

ten Schwefelwasserstofflösungen³. Die Bildung phenolischer⁴ Ligninspaltprodukte begünstigt diese Aufnahme von Sulfidschwefel. Letztere kann durch Zufügen von unlösliche Sulfide bildenden Metallsalzen zu den Reaktionsgemischen verhindert werden. Die gefällte organische Substanz enthält dann nur sehr geringe Mengen gebundenen Schwefels in der Größenordnung von etwa 0,1%.

Die bei höheren Temperaturen gefällten organischen Substanzen haben thermoplastische Eigenschaften und eignen sich für die Herstellung von thermisch härtbaren Preßstoffen. Sie zeigen zum Teil Reaktionsfähigkeit für chemische Umsetzungen und können daher für gewisse industrielle Verwendungen ein neuartiges und wertvolles Rohmaterial darstellen.

Vom Standpunkt technischer Anwendung gesehen, erscheinen die hohen, bei der Sulfitablaugenfällung auftretenden Dampfdrücke als nachteilig. Durch weitere Untersuchungen wurde gefunden, daß dies vermieden werden kann, wenn die Fällung bei verhältnismäßig niederen Temperaturen (120 bis 150° C) vorgenommen wird, die Niederschläge von der restlichen Flüssigkeit abgetrennt und in einer Atmosphäre überhitzten Wasserdampfes oder anderer inerte Dämpfe oder Gase bei verhältnismäßig geringen Überdrücken (2 bis 3 Atm.) kurze Zeit auf entsprechend hohe Temperaturen (200 bis 300° C) erhitzt werden. Es zeigte sich, daß die Spaltungsreaktionen der organischen Substanzen im wesentlichen Temperaturfunktionen und weitgehend druckunabhängig sind.

Die Teilchengröße von renaturiertem Seidengel aus der diffusen Röntgen-Kleinwinkelstreuung.

(Kurze Mitteilung).

Von

O. Kratky, G. Porod und A. Sekora.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie
der Universität Graz.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 10. September 1954.)

In Fortführung der Studien an renaturiertem Seidengel¹ wurde der Versuch unternommen, aus der diffusen Röntgen-Kleinwinkelstreuung

³ *T. Enkvist* und *E. Hägglund*, Festkr. J. Arvid Hedvall 1948, 149; Ref. Chem. Abstr. 42, 7526 (1948). — *T. Enkvist*, Svensk Papperstidn. 52, 517 (1949).

⁴ *T. Enkvist* und *M. Moilanen*, Svensk Papperstidn. 55, 668 (1952).

¹ *O. Kratky, G. Porod, E. Schauenstein* und *A. Sekora*, Mh. Chem. 85, 461 (1954).

die Teilchengröße der Seide zu bestimmen. Wie kürzlich berichtet¹, liefert das 20%ige Gel eine diffuse Streuung, die bis zu einem Bragg'schen Winkel von 1500 Å kein Umbiegen gegen die Horizontale erkennen läßt. Daraus ist zu schließen, daß die Teilchen zumindest in einer Richtung sehr groß sein müssen. Es liegt nahe, an eine Assoziation globularer Teilchen zu denken, wie sie im nativen und im renaturierten Seidengel angenommen wurden². Auch die sehr interessanten Untersuchungen

