 1955

Unter dem Vorsitz von **E. V. V. Nicholls**, Montreal, fand das sechste kanadische Forum für Hochpolymere statt.

J. A. MANSON und L. H. CRAGG, Hamilton: *Über die Herstellung verzweigter Polystyrole unter kontrollierten Bedingungen.*

Sowohl der Abstand der Zweigstellen voneinander als auch die Länge der Verzweigungen konnte kontrolliert werden. Styrol wurde in einem Redox-System in Emulsion polymerisiert. Als Kottenstarter verwandte man ein Polystyrol-hydroperoxyd, das durch Oxydation von Polystyrol erhalten wurde. Sowohl der Polymerisationsumsatz wie die Viscositätszahl des Ausgangsproduktes und die Abnahme des Hydroperoxyd-Gehalts mit fortschreitender Polymerisation deuten auf die Bildung eines Pfropfpolymeren. Verschiedene Ausgangspolymeren wurden verwendet: das Molekulargewicht schwankte zwischen 2.10⁵ und 10.10⁶ und der Hydroperoxyd-Gehalt zwischen 0 und 16 Gruppen per 1000 Monomereinheiten. Der erhaltene Verzweigungsgrad ist proportional dem Hydroperoxyd-Gehalt der Ausgangspolymeren. Vorläufige Viscositätsmessungen ergaben zunächst, daß die Huggins-Konstante k' der Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität innerhalb der Meßfehler nicht vom Verzweigungsgrad abhängt.

F. R. EIRICH und R. T. WOODHAMS, Brooklyn: *Die Polymerisationskinetik des Vinylpyrrolidon in wäßrigen Lösungen*

Als Kettenstartersystem wurde Wasserstoffperoxyd/Ammoniak benutzt. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit kann durch folgende Gleichung dargestellt werden (M Monomer).

$$-(dM/dt) = \text{konst.} (HO_2H)^{1/2} (NH_4^+)^{1/2} (M)^{3/2}$$

Polymere, die so hergestellt wurden, tragen eine Carboxyl-Endgruppe und zeigen ein entsprechendes elektrophoretisches Verhalten. Die Carboxyl-Gruppen stammen wahrscheinlich von einer Übertragungsreaktion mit H₂O₂ her, durch die die Hydroperoxyd-Gruppen am Polymeren gebildet werden, die anschließend der Luftsauerstoff zu Carboxyl oxydiert.

R. V. V. NICHOLLS, Montreal: Über eine neue Methode zur Synthese von Peptiden.

α -Aminosäuren werden an einem Ionenaustauscher (Dowex 1), der quartäre Ammoniumhydroxyd-Gruppen enthält, gebunden. Anschließend wird ein Lösungsmittelaustausch vorgenommen: Wasser-Alkohol-Benzol. Im benzolischen System kann die freie Amid-Gruppe der am Ionenaustauscher gebundenen Aminosäure mit der Carboxyl-Gruppe eines zur Reaktion geeigneten Aminosäure-Derivates zur Reaktion gebracht werden. Bis jetzt wurden auf diese Weise erst Dipeptide hergestellt, aber die Möglichkeit diese Methode auch auf Polypeptide auszudehnen, erscheint durchaus gegeben.

MICHEL PARENT und MARCEL RINFRET, Montreal: Direkte kalorimetrische Messungen der Lösungswärme von Polyvinylacetat in verschiedenen Lösungsmitteln.

Die kalorimetrischen Messungen wurden mit derartiger Genauigkeit ausgeführt, daß der Konzentrationsbereich bis zu 0,1 % ausgedehnt werden könnte. Die Konzentrationsabhängigkeit der Lösungswärme im Bereich verdünnter Lösungen folgt dem van Laarschen Gesetz, d. h. sie ist proportional dem Quadrat der Konzentration. Ein interessantes Ergebnis dieser Messungen ist, daß in einem sogenannten kritischen Konzentrationsbereich (d. h. bei der Konzentration, bei der die in Lösung suspendierten Molekelknäuel sich gerade berühren sollten) eine deutliche Diskontinuität der Konzentrationsabhängigkeit der Lösungswärme auftritt. Dieser Effekt wurde in verschiedenen Lösungsmitteln gefunden und der kritische Konzentrationsbereich variiert entsprechend der Ausdehnung der Molekel in dem entsprechenden Lösungsmittel. Dasselbe gilt auch für die Variation des Molekulargewichts des Polymeren. [VB 678]

