

aus diesem Grunde, die Herkunft des Sauerstoffs durch Etikettierung des Permanganats mit schwerem Sauerstoff O^{18} eindeutig klarzustellen, wobei wir folgendermaßen vorgehen:

Angesäuerte Lösungen von gewöhnlichem Wasserstoffperoxyd (0,21 Atom % O^{18}) in Wasser mit angereichertem H_2O^{18} (0,45 Atom % O^{18})¹ wurden mit schwerem Kaliumpermanganat (0,40 Atom % O^{18})², das ebenfalls in angereichertem H_2O^{18} gelöst war, gemäß obiger Reaktion vollständig zersetzt. Der entweichende Sauerstoff wurde gesammelt und sein Isotopenverhältnis O^{18}/O^{16} massenspektrometrisch³ mit demjenigen von Sauerstoff verglichen, der unter exakt denselben Bedingungen aus dem gleichen Wasserstoffperoxyd, aber unter Verwendung von gewöhnlichem Permanganat und gewöhnlichem Wasser (0,21 Atom % O^{18}) entwickelt wurde. Derartige Parallelversuche wurden bei verschiedenen Bedingungen (Azidität, Temperatur) durchgeführt, und die dabei erhaltenen Isotopenverhältnisse O^{18}/O^{16} sind in der Tabelle miteinander verglichen.

Vergleich der Isotopenverhältnisse O^{18}/O^{16} in Sauerstoff, der durch Oxydation von H_2O_2 einerseits mit angereichertem $KMnO_4^{18}$ andererseits mit gewöhnlichem $KMnO_4$ entwickelt wurde.

Reaktion Nr.	Konzentrationen Mol/l		Reaktionstemperatur °C	Isotopenverhältnis O^{18}/O^{16} in O_2 aus H_2O_2 durch Reakt. mit	
	H_2O_2	H_2SO_4		$KMnO_4^{18}$ in H_2O^{18}	$KMnO_4$ in H_2O
1	0,4	1,8	0°	0,002 085	0,002 086
2	0,4	1,8	45°	0,002 085	0,002 085
3	0,13	0,6	20°	0,002 084	0,002 084
4	0,2	4,5	10°	0,002 089	0,002 084
				± 0,000 001	

O^{18}/O^{16} -Verhältnis in O_2 aus $KMnO_4^{18}$ (therm. Zersetzung): 0,003970

Die ausgezeichnete Übereinstimmung der in der Tabelle wiedergegebenen Häufigkeitsverhältnisse O^{18}/O^{16} zeigt, daß der durch Oxydation von Wasserstoffperoxyd mit Permanganat entstehende Sauerstoff in seiner Isotopenzusammensetzung vollständig unabhängig von derjenigen im Permanganat und im Wasser ist, und daß Veränderungen von Konzentrationen⁴ und Reaktionstemperatur das O^{18}/O^{16} -Verhältnis ebenfalls nicht beeinflussen. Es folgt daraus, daß der Sauerstoff tatsächlich ausschließlich vom Wasserstoffperoxyd geliefert wird, und daß während seiner Entstehung kein Austausch mit dem im Wasser gebundenen Sauerstoff stattfindet.

Abschließend sei erwähnt, daß auch bei der katalytischen Spaltung von gewöhnlichem Wasserstoffperoxyd in saurer und alkalischer Lösung die Isotopenzusammensetzung des entwickelten Sauerstoffs von derjenigen des zugemischten Wassers vollkommen unabhängig ist. Da aber bei der katalytischen Zersetzung nur die Hälfte des im Wasserstoffperoxyd gebundenen Sauerstoffs als solcher befreit wird, treten Isotopenfraktionierungen

auf, die in engem Zusammenhang mit dem Zerfallsmechanismus stehen. Vorläufige Messungen ergaben einen Anstieg des O^{18} -Gehaltes im entwickelten Sauerstoff im Verlaufe der langsamen Zersetzung des Wasserstoffperoxyds. Ferner ergaben sich Unterschiede im O^{18}/O^{16} -Verhältnis zwischen dem Wasserstoffperoxyd und dem unmittelbar daraus frei werdenden Sauerstoff. Beide Effekte zeigten, besonders in alkalischer Lösung, eine ausgeprägte pH -Abhängigkeit. Die quantitative Beschreibung dieser Isotopenfraktionierungen und ihrer Beziehungen zum Zersetzungsmechanismus des Wasserstoffperoxyds soll in einer spätern Arbeit folgen.