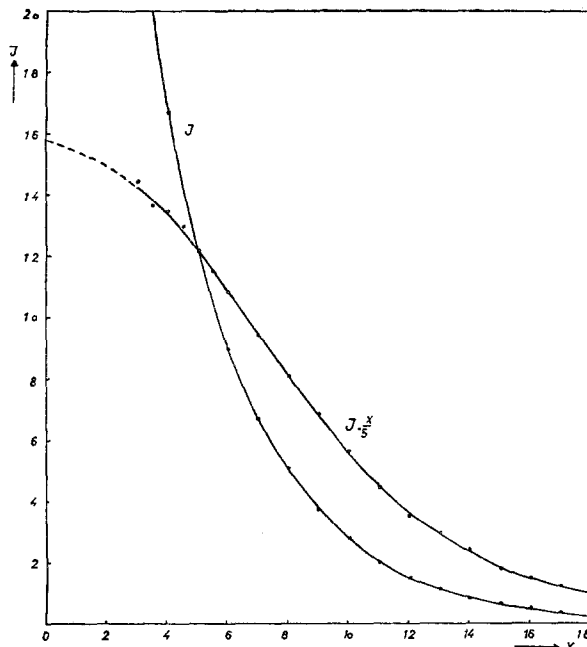


Abb. 1. Kleinwinkelstreuung von 20%igem Seidengel. I = Streuintensität; $x = 1747 \vartheta$; $I \cdot x =$ Querschnittsfaktor.

von Mercer³ legen eine solche Vorstellung nahe. Nun konnte von dem einen von uns gezeigt werden⁴, daß die Streukurve von in einer Richtung sehr langgestreckten Teilchen in zwei Faktoren zerlegt werden kann, einen der Länge entsprechenden, gemäß $\frac{1}{\vartheta}$ verlaufenden, und einen dem Querschnitt entsprechenden, der die Form einer Glockenkurve hat. Auch bei periodischem Bau in der Längsrichtung, wie er durch die Assoziation von globularen Teilchen zustande kommen kann, läßt sich

² D. Coleman und F. O. Howitt, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 190, 145 (1946).

³ E. H. Mercer, Text. Res. J. 24, 135 (1954).

⁴ G. Porod, Acta Physica Austriaca 2, 255 (1948).

ein Längenfaktor abspalten, der ebenfalls gemäß $\frac{1}{\vartheta}$ verläuft, jedoch bei dem der Längsperiode entsprechenden *Braggschen* Winkel und Vielfachen desselben eine Stufe zeigt⁵. Da jedenfalls bei den meisten Gelen eine Stufe nicht auftritt, braucht zur Eliminierung des Längenfaktors nur mit $\frac{1}{\vartheta}$ multipliziert zu werden (Abb. 1). Zur Analyse des verbleibenden Querschnittsfaktors wurde die Auftragung nach *Guinier*⁶ vorgenommen (ln *I* gegen ϑ^2), die, wie die Abb. 2 zeigt, innerhalb der experimentellen Fehler eine Gerade ergibt. Aus der Endtangente kann

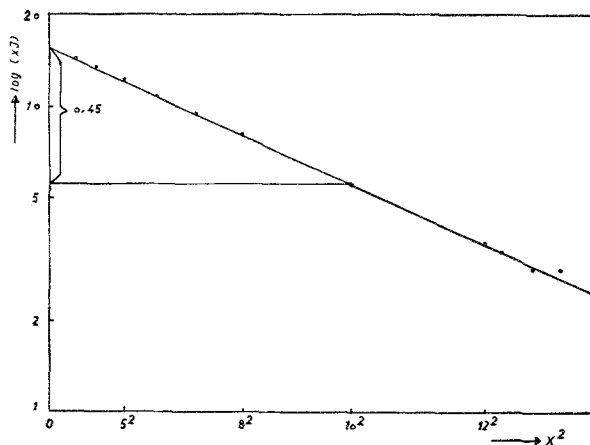


Abb. 2. Auftragung des Querschnittsfaktors (entnommen aus Abb. 1) nach *Guinier*.

der Wert des Streumassenradius zu 31 Å entnommen werden. Von den verschiedenen Formen, die mit diesen Werten in Einklang stehen, seien vor allem genannt: ein Kreis vom Durchmesser 80 Å, jedes Rechteck mit der Diagonale 107 Å; das wäre z. B. ein Quadrat mit der Kantenlänge 76 Å oder (beim Kantenverhältnis 1:2) ein Rechteck mit den Kanten 48 und 96 Å.

Um zwischen diesen und noch anderen möglichen Formen zu entscheiden, ist außer der Neigung der Endtangente bei der *Guinierschen* Auftragung auch der weitere Verlauf der Kurve zu diskutieren. Zunächst steht fest, daß bei einer der *Gaußschen* Kurve so gut entsprechenden Form die Abweichung des Querschnittes von der Isotropie nicht sehr groß sein kann. Ein genauerer Vergleich der berechneten Streukurven mit der *Guinierschen* Näherung ergibt indes, daß bei einem Verhältnis

⁵ O. Kratky, Mh. Chem. 76, 325 (1947). — G. Porod, Z. Naturforsch. 4 a, 401 (1949).

