

nächst ist das hochmolekulare Material Kautschuk deutlich von den gewöhnlichen festen Stoffen verschieden, die Diffusionskonstanten sind in diesen um Größenordnungen kleiner. Kautschuk verhält sich eher ähnlich wie eine Flüssigkeit, vor allem was die Diffusion von Substanzen mit kleinem Molekulargewicht betrifft; er unterscheidet sich aber darin von einer «gewöhnlichen» Flüssigkeit wie z. B. Wasser¹, daß die Diffusionskonstanten mit steigendem Molekulargewicht der diffundierenden Substanzen sehr stark abnehmen. Auf diese Tatsache hat W. KUHN, gestützt auf seine Schätzungen von Diffusionskonstanten (vgl. Note 1, Kol. 1, S. 491), bereits vor einigen Jahren in der eben genannten Arbeit hingewiesen.

Mit Hilfe der EINSTEINSchen Theorie der Diffusion kann man weiter aus den gefundenen Werten der Diffusionskonstanten formal Viskositäten der Diffusionsmedien errechnen, ähnlich wie man aus der Größe der Beweglichkeit makroskopischer Körper auf die Viskosität des Mediums schließt, in dem sich diese Körper bewegen. Die in dieser Weise gewonnenen Zahlenwerte (Fig. 2) können zur vorläufigen Charakterisierung der «flüssigen» Diffusionsmedien Kautschuk und Wasser dienen.

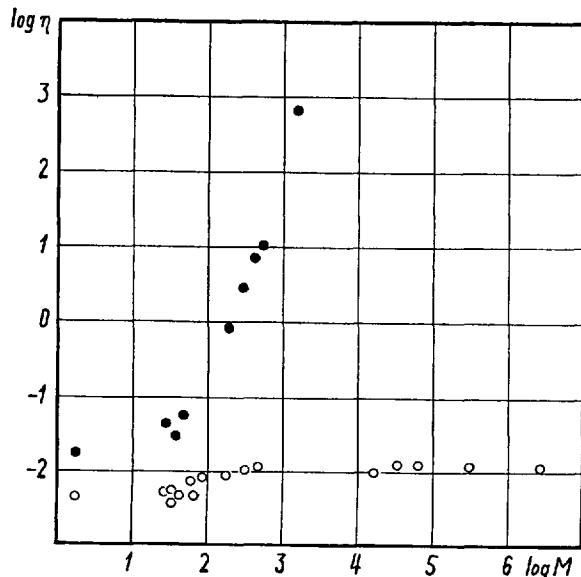


Fig. 2. Aus den Diffusionskonstanten formal errechnete Werte der Viskosität η von Wasser (o) und von Kautschuk (•) in Funktion des Molekulargewichts M der zur Bestimmung verwendeten Substanzen.

Wasser läßt sich dadurch kennzeichnen, daß diese Viskosität konstant ist, sie hängt kaum ab von der Größe² der Moleküle der diffundierenden Substanzen; überdies ist ihr Wert nahezu gleich dem in üblicher Weise aus ganz anderen Versuchen ermittelten Wert für die Viskosität des Wassers.

Die in entsprechender Weise für Kautschuk errechneten «Viskositäten» hängen im Gegensatz dazu stark ab von der Größe der diffundierenden Moleküle; aus den Diffusionskonstanten von Substanzen mit einem kleinen Molekulargewicht errechnet man zwar erstaunlich niedrige Viskositätswerte, die Werte nehmen aber sehr stark zu mit steigender Größe der diffundierenden Teilchen; aus der Diffusionskonstante der Substanz mit einem

¹ Siehe Note 3, Kol. 2, Seite 491.

² Es wird bei der Berechnung von η vorausgesetzt (ebenso bei der entsprechenden Berechnung im Falle des Kautschuks), daß die Moleküle der diffundierenden Substanzen Kugelgestalt besitzen. Diese Voraussetzung ist einigermaßen erfüllt, auf Details soll in diesem Zusammenhang nicht eingegangen werden.

