

## Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. — Für die kurzen Mitteilungen ist ausschließlich der Autor verantwortlich. — Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. — The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

### Zur Kristallographie von Cu(OH)Cl<sup>1</sup>

Die Verbindung Cu(OH)Cl (I) wurde durch Erhitzung von 10 g CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O mit 5 g Marmor im Bombenrohr auf 240°C während 48 Stunden gewonnen. Nicht umgesetztes CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O wurde mit siedendem abs. Alkohol abgetrennt. (I) fällt zum Teil in gut ausgebildeten gelb-grünen Einzelindividuen von blättrigem Habitus (lineare Dimensionen ca. 0,5–1,0 mm), zum großen Teil in Form von Kristallaggomerationen aus. Es reagiert mit H<sub>2</sub>O unter Bildung von CuCl<sub>2</sub>·3Cu(OH)<sub>2</sub> (Hydrolyse): 4Cu(OH)Cl + 2H<sub>2</sub>O → CuCl<sub>2</sub>·3Cu(OH)<sub>2</sub> + 2HCl. Die durchscheinenden Kristalle von (I) verfärben sich allmählich gegen Blaugrün und werden dabei opak. Wie Abbildung b zeigt, behalten die Kristalle jedoch ihre Größe und Gestalt. Das Pulverdiagramm des Endproduktes zeigte die Reflexe von basischem Kupferchlorid IIγ<sup>2</sup>, das mit dem Paratakanit<sup>3</sup> identisch ist.



a Basisches Kupferchlorid I, Cu(OH)Cl.

b Basisches Kupferchlorid IIγ (= Paratakanit) aus I und Wasser.

Die kristallographische Untersuchung zeigte, daß (I) optisch negativ und zweiachsig ist, mit der Ebene der optischen Achsen normal zur Blättchenebene und einem Winkel zwischen der einen optischen Achse und der Blättchennormalen von ca. 46° (monoklin, geneigte Dispersion).

<sup>1</sup> Mitteilung Nr. 66 von W. NOWACKI und Mitarbeiter.

<sup>2</sup> W. FEITKNECHT und K. MAGET, Helv. chim. acta 32, 1639 (1949).

<sup>3</sup> CL. FRONDEL, Min. Mag. 29, 34 (1950).

Messungen am optischen Zweikreisgoniometer lieferten die Formen {100}, {110}, {120}, {011}, {111}, {111} und {211̄} bei monoklin-holoedrischer Symmetrie  $C_{2h} - 2/m$  und ein Achsenverhältnis  $a:b:c = 0,9165:1:0,8308$  mit  $\beta = 115^\circ 55'$ . Dabei wurde die Blättchenebene zu (100) gewählt. Die gemessenen ( $\varphi, \varrho$ ) -Werte der 7 Formen sind in folgender Tabelle vereinigt:

hkl	$\varphi$	$\varrho$
100	90° 03'	90° 01'
110	50° 27'	90° 02'
120	20° 00'	90° 03'
011	29° 13'	43° 35'
111	61° 18'	58° 53'
111	32° 36'	44° 43'
211	61° 23'	60° 02'

Drehaufnahmen ergaben die Gitterkonstanten  $a = 6,11$ ,  $b = 6,67$ ,  $c = 5,51$  Å,  $a:b:c = 0,916:1:0,826$  in sehr guter Übereinstimmung mit den morphologischen Daten. Das Volumen  $V$  der Elementarzelle wird gleich 202 Å<sup>3</sup>. Die pyknometrisch bestimmte Dichte ist  $d = 3,78$  gcm<sup>-3</sup>, woraus sich  $Z = 3,99 \approx 4$  Formeleinheiten Cu(OH)Cl pro Zelle ergibt ( $d_{\text{röntg.}} = 3,79$ ). Die Indizierung der Schiebold-Sauter-Röntgengoniometerdiagramme führt auf die Raumgruppe  $C_{2h}^5 - P2_1/c$  [(hkl) alle, (h0l) nur mit  $l = 2n$ , (0k0) nur mit  $k = 2n$  vorhanden].