⁶ A. Guinier, Ann. physique 12, 161 (1939).

der seitlichen Dimensionen von etwa 1:2 die beste Angleichung an die *Gaußsche* Kurve zu erwarten ist. Das oben angegebene Rechteck mit den Kantenlängen 48 und 96 Å würde demnach die derzeit beste Approximation des Querschnittes darstellen. Die Teilchen des Seidengels haben also genähert die Gestalt eines langgestreckten Prismas, dessen Breite und Dicke etwa den angegebenen Werten entsprechen.

Es liegt nahe, die vorgenommene Auswertung durch die Absolutintensität zu kontrollieren. Dies geschieht am einfachsten durch Verwendung der „Invariante“⁷ der Streukurve, das heißt der Fläche unter der mit ϑ durchmultiplizierten Kurve. Diese Invariante ist unabhängig von der kolloiden Struktur und kann daher ohne Kenntnis derselben aus der Primärintensität, der Konzentration und der Elektronendichtendifferenz berechnet werden. Am längergelagerten, trüb gewordenen Gel ergab sich aus der Streukurve ein Wert von 300, während die Rechnung 514 liefert. Die Absolutintensität beträgt also nur etwa 60% des berechneten Wertes. Dafür sind zwei Deutungen möglich.

1. Man nimmt an, daß nicht die ganze Masse der Seide in Form dieser langgestreckten Teilchen vorliegt, sondern eben nur etwa 60%. Dazu ist zu sagen, daß das *klare Seidengel* fast die gleiche Streukurve zeigt wie das trübe Gel, jedoch ist die Streuintensität etwa um den Faktor 4 geringer. Es ist anzunehmen, daß dieses Manko an Intensität im klaren Gel auf eine erst teilweise erfolgte Bildung der langen Teilchen hinweist, so daß eine nicht vollständige Assoziation auch im länger gelagerten trüben Gel durchaus im Bereiche des möglichen liegt⁸.

2. Es ist denkbar, daß die Seidenteilchen gequollen sind, also eine innere Hydratation zeigen. Diese würde natürlich die Elektronendichtendifferenz zwischen den Teilchen und dem Lösungsmittel und damit auch die Streuungsintensität vermindern. Wir kommen auf diese Möglichkeit weiter unten zurück.

Die guten Erfahrungen, die wir bei Bestimmung der Teilchengröße der Cellulose⁹ mit sogenannten „luftgequollenen“ Fäden nach *Hermans*

⁷ *G. Porod*, Kolloid-Z. **124**, 83 (1951); **125**, 51 (1952).

⁸ Da die „Invariante“ der Streukurve vom Verteilungszustand unabhängig ist, dürfte sie durch die noch nicht erfolgte Bildung der langgestreckten Teilchen streng genommen nicht beeinflußt werden. Nun wird aber die Streuintensität sehr kleiner Teilchen auf einen verhältnismäßig *großen* Winkelbereich verteilt, so daß sie nur als Untergrund der auf einen sehr *kleinen* Winkelbereich zusammengedrängten und daher sehr intensiven Streuung der großen Teilchen in Erscheinung tritt und daher bei der Subtraktion des Untergrundes eliminiert wird. M. a. W., es ist praktisch schwer möglich, Teilchen von *größenordnungsmäßig* verschiedenen Dimensionen in der Invariante gleichzeitig zu erfassen.