GDCh-Ortsverband Heidelberg

am 25. Januar 1955

H. TUPPY, Wien: Untersuchungen über das Cytochrom c.

So gut die prosthetischen Gruppen der Hämoproteide erforscht sind, so spärlich ist die Kenntnis der Struktur und der besonderen Funktion der Eiweißkomponenten. Für ihre Bedeutung zeugt die Tatsache, daß zahlreiche Hämoproteide die gleiche prosthetische Gruppe aufweisen, jedoch kraft verschiedener Proteinkomponenten grundlegend verschiedene biochemische Funktionen besitzen. Eine besondere Mitwirkung am Zustandekommen der spezifischen Wirksamkeit eines Hämoproteids ist von jenem Teil der Eiweißmolekel zu erwarten, welcher sich in unmittelbarer Nachbarschaft der prosthetischen Gruppe befindet. Als geeignet für die Untersuchung der in einem Hämoproteid dem Hämatin benachbarten Eiweißregion erwies sich das Cytochrom c, da in diesem prosthetische Gruppe und Eiweißkomponente miteinander durch zwei Thioäther-Bindungen fest verknüpft sind (Theorell, Zeile).

Bei schonendem Abbau des Cytochroms c mit Säure¹⁾ und mit proteolytischen Enzymen^{2,3)} konnten Peptide gefaßt werden, die das Porphyrin bzw. Hämatin der prosthetischen Gruppe über Schwefel-Brücken gebunden enthielten und sich auf Grund dieser Markierung mit dem schweren Farbstoffrest durch Adsorptions- und Verteilungsverfahren von anderen Abbaupeptiden trennen ließen. Die Aufklärung der Struktur der erhaltenen farbstoffgebundenen Peptide ergab, daß in Rinder-Cytochrom c in unmittelbarer Nähe der prosthetischen Gruppe folgende Sequenz von 11 Aminosäure-Resten vorliegt: Val-Glu(NH₂)-Lys-CySH-Ala-Glu(NH₂)-CySH-His-Thr-Val-Glu-Lys. Die zwei in diese Kette peptidisch eingebauten Cystein-Reste (CySH) sind in Cytochrom c mit ihren Thiol-Gruppen an die Vinyl-Seitenketten einer Protohämatin-Molekel unter Ausbildung von Schwefel-Brücken addiert. Im Cytochrom c des Pferdes und Schweines⁴⁾, jedoch auch in Lachs-Cytochrom⁵⁾, ist die Aminosäure-Sequenz, an deren beiden Schwefel-Atomen die prosthetische Gruppe „befestigt“ ist, völlig identisch mit der in Rinder-Cytochrom c aufgeklärten; in Cytochrom c aus Hühnerherzen⁶⁾ ist hingegen der zwischen den beiden CySH liegende Alanin-Rest durch einen Serin-Rest ersetzt.

Abgesehen von diesem Beispiel für das Vorliegen einer Artsppezifität der Aminosäure-Sequenz verdient Beachtung, daß in der un-

tersuchten Aminosäurefolge dem einen CySH ein Histidin-Rest benachbart ist. Theorell hatte vor Jahren die Hypothese aufgestellt, daß in Cytochrom c ein oder zwei Imidazol-Gruppen von Histidin-Resten mit dem Eisenatom der prosthetischen Gruppe unter Hämochrom-Bildung verbunden seien. Es wurde daher untersucht, ob der in der aufgeklärten Aminosäure-Sequenz vorkommende Histidin-Rest, welcher für eine Koordinierung mit dem Hämatin-Eisen sterisch prädestiniert zu sein scheint, eine der von Theorell angenommenen hämochrom-bildenden Gruppen ist⁶⁾.

Die durch Abbau von Cytochrom c mit Trypsin oder Pepsin erhaltenen Hämopeptide erwiesen sich, im Gegensatz zu Cytochrom c, als bar jeder Wirksamkeit im Bernsteinsäureoxydase- und Cytochromoxydase-System; sie besitzen jedoch beträchtliche oxydatische und peroxydatische Aktivität^{3,4)}. [VB 670]

Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg

am 2. Mai 1955

HERMANN BLASCHKO, Oxford/England: Neuere Beobachtungen über Stoffwechsel und intrazelluläre Lokalisation der biogenen Amine.