P. BAERTSCHI

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel, den 5. Februar 1951.

Summary

The origin of the oxygen in the reaction of hydrogen peroxide and permanganate has been studied, using $KMnO_4$ and water, enriched with O^{18} . It has been demonstrated that the oxygen evolved comes from the hydrogen peroxide exclusively. No exchange with the oxygen in the water has been observed.

The catalytic decomposition of hydrogen peroxide leads to an isotopic fractionation of the oxygen.

La texture de la cellulose animale

Les travaux de KINSINGER et collaborateurs¹ sur les fibres de ramie et de coton, de PRESTON² et collaborateurs sur la paroi cellulaire de *Valonia ventricosa*, de FREY-WYSSLING, MÜHLETHALER et WYCKOFF³ sur les membranes de coléoptiles d'avéna et de MÜHLETHALER⁴ sur la cellulose bactérienne (*A. xylinum*) exécutés au moyen du microscope électronique, ont montré que la cellulose native est formée de fibrilles individuelles non ramifiées, d'un diamètre de 150–300 Å et d'une longueur indéterminée.

D'après PRESTON² ces observations ne confirment pas la théorie de la structure cellulosique en micelles en franges⁵ mais suggèrent plutôt celle de fibrilles continues proposées par K. H. MEYER et VAN DER WYK⁶.

Il nous a paru intéressant d'examiner la structure de la tunicine, la seule cellulose animale connue⁷. Nous avons préparé deux échantillons différents de tunicine de *Phallusia mammillata*, le premier étant prélevé d'un animal vivant, le second d'une bête conservée à l'alcool formolé. Les échantillons ont été lavés à l'eau distillée à plusieurs reprises, puis traités pendant 20–40 min dans un «blendor» à 1400 t/min. Une goutte de la suspension ainsi obtenue est séchée sur le support de collodion, et la préparation est ombrée avec un alliage Au-Pt-Pd⁸ (fig. 1 et 2).

¹ W. G. KINSINGER et C. W. HOCK, Ind. Eng. Chem. **40**, 1711 (1948).

² R. D. PRESTON, E. NICOLAI, R. REED et A. MILLARD, Nature **162**, 665 (1948).

³ A. FREY-WYSSLING, K. MÜHLETHALER et R. W. G. WYCKOFF, Exper. **4**, 475 (1948). – K. MÜHLETHALER, Biochim. biophys. acta **5**, 1 (1950).

⁴ K. MÜHLETHALER, Biochim. biophys. acta **3**, 527 (1949).

⁵ O. KRATKY, Koll. Z. **70**, 14 (1935). – A. FREY-WYSSLING, Protoplasma **25**, 261 (1936): *Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate* (Berlin 1938).

⁶ K. H. MEYER et A. J. A. VAN DER WYK, Z. Elektrotechn. **47**, 353 (1941).

⁷ Microscope électronique de Trüb, Täuber & Cie., Zurich.

⁸ Usine Genevoise de Dégrossissage d'Or, alliage 1003.

¹ Das Wasser mit 0,45 Atom % O^{18} wurde durch Destillation von Leitungswasser in einer am hiesigen Institut entwickelten Abtriebskolonne erhalten.

² Die Anreicherung von O^{18} in $KMnO_4$ auf 0,40 Atom % erfolgte durch 70stündigen Austausch von gewöhnlichem $KMnO_4$ in Wasser mit 0,45 Atom % H_2O^{18} bei etwa 60°.