⁹ *H. Janeschitz-Kriegl*, *O. Kratky* und *G. Porod*, Z. Elektrochem. **56**, 146 (1952).

und *Platzek*¹⁰ gemacht haben, veranlaßten uns, den Versuch zu unternehmen, auch das Seidengel in einen luftgequollenen Zustand zu bringen. Es gelang überraschend leicht, im 20%igen Gel das Wasser gegen Alkohol auszutauschen und durch Vakuumtrocknung ein sehr lockeres Gel von der etwa halben Dichte des Seidenfadens zu erhalten. Es ist also genügend „verdünnt“, um den Versuch einer Auswertung im Sinne der Partikelstreuung auch hier zu rechtfertigen. Die Streukurve, sowie die durch

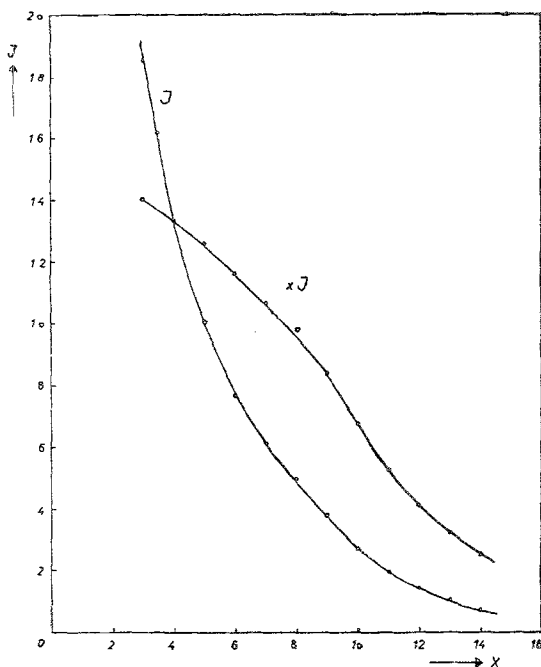


Abb. 3. Kleinwinkelstreuung von luftgequollenem Seidengel. I = Streukurve; $x \cdot I$ = Querschnittsfaktor.

Multiplikation mit dem Ablenkungswinkel erhaltene, ist in Abb. 3 wiedergegeben. Es liegen also offenbar wieder stäbchenförmige Teilchen vor, für die wir aber aus dem inneren Teil der *Guinierschen* Geraden (Abb. 4) den kleineren Streumassenradius von 27 Å errechnen. Dieser Wert entspricht einem Kreis von 70 Å Durchmesser, einem Quadrat von 67 Å Kantenlänge oder allgemein einem Rechteck mit der Diagonallänge 94 Å.

Die Abweichung von der *Guinierschen* Geraden bei größeren Streuwinkeln muß experimentell überprüft werden, bevor es angezeigt er-

¹⁰ *P. H. Hermans* und *P. Platzek*, *Z. physik. Chem., Abt. A* **185**, 260 (1939). — *P. H. Hermans* und *A. J. de Leeuw*, *Kolloid-Z.* **82**, 58 (1938).

scheint, aus diesem Befund quantitative Folgerungen zu ziehen. Jedenfalls scheint festzustehen, daß die Teilchen in diesem trockenen Zustand

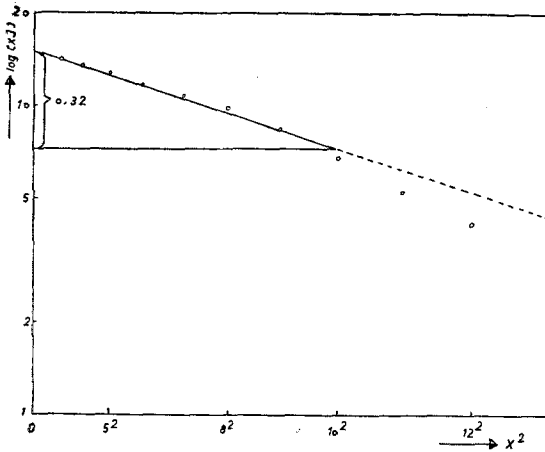


Abb. 4. Auftragung des Querschnittsfaktors (entnommen aus Abb. 3) nach Guinier.

einen kleineren Querschnitt besitzen. Dies würde mit der obigen Alternative 2 zur Deutung des zu geringen Streuvermögens des trüben Gels übereinstimmen. Nimmt man nämlich an, daß die Teilchen vom Streumassenradius 27 Å im trockenen Zustand auf den Streumassenradius 31 Å im Gel quellen, so könnte dies ungefähr das Manko in der Streuintensität des Gels erklären.