W. NOWACKI und K. MAGET<sup>1</sup>

Mineralogisches und Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bern, den 25. Oktober 1951.

### Summary

The morphology, lattice constants, and symmetry of Cu(OH)Cl have been determined.

<sup>1</sup> Jetzt: Holzverzuckerungs-AG., Domat-Ems, Gr.

### Zum Säurebindungsvermögen der Serumproteine

Serum wurde mit Wasser verdünnt und mit verdünnten Säuren behandelt. Dabei genügt eine Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration ( $h$ ) auf pH 6,8–6,5, um alle Proteine des Serums zu fällen. Bei höherer  $h$  gehen sie wieder in Lösung. Serum, das in Verdünnung 1/10 auf dem Wasserbad gekocht war, reagierte in gleicher Weise, doch sind Fällung und Wiederlösung deutlicher. Um eine Fällung zu erzielen, mußte das Serum mindestens 1/5 verdünnt sein; mit steigender Verdünnung fällt der Säureverbrauch linear ab. Salzzusatz von wenigen Promillen verhindert die Säurefällung.

Da sich die so gefällten Proteine leicht abzentrifugieren und waschen sowie wieder lösen lassen, erwies sich

die Methode als geeignet zur Bestimmung der Pufferkapazität der Proteine. Sie ergab sich für die Proteine zu 1/3 der gesamten Serumpufferung.

Aus jedem Versuchsansatz lassen sich die Ergebnisse in ein Netz eintragen, dessen Ordinate  $\gamma H$ , dessen Abszisse den Proteingehalt angibt. Gewöhnlich ergibt sich dann eine Gerade, deren Neigungswinkel durch

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\gamma H}{g \text{ Prot}} = L \quad (= \text{Labilitätskonstante}) = \frac{f b h}{10 a r}$$

stimmt wird.  $L$  ist für jedes Serum charakteristisch und kann zur Kennzeichnung krankhafter Veränderungen benutzt werden. Abbildung 1 zeigt, in welchen Grenzen der Säureverbrauch schwankt, während das pH des Fällungsmaximums nur zwischen pH 6,7–6,3 variiert.

Seren

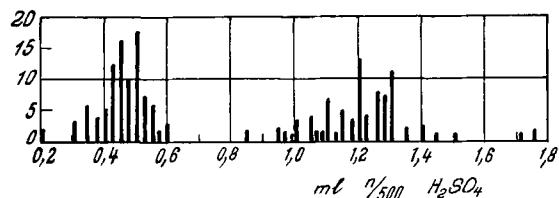


Abb. 1. Streuung von etwa 100 Seren, links Flockung, rechts Peptisation von 2 ml Serum 1/50.

Das Serum verbraucht durchschnittlich pro Milliliter 28  $\gamma H$  bis zur Fällung und das Doppelte zur Wiederlösung. Wird die Proteinpufferung zu 1/3, der Proteingehalt zu 7%, das durchschnittliche Molekulargewicht zu 93 000 eingesetzt, so bindet ein Molekül Serumeiweiß bis zur Peptisation etwa 28 H-Ionen und besitzt entsprechend viel freie COO<sup>-</sup> und NH-Gruppen.

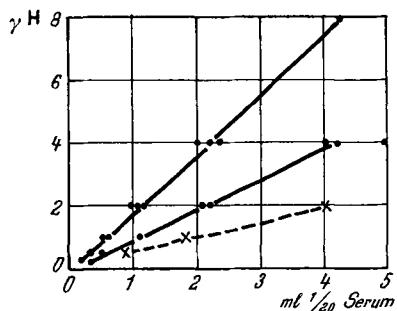


Abb. 2. Titration von Serum in Säure und umgekehrt in verschiedenen Konzentrationen auf 1/20 ml Serum berechnet.  $-x-x-$ : un-gekocht,  $-\cdot-\cdot-$ : gekocht.