Molekulargewicht 1000 ergibt sich bereits eine Viskosität des Kautschuks von 10^3 Poisen.

Diese Veränderlichkeit der Viskosität ist gerade von der Art, wie sie von W. KUHN und Mitarbeitern¹ für Materialien wie Kautschuk in einer kürzlich erschienenen Arbeit gefordert wurde, auf Grund einer Analyse von Experimenten, die sich mit dem äußeren mechanischen Verhalten des Kautschuks befassen.

Auf der anderen Seite ist der erwähnte Wert von 10^3 Poisen für eine Viskosität des Kautschuks noch erheblich kleiner als derjenige von 10^6 Poisen für seine gewöhnliche, äußere, bei langsamer Deformation zu beobachtende Viskosität². Man kann daraus in besonders unmittelbarer Weise, in Verschärfung früherer ähnlicher Aussagen, folgern, daß bei einer Deformation von Kautschuk, bei der ja Kautschukteilchen in Kautschuk selbst diffundieren, die Größe dieser diffundierenden Teilchen beträchtlich sein muß, daß sich somit, genau wie es die statistische Theorie der Kautschukelastizität verlangt, bei einer Deformation große Bereiche der Molekülfäden im Kautschuk frei bewegen können.

Ich danke der Arbeitsgemeinschaft «Pro Helvetia» sowie der «Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie» für die Gewährung von Stipendien, die mir die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht haben.

F. GRÜN

Physikalisch-chemische Anstalt der Universität Basel, den 11. November 1947.

Summary

The constants of diffusion of various substances were measured in rubber as the medium of diffusion. Quantitative determinations of the inner motility of rubber can be made on the basis of the values thus obtained.

¹ W. KUHN, O. KÜNZLE, A. PREISSMANN, Helv. chim. Acta 30, 464 (1947).

² A. VAN DER WYK, Rubber Techn. Conf. London, 1938, p. 985; von W. KUHN und Mitarbeitern ist in der eben zitierten Arbeit (Fußnote 1) sowie in zwei weiteren Publikationen (Helv. chim. Acta 30, 307 [1947]; 30, 839 [1947]) gezeigt worden, daß der Viskositätswert durchaus von der Frequenz der Beanspruchung abhängt. Der angegebene Wert von 10^6 Poisen wird bei einer Frequenz von etwa $0,05 \text{ sec}^{-1}$ gefunden.

Über die Membransubstanzen von *Chlorocytridion tuberculatum* W. Vischer

Herr Kollege W. VISCHER, Basel, hat uns Material eines neuen grünen Einzellers *Chlorocytridion tuberculatum*¹ zur Verfügung gestellt, um die stoffliche Zusammensetzung der eigenartig höckerigen Zellwände dieses Einzellers abzuklären. Insbesondere war festzustellen, ob die Membran Zellulose oder Chitin als Gerüstsubstanz enthalte.

Die üblichen mikrochemischen Membranfärbemethoden versagen (keine Färbung mit substantiven Benzidinfarbstoffen zum Nachweis von Zellulose oder Chitin, keine Färbung mit Rutheniumrot zum Nachweis von Pektinstoffen, keine Färbung mit Millons Reagens zum Nachweis von tyrosinhaltigen Eiweißstoffen, Gelbfärbung mit Chlorzinkjod), während im Zellinhalt leicht Stärke, Fett und Eiweiß nachgewiesen werden können. Auch unspezifische Farbstoffe (Gentianaviolett, Fuchsin usw.) vermögen die Zellwand nicht anzufärben; es muß offenbar ein sehr dichtes submikroskopisches Membrangerüst vorliegen.

¹ W. VISCHER, Verh. naturf. Ges. Basel 56, 41 (1945).