Es wurde auch der Versuch unternommen, im Sinne der von dem einen von uns⁷ gegebenen Theorie die innere Oberfläche am luftgequollenen Gel auszurechnen. Voraussetzung hierfür ist, daß experimentell der reguläre Auslauf der Streukurve wie

$\frac{1}{\theta^3}$ (bei Spaltverschmierung) erhalten wird. Wie die doppelt logarithmische Auftragung der Kurve in Abb. 5 erkennen läßt, ist dies hier in guter

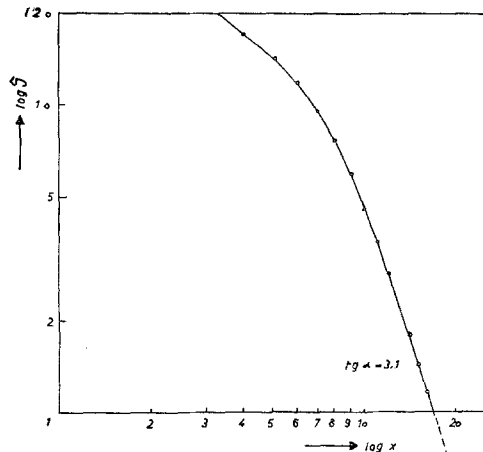


Abb. 5. Auslauf der Kleinwinkelstreuung von luftgequollenem Seidengel in doppeltlogarithmischer Auftragung.

Näherung der Fall. Allerdings braucht man zur Berechnung der inneren Oberfläche noch den Volumanteil w der dispersen Phase bzw. den Volumanteil w' des Dispersionsmittels. Nachdem dieser Wert nicht genau bekannt ist, muß er im Ergebnis offen gelassen werden. Die innere Oberfläche ergab sich zu $\frac{w'}{13} \text{ \AA}^{-1}$. Dieser Wert steht mit der gefundenen Teilchengröße in vernünftiger Übereinstimmung, denn bei kreisförmigem Querschnitt erhält man den Durchmesser $\frac{52}{w'} \text{ \AA}$, bei quadratischem eine Kantenlänge von ebenfalls $\frac{52}{w'} \text{ \AA}$. Trotz der Unsicherheit bezüglich w zeigt die obige Betrachtung, daß die erhaltenen Resultate größenordnungsmäßig vernünftig sind. Die diesbezüglichen Versuche werden fortgesetzt.

Herrn cand. chem. *Paletta* sind wir für präparative Hilfe zu bestem Dank verpflichtet.

Die *Rockefeller Foundation* hat die vorliegende Untersuchung durch Bereitstellung apparativer Hilfsmittel in großzügiger Weise gefördert, wofür ihr auch an dieser Stelle unser besonderer Dank ausgesprochen sei.

Cytochrom c.

III. Zur Frage der Artspezifität von Säugetier-Cytochrom c.

(Kurze Mitteilung.)

Von

H. Tuppy und G. Bodo.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 14. September 1954.)

Wie in vorhergehenden Mitteilungen beschrieben worden ist, wurde Pferde-Cytochrom c sowohl hydrolytisch mit Mineralsäure¹ als auch proteolytisch mit Trypsin² abgebaut. Durch Untersuchung der im Gemisch der Bruchstücke enthaltenen Porphyrin-c-Peptide war es möglich, folgende Sequenz von 10 Aminosäureresten festzustellen:

...-Lys-CyS-Ala-Glu(NH₂)-CyS-His-Thr-Val-Glu-Lys-...

Diese Aminosäurefolge ist dadurch ausgezeichnet, daß sie einen Teil der Proteinkomponente des Cytochroms c darstellt, welcher der prosthetischen Gruppe des Enzyms eng benachbart ist. In der Tat sind es die in der aufgeklärten Sequenz vorkommenden zwei Halbcystinreste (CyS), welche durch

¹ H. Tuppy und G. Bodo, Mh. Chem. 85, 807 (1954).

² H. Tuppy und G. Bodo, Mh. Chem. 85, 1024 (1954).