³ Die Isotopenanalysen wurden in einem Consolidated-Nier-Massenspektrometer, Modell 21–201, ausgeführt durch Vergleich der Ionenströme der $O^{16}O^{18}$ - und O_2^{16} -Molekeln.

⁴ In stark sauren Lösungen tritt, wie Versuche ergaben, als Nebenreaktion eine langsame, spontane Zersetzung der freien Permangan säure ein, wobei ebenfalls Sauerstoff gebildet wird. Hierdurch erklärt sich der merklich höhere O^{18} -Gehalt bei Verwendung von schwerem $KMnO_4$ in Reaktion Nr. 4 der Tabelle.

On observe des fibrilles d'un diamètre constant de l'ordre de 200 Å. Celles-ci sont souvent juxtaposées l'une par rapport à l'autre et forment ainsi des rubans qui peuvent être tordus. Les fibrilles ont une longueur indéterminée et ne sont pas anastomosées, elles ne peuvent pas être cylindriques mais sont aplaties (haut de la figure 2). Lorsque la fibre est à plat et que l'axe du filament se trouve dans la direction de l'ombrage, une striation d'une période d'environ 200 Å semble apparaître. Une telle striation a déjà été observée sur les fibrilles de coton¹. Les images qu'on obtient sont dans une certaine mesure semblables à celles fournies par la cellulose de *A. xylinum*.

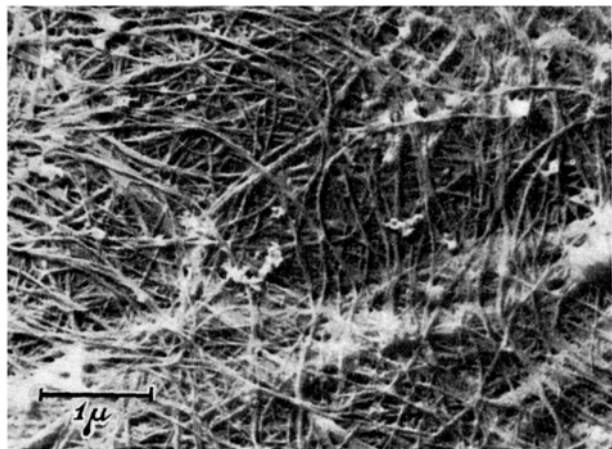


Fig. 1.

La tunicine rappelle d'ailleurs la cellulose bactérienne, soit par son aspect microscopique, soit par sa teneur en eau. Enfin, d'après l'analyse aux rayons X, les fibrilles de ces deux sortes de cellulose s'orientent comme des rubans lorsqu'on les étire en film, les plans 101 se trouvant dans le plan du film².

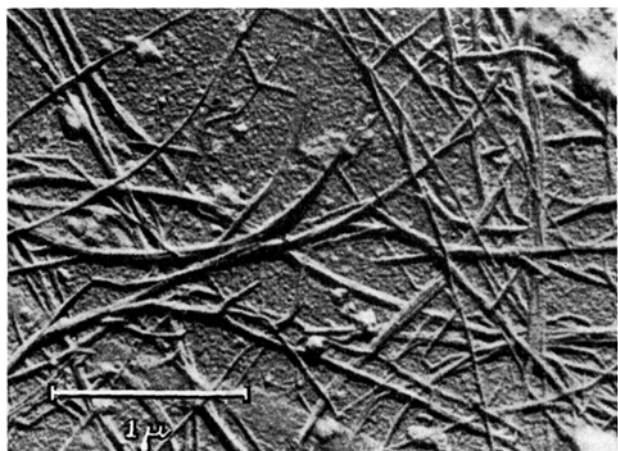


Fig. 2.

Note ajoutée à l'épreuve: Dans une publication qui a paru après l'envoi de ce travail, FREY-WYSSLING et FREY³ obtiennent des résultats identiques aux nôtres,

mais ils ne décrivent pas la forme aplatie des fibrilles alors qu'elle apparaît clairement sur nos micrographies.

KURT H. MEYER, L. HUBER et E. KELLENBERGER

Laboratoires de Chimie organique et inorganique et Institut de Physique, Laboratoire de microscopie électronique, Université de Genève, le 20 mars 1951.