Röntgendiagramme (aufgenommen an frischem Algenmaterial, das zu dünnen Zylinderchen gepreßt wurde, führten zu den folgenden Feststellungen:

Probe I: Bereits im Anlieferungszustand sind neben Andeutungen von Zelluloseinterferenzen die hauptsächlichen Quarzinterferenzen erkennbar; nach Veraschung werden die Quarzlinien noch deutlicher wahrnehmbar, daneben auch Anzeichen von Hämatitinterferenzen;

Probe III: Erst in der Asche sind Quarzinterferenzen feststellbar, besonders deutlich nach Behandlung der Asche mit HNO_3 , auch hier daneben Anzeichen von Hämatitlinien;

Probe IV: Im Anlieferungszustand dieses Präparates, welches die besten Diagramme lieferte, werden neben deutlichen Zelluloseinterferenzen nahezu vollzählig die Calcitlinien erhalten, nach Behandlung mit HCl zeigt die Röntgenaufnahme neben den Zelluloseinterferenzen einwandfrei die Quarzlinien. Aus der Linienbeschaffenheit ergibt sich, daß der Calcit in Mikrokristallen von mittleren Abmessungen um 10^{-3} cm vorliegt, während die Quarzkristalle kleinere Dimensionen, indessen sicher eine lineare Größe über 10^{-5} cm aufweisen.

Es folgt hieraus, daß eine beträchtliche Mineralisierung der aus Zellulose bestehenden Zellwände vorhanden ist, wobei diese auf einer Einlagerung verschiedener Kristallarten, vor allem Quarz und Calcit, beruht; Art und Gehalt der eingelagerten anorganischen Substanz können in beträchtlichen Grenzen schwanken.

Dieser Befund verdient insofern ein besonderes Interesse als bisher außer bei Kieselgur noch in keinem Fall von verkieselten organischen Objekten pflanzlicher oder tierischer Herkunft kristallisiertes SiO_2 in Form von Quarz nachgewiesen worden ist¹. Ob neben dem röntgenographisch faßbaren, kristallinen SiO_2 -Anteil noch ein weiterer in amorpher Form vorliegt, läßt sich an Hand unserer Untersuchung nicht entscheiden. Es wäre an sich denkbar, daß die nachgewiesenen Quarzkristallchen in den Protuberanzen der Zellwand, welche der Alge ihren Namen eingetragen haben, vorkommen, während daneben noch ein bloß pseudokristallin gebautes SiO_2 -Gerüst in der Zellmembran selber bestehen würde. Wesentlich ist auf alle Fälle, daß dem Kulturmilieu der Algen keinerlei Kieselsäure oder Quarzsand zugefügt worden ist, so daß die Kieselsäure des in der Alge nachweisbaren Quarzes wohl aus dem Glas der Erlenmeyer-Kultur-Flaschen stammen muß. Offensichtlich findet dann in der Alge selber die Kristallisation des Quarzes statt; dies ist deshalb eine recht bemerkenswerte Erscheinung, weil es bei Kristallisationsversuchen *in vitro* nicht ohne weiteres gelingt, unter gewöhnlichen Bedingungen Quarz in mikrokristalliner Form zu erhalten. Immerhin ist die Feststellung, daß im Milieu eines lebenden Organismus Kristallisationsprozesse einen besondern, zunächst nur schwer zu verstehenden Verlauf nehmen und zu einer auffallend guten Ausbildung der Kristalle führen können, bereits in anderem Zusammenhang gemacht worden².

Mit konzentriertem Formalin fixierte *Chlorochytridion*-zellen lieferten eine bisher nicht beobachtete Abfolge von Interferenzen, wobei neben diesen zum Teil sehr intensiven Linien jene der übrigen Kristallarten nicht oder nur unsicher nachzuweisen waren. Die Netzebenenabstände dieses neuartigen Interferenzensystems und die Intensitäten der einzelnen Linien betragen:

¹ Siehe hierzu E. BRANDENBERGER und H. R. SCHINZ, Helv. med. Acta (A), Suppl. XVI zu Vol. 12 (1945), sodann E. BRANDENBERGER und H. R. SCHINZ, Ber. schweiz. bot. Ges. 54, 255 (1944), speziell p. 266.