Bei Zugrundestellung der Dissoziationstheorie nach MICHAELIS<sup>2</sup> kann das Fällungsmaximum als Scheitel einer Dissoziationsrestkurve angesehen werden. Das Serum verhält sich demnach wie ein einheitliches, lyophilisches Kolloid mit zwei Dissoziationskonstanten, deren Produkt aus der Lage des Fällungsmaximums zu  $K_1 \cdot K_2 = 10^{-20}$  berechnet werden kann.  $K_1$  läge bei  $10^{-9}$  für COOH,  $K_2$  bei  $10^{-11}$ . Der isoeletrische Punkt lässt sich daraus berechnen nach

<sup>1</sup>  $f$  = Serumverdünnungsfaktor,  $b$  = Säuremenge,  $h$  = Normalität der Säure,  $a$  = Serummenge,  $r$  = Prozentgehalt des Serums an Protein. Allerdings müsste die zugeführte H-Menge noch um die Differenz zwischen der  $h$  des Reaktionsproduktes und der ursprünglichen  $h$  verminder werden. Dieser Betrag ist von unerheblicher Größe.

<sup>2</sup> L. MICHAELIS, *Die Wasserstoffionenkonzentration*, Bd. I und II (Springer-Verlag, Berlin 1922).

$$\sqrt{\frac{K_1}{K_2}} \cdot 10^{-14}$$

und ergibt sich für Serum als monodisperses Kolloid zu pH 6. Er liegt also nahe beim Fällungsmaximum, ohne mit ihm identisch zu sein. Die Umladung des Proteins zwischen Fällung und Wiederlösung wurde durch Adsorption an Filterpapier bestätigt<sup>1</sup>.

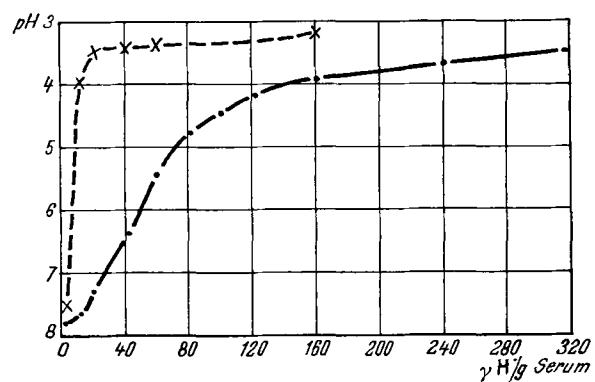


Abb. 3. Mischserumverdünnung 15 min gekocht, wurde mit 1/1000  $H_2SO_4$  versetzt, die ionometrisch auf pH 3 eingestellt war.  
—  $x-x-x$  Leerwert ohne Serum.

Die Salzbildung des Proteins mit Anionen veränderte den Ausfall nicht, im Gegensatz zu der Erfahrung, die KOPACZEWSKI<sup>2</sup> mit der Säureerstarrung von Serum mache. Es wurde dies durch Vergleich der Wirkung verschiedener ein- und mehrbasischer Säuren erwiesen. Ebenso konnte kein Unterschied des Säureverbrauches bei Temperaturen zwischen 80° und 5°C gefunden werden. Aus ähnlichen Ergebnissen schloß SKOTNICKI<sup>3</sup>, daß die Serumpufferung nicht von Elektrolyten abhängen könne. Zum selben Ergebnis kamen auf Grund anderer Versuche auch GLASS<sup>4</sup> und GEX, SCHUHLER<sup>5</sup>. Dem entgegen steht die wohlgegründete Auffassung der Mehrzahl der Untersucher, daß die Pufferkapazität des Blutes nur zu 1/11 bis 1/6 von den Proteinen getragen wird. Auch die Ergebnisse der beschriebenen Methodik stützen mehr die letztere Ansicht und lassen vermuten, daß die gegensätzlichen Meinungen auf die Unterschiede der Methoden zurückzuführen und so zu deuten seien, daß Proteine und Elektrolyte des Serums auch in bezug auf die Pufferung als Komplex gedacht werden müssen, in dem je nach Behandlung gewisse Eigenschaften der Elektrolyte mehr oder minder zum Ausdruck kommen<sup>6</sup>.