Beim Studium der Adrenalin-(Noradrenalin)-Synthese durch die Nebenniere mit radioaktiven Vorstufen, war es notwendig, kleine Adrenalin-Mengen quantitativ zu erfassen; dies erwies sich jedoch direkt als unmöglich, da unerwartet große Mengen diesesamins (etwa dem Kalium-Gehalt entspr.) in den Nebennieren aufgefunden wurden. Es galt also eine Methode zu finden, die ihre schonende Entfernung — ohne Störung der synthetisierenden Enzym-Systeme in den Nebennieren-Zellen — ermöglicht.

Zunächst wurde erkannt, daß Adrenalin offenbar z. T. in hochmolekularer Bindung vorliegt, denn nach Zentrifugieren von Nebennieren-Homogenaten ließen sich $\frac{2}{3}$ des Adrenalins im Sediment nachweisen. Fraktioniertes Zentrifugieren zeigte die Lokalisation von 75 % des Adrenalins in den sog. „großen“ Granula (wahrsch. = Mitochondrien), nicht in den Mikrosomen. In den Granula selbst ließen sich wiederum 2 Zonen unterscheiden, von denen die schwerere einen sehr viel größeren Adrenalin-Gehalt besitzt. Hier muß also eine ganz beträchtliche Adrenalin-Konzentration vorliegen. Es wird vermutet, daß Adrenalin in den Granula ionogen an die sauren Gruppen einer hochmolekularen Substanz (vielleicht die Sulfosäure-Gruppen von Heparin) gebunden ist. Zur Freisetzung des Adrenalins aus den Granula unter physiologischen Verhältnissen, wie sie etwa bei der Nervenreizung auftritt, ist auffallenderweise keine von den Substanzen (wie z. B. Acetylcholin) fähig, die die Freilegung des Adrenalins aus den intakten Zellen verursachen. Auch ist die Blutdruck-Wirkung des in den Granula gebundenen Adrenalins nur $\frac{1}{5}$ derjenigen des freien Adrenalins. Änderung der osmotischen Verhältnisse (Suspension der Granula in Wasser) führt allerdings leicht zur Freisetzung des Adrenalins.

Auch Histamin, das besonders in den sog. Mastzellen der Hundeleber vorkommt, ist an bestimmte Struktur-Elemente der Zelle gebunden, und zwar an die sog. basophilen Granula (wahrscheinlich nicht identisch mit den Mitochondrien). Im Gegensatz zum Adrenalin kommt es in viel kleinerer Konzentration vor und läßt sich mit allen Substanzen, die es auch aus der intakten Zelle in Freiheit setzen, von der Bindung an die Granula lösen. Hier hat sich Octylamin und ein synthetisches Polyamin als besonders wirksam erwiesen.

Das erst kürzlich als 5-Oxytryptamin identifizierte Serotonin, das in den Blutplättchen und in den sog. enterochromaffinen Zellen des Magen-Darm-Kanals vorkommt, ist gleichfalls in den Granula dieser Zellen enthalten, da sie dieselben Farbreaktionen geben wie 5-Oxytryptamin.

Die längere Diskussion bewegte sich besonders um die Fragen nach der Bindungs-Art und der Freisetzung der biogenen Amine aus ihrer Bindung. Sollte das Adrenalin nur durch van der Waalsche Kräfte, nicht hauptvalenzmäßig, gebunden sein, so wäre es möglich, daß es — bei seiner hohen Konzentration — einen wesentlichen Beitrag für den osmotischen Druck der Zelle liefert. Der naheliegende Gedanke, die biogenen Amine durch stärker basische Analoga freizusetzen (zu „elutieren“) ist beim Adrenalin bisher noch nicht verifiziert worden. [VB 679]

⁵⁾ A. Ehrenberg, S. Paléus u. H. Tuppy, Acta Chem. Scand. 9, [1955] (im Druck).

¹⁾ H. Tuppy u. G. Bodo, Mh. Chemie 85, 807 [1954].

²⁾ H. Tuppy u. G. Bodo, ebenda 85, 1024 [1954].

³⁾ H. Tuppy u. S. Paléus, Acta Chem. Scand. 9 [1955], (im Druck).

⁴⁾ H. Tuppy u. G. Bodo, Mh. Chemie 85, 1182 [1954].