² E. BRANDENBERGER und H. R. SCHINZ, I.c., wo von Apatitverkalkungen in einzelnen Fällen ein ähnlich auffallendes Verhalten erwähnt wird.

3,87	2,67 ₅	2,48 ₅	2,1 ₁	1,95
<i>stst</i>	<i>st</i>	<i>s</i>	<i>ssb</i>	<i>m</i>
1,88	1,83	1,75 ₅	1,66 ₂	1,37 ÅE
<i>s</i>	<i>s</i>	<i>ss</i>	<i>s</i>	<i>ss</i>

(*stst* sehr stark, *st* stark, *m* mittel, *s* schwach, *ss* sehr schwach, *b* auffallend breite Linie).

E. BRANDENBERGER und A. FREY-WYSSLING

Laboratorium für Röntgenographie an der EMPA, und am Mineralogischen Institut der ETH, und Pflanzenphysiologisches Institut der ETH, Zürich, den 3. November 1947.

Summary

The membrane of *Chlorochytridion tuberculatum* (nov. gen., nov. spec.) W. Vischer is analyzed by X-ray spectrography. Cellulose, quartz, and calcite are detected. It is remarkable that quartz, which does not crystallize under physiological conditions *in vitro*, is formed in the cell wall of *Chlorochytridion*.

Ein Töne erzeugender Fisch im Neapler Aquarium

Während eines Aufenthaltes in Neapel zur Untersuchung des Gehörsinnes von Meerfischen im vergangenen Sommer wurde die Gelegenheit benutzt, um nach etwaigen unter Wasser erzeugten Lauten zu horchen. Der zu diesem Zweck zusammengestellte Apparat bestand aus einem als Unterwassermikrophon (Hydrophon) verwendbaren, gut abgedichteten Telephonhörer, der durch ein längeres Gummikabel mit einem Röhrenverstärker mit Batterieantrieb und Kopfhörer verbunden war¹. Da mir nur wenig Zeit zu diesen Versuchen zur Verfügung stand, beschränken sich meine Beobachtungen auf das Aquarium der Zoologischen Station.

Kaum hatte ich am 10. Juli abends gegen 7 Uhr das Mikrophon zum ersten Male in eines der großen Schaubecken gehängt und den Verstärker eingeschaltet, als ein sehr auffallendes Klopfsignal zu hören war. Es klang genau wie das ungeduldige Klopfen mit dem Fingerknöchel an eine Zimmertür. Nach kurzer Zeit wiederholte sich die Erscheinung, und das geschah im Laufe der nächsten Minuten noch öfters. Jedes Klopfsignal bestand aus einer kurzen Serie (von 2 bis 7) untereinander gleicher Einzelklopflaute, welche im Tempo von 8 pro Sekunde aufeinanderfolgten. Auch bei Belauschen des Aquariums ohne Mikrophon, mit dem Ohr an der Glasscheibe, war der gleiche Schall in aller Deutlichkeit zu hören, ja sogar frei in der Luft, manchmal in einer Entfernung von 1 m von der Aquarienwand!

In dem Becken befanden sich Langusten (*Palinurus vulgaris*) und größere Fische der Arten *Labrax lupus*, *Mugil cephalus* und *Sargus annularis* sowie vier 35–40 cm lange Exemplare des Sciäniden *Corvina nigra*. Der letzte Umstand hatte mich veranlaßt, gerade dieses Becken zum Abhorchen auszuwählen. Denn Tonerzeugung ist ja, wenn auch nicht von *Corvina*, so doch von mehreren Sciäniden seit langem bekannt («Trommelfische»²). Außerdem hatte sich *Corvina* in meinen ein-

¹ Die Apparatur wurde mir von der holländischen PTT.-Verwaltung in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt. – Das Hydrophon war mit einem Stück Fahrradschlauch verbunden, um Druck auf die Membran bei zunehmender Wassertiefe zu vermeiden.

² Der Name «Meerrabe» für unsere Art könnte auf die gleiche Fähigkeit hindeuten, wird aber meist auf die dunkle Färbung der Tiere bezogen.