Zusammenfassend ergibt sich, daß das Säurebindungsvermögen des Serums beträchtlich ist, jedoch in der verwendeten Anordnung höchstens 1/3 seiner Pufferkapazität den Proteinen zugeschrieben werden kann. Es wird gezeigt, daß Serum bei pH 6,5 total ausflockt, wenn seine Endkonzentration unter 1/5 liegt. Dabei verbraucht ein Milliliter Serum durchschnittlich 28  $\gamma H$ . Nach Ionenentzug verhält sich Serum wie die Lösung eines einheitlichen Proteins mit einem i.e.P. bei pH 6. Es kann also ohne Erhöhung der Ionenstärke nicht in die bekannten Fraktionen zerlegt werden. Die Differen-

<sup>1</sup> B. JIRGENSONS und M. STRAUMANIS, *Lehrbuch der Kolloidchemie* (Springer-Verlag, Berlin 1944).

<sup>2</sup> W. KOPACZEWSKI, C. r. Acad. Sci. 99, 266 (1935).

<sup>3</sup> J. SKOTNICKY, Z. physik. Chem. 1914, 180 (1942).

<sup>4</sup> J. GLASS, Wiener Klin. Wschr., Jg. 49, 1460 (1936).

<sup>5</sup> M. GEX und H. SCHUHLER, Arch. Phys. Biol. Ch. Phys. C. organ. Suppl. II, 123 (1943).

<sup>6</sup> W. SEITZ, Klin. Wschr. 22, 118 (1944).

zen im Säureverbrauch verschiedener Seren sind größer, als bei der vom normalen Organismus sehr konstant gehaltenen Elektrolytzusammensetzung zu erwarten wäre, und hier ergibt sich die Möglichkeit einer diagnostischen Auswertung der Labilitätskonstanten  $L$ .

K. SIMON

Medizinische Universitäts-Poliklinik, München, den 4. September 1951.

#### Summary

The absorption of acid by sera is considerable, but only one third of its buffer capacity can be ascribed to protein. It is shown that serum is totally precipitated at pH 6.5, provided that its final concentration does not exceed 1/5. The average adsorption of precipitated serum approaches  $28\text{yH}^+$ /ml. Deprived of its ions, serum will behave like a monodisperse solution of a protein with an isoionic point at pH 6. This means that it cannot be disintegrated into the well-known fractions without raising the ionic strength. Differences between the H-adsorption of individual sera exceed the figures which would be expected by considering the electrolyte composition, allowing for only very small variations in normal organisms. The possibility of the diagnostic use of the lability constant  $L$  is suggested.

#### Einige Bemerkungen über die Epikutikula der Wolle

LINDBERG, PHILIP und GRALÉN<sup>1</sup> fanden 1948 mit Hilfe des Elektronenmikroskops, daß eine dünne Membran, die Epikutikula, das tierische Haar umschließt. Seitdem sind mehrere Hypothesen über das Entstehen und über die chemische Zusammensetzung dieser Membran veröffentlicht worden<sup>2</sup>.

Neuerdings hat ZAHN<sup>3</sup> in einer Fußnote zu einem Artikel über *Die Epikutikula und die Allwördensche Reaktion* einige Bemerkungen gemacht, die uns zur Veröffentlichung unserer eigenen Befunde veranlassen. Ebenso wie ZAHN fanden wir, daß die Epikutikula im Phasenkontrastmikroskop sichtbar gemacht werden kann (vgl. dazu auch MARINER<sup>4</sup>). Zur Isolierung der Membranen wurde Wolle 20 min lang mit gesättigtem Bromwasser behandelt. Nach Auswaschen wurde die Wolle mit Wasser geschüttelt, um eine Suspension von Fragmenten der Allwördenschen Blasenwand zu liefern. Die Wand dieser durch die Bromwirkung verursachten Blasen wird aus der Epikutikula gebildet<sup>5</sup>.

Mit dieser Membransuspension als Ausgangsmaterial wurden Präparate hergestellt, die sowohl mit dem Phasenkontrastmikroskop als mit dem Elektronenmikroskop untersucht wurden.