Summary

Electron micrographs of animal cellulose (tunicin of *Phallusia mammillata*) show continuous fibrils of 200 Å width. The fibrils are flattened and seem to exhibit a longitudinal periodicity of 200 Å. Anastomoses have not been observed.

Idrolisi della succinilcolina da colinesterasi: Utilizzazione simultanea della cromatografia su carta e della tecnica di Warburg

È stato dimostrato che la succinilcolina ha una intensa azione curarica di breve durata, che è potenziata, non antagonizzata dall'eserina¹. Questo suggerisce che è distrutta in vivo dalla colinesterasi, così come avviene *in vitro*². È quindi interessante conoscere se l'idrolisi dei due legami esterici avviene contemporaneamente o se si forma prima la succinilmonocolina.

Uno svantaggio del metodo di WARBURG, che viene abitualmente adoperato per lo studio dell'attività colinesterasica, è che i prodotti della reazione possono essere identificati solo indirettamente. Ci è sembrato possibile che l'uso della cromatografia su carta in unione alla tecnica di WARBURG possa identificare direttamente i prodotti dell'idrolisi della succinilcolina.

L'enzima era la colinesterasi del siero di cavallo parzialmente purificata col metodo di STRELITZ³ (2° grado). Gli esperimenti al WARBURG erano eseguiti a 37°, e a pH 7 con l'uso di 10% CO_2 + 90% N_2 in equilibrio con 0,2% di $NaHCO_3$. I cromatogrammi erano ottenuti su carta da filtro Whatman N° 4 (cromatografia ascendente). Le macchie venivano visualizzate con il metodo allo iodio⁴ e con un nuovo metodo che fa uso di una micro-reazione proposta da FEIGL⁵ per gli esteri carbossilici. Esso consiste nello spruzzare la carta con idrossilammina alcalina (volumi eguali di cloridrato di idrossilammina 14% e NaOH 14%) e successivamente con cloruro ferrico acido ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 10% in HCl 3,5 N). Gli esteri acquistano un color rosso porpora non stabile su fondo giallo. Il solvente più soddisfacente fu trovato essere isopropanolo-acqua-acido formico (40:10:1); si è potuto così avere una buona separazione tra la succinildicolina ($R_F = 0,3$), e la succinilmonocolina ($R_F = 0,63$), ma non tra la succinilmonocolina e la colina ($R_F = 0,60$); queste due ultime sostanze possono tuttavia essere differenziate perchè solo la succinilmonocolina reagisce col reattivo carbossilico. In un'esperienza, la succinildicolina (0,02 M), fu incubata per 2 ore con l'enzima con la produzione di 550 μl di CO_2 . Per fermare la reazione fu aggiunta eserina (concentrazione finale: 1/25 000). La soluzione (6 μl) fu aggiunta sulla carta con una micropipetta; come controlli furono utilizzati: una eguale soluzione alla quale

¹ D. BOVET, F. BOVET-NITTI, S. GUARINO, V. G. LONGO e M. MAROTTA, Rend. Ist. Sup. Sanità (Roma) 12, 106 (1949). – F. BOVET-NITTI, Rend. Ist. Sup. Sanità (Roma) 12, 138 (1949).

² D. GLICK, J. Biol. Chem. 137, 357 (1941).

³ F. STRELITZ, Biochem. J. 38, 86 (1944).

⁴ G. BRANTE, Nature 163, 651 (1949). – G. B. MARINI-BETTOLO-MARCONI e S. GUARINO, Exper. 6, 309 (1950).

⁵ F. FEIGL, Spot Tests (3rd Edit. Elsevier, New York, 1947).

¹ W. G. KINSINGER et C. W. HOCK, Ind. Eng. Chem. 40, 1711 (1948).

² H. MARK et G. v. SUSICH, Z. physik. Chem. [B] 4, 431 (1929).

³ A. FREY-WYSSLING et R. FREY, Protoplasma 39, 656 (1950).