Die Abbildungen zeigen drei Membraneile: zwei sind teilweise zusammengerollt, der dritte ist jedoch flach ausgebreitet. Abbildung 1 wurde nach dem Phasenkontrastverfahren hergestellt, während die elektronenmikroskopische Aufnahme (Abb. 2) des gleichen Präparates nach «shadow-casting» mit Gold-Manganin mit einer Neigung von 1:5 gemacht wurde. Die Membrandicke ist etwa 100 Å.

Die Epikutikula kann nicht nur mittels Brom isoliert werden, sondern auch nach Lösen der sonstigen Bestandteile der Wolle in einer Natriumsulfidlösung<sup>1</sup>. Die Dimensionen der auf diese Weise erhaltenen Membranen sind viel größer als die der Schuppenzellen.

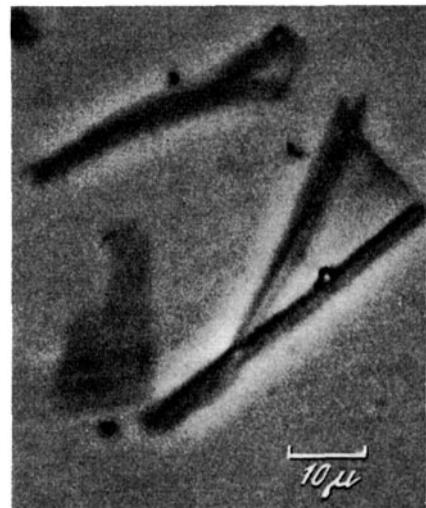


Abb. 1. – Epikutikula der Wolle. Phasenkontrastverfahren.

Die Epikutikula besteht hauptsächlich aus Proteinen, wie dies von uns, ebenso wie von ZAHN, durch Hydrolyse der Membranen und durch Papierchromatographie des Hydrolysates festgestellt wurde. Im Gegensatz zur halogenierten Epikutikula enthalten die Membranen nach Isolierung mittels Natriumsulfid sämtliche Aminosäurereste, welche man in Wolle findet. Die Bemerkung von ZAHN, daß Zystin, Tyrosin und Histidin fehlen, kann dadurch erklärt werden, daß diese Aminosäuren beim Isolieren der Membranen mittels Chlor bzw. Brom oxydiert werden. Aber auch durch die Einwirkung von Natriumsulfid wird die Epikutikula chemisch geändert, zum Beispiel werden Zystinbrücken in Lanthioninbrücken verwandelt.

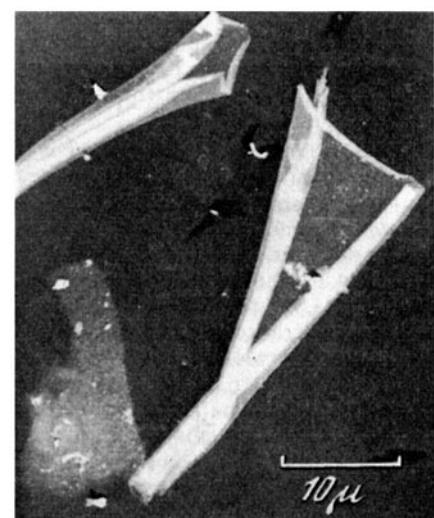


Abb. 2. – Epikutikula der Wolle. Elektronenmikroskopische Aufnahme des Technisch-Physischen Dienstes TNO.; Gold-Manganin «shadow-cast» 1:5.

<sup>1</sup> J. LINDBERG, B. PHILIP und N. GRALÉN, Nature 162, 458 (1948).

<sup>2</sup> R. L. ELLIOT und B. MANOGUE, Dyer 105, 361 (1950). – N. GRALÉN, J. Soc. Dyers Col. 66, 465 (1950).

<sup>3</sup> H. ZAHN, Melliand Textilber. 32, 419 (1951).

<sup>4</sup> P. F. MARINER, Nature 167, 231 (1951).

<sup>5</sup> J. LINDBERG, Text. Res. J. 19, 43 (1949). – G. J. SCHURINGA und L. ALGERA, Biochim. biophys. acta 6, 325 (1950).

<sup>1</sup> J. LINDBERG, B. PHILIP und N. GRALÉN, Nature 162, 458 (1948).