

bunden sein muß<sup>3)</sup>, von Interesse, da dieselbe auf die Möglichkeit hinweist, daß auch derjenige Faktor, welcher den exothermischen Prozeß *auslöst*, strukturgebunden sein kann.

Die sich langsam kontrahierende glatte Muskulatur läßt einen derartigen Strukturbaue gänzlich vermissen.

Stockholm, Chemische Institution des Karolinischen Instituts, den 10. Mai 1941.

T. CASPERSSON. B. THORELL.

<sup>1)</sup> CASPERSSON, Naturwiss. 29, 33 (1941).

<sup>2)</sup> PARNAS, Biochem. Z. 206, 16 (1929).

<sup>3)</sup> ENGELHARDT u. LJUBIMOWA, Nature (Lond.) 144, 668 (1939).

#### Bemerkung zu der Arbeit von K. H. Meyer „Über die Anordnung der Glucosereste im Glykogen“.

In H. 19 der Naturwiss.<sup>1)</sup> bringt K. H. MEYER eine Notiz über Glykogen, die mit dem allgemeinen Teil seiner vor kurzem in der Helvet. chim. Acta<sup>2)</sup> in französischer Sprache erschienenen Arbeit identisch ist. Seine darin vorgeschlagene Glykogenformel stimmt im wesentlichen mit der unserigen<sup>3)</sup> aus dem Jahre 1937 überein.

Auf Grund von viskosimetrischen wie osmotischen Messungen in Verbindung mit den Endgruppenbestimmungen von HAWORTH führten wir damals den Nachweis, daß das Glykogen aus annähernd kugelförmigen Makromolekülen mit stark verzweigten Glucoseketten besteht. Durch die Sichtbarmachung der Glykogenmoleküle<sup>4)</sup> fanden diese Aussagen eine volle Bestätigung. Die zahlreichen Veröffentlichungen des Freiburger Laboratoriums<sup>5)</sup> über Glykogen werden von MEYER weder in seinen obengenannten Publikationen noch in seinem vor kurzem erschienenen Buch: *Hochpolymere Chemie, 2. Band*<sup>6)</sup>, angeführt; vielmehr schreibt er diese neuen Erkenntnisse über den Bau des Glykogenmoleküls HAWORTH, HIRST und ISHERWOOD zu.

HAWORTH<sup>7)</sup> hat bekanntlich auf Grund einer falschen Deutung seiner Endgruppenbestimmungen früher angenommen, daß Stärke und Glykogen relativ kurzkettige Fadenmoleküle besitzen; diese sollten sich dann sekundär zu den Micellen assoziieren. Erst nach Erscheinen unserer Arbeit über den verzweigten Aufbau der Stärkemoleküle, in der wir auf die fehlerhaften Überlegungen hinwiesen, zieht neuerdings dieser Forscher wie auch seine Mitarbeiter für Glykogen einen makromolekularen Bau in Betracht<sup>8)</sup>, ohne allerdings in der ersten Arbeit eine bestimmte Entscheidung zwischen einem makromolekularen oder micellaren Aufbau zu treffen. Der Beweis für den makromolekularen Bau wurde von uns durch polymeranaloge Umsetzungen erbracht.<sup>5)</sup>

Freiburg i. Br., Forschungsabteilung für Makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität, den 14. Mai 1941.

H. STAUDINGER. E. HUSEMANN.

<sup>1)</sup> K. H. MEYER, Naturwiss. 29, 287 (1941).

<sup>2)</sup> K. H. MEYER et M. FULD, Helvet. chim. Acta 24, 375 (1941).

<sup>3)</sup> H. STAUDINGER u. E. HUSEMANN, Liebigs Ann. 530, 1 (1937).

<sup>4)</sup> E. HUSEMANN u. H. RUSKA, J. prakt. Chem. 156, 1 (1940) — Naturwiss. 28, 534 (1940).

<sup>5)</sup> H. STAUDINGER u. E. HUSEMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1451 (1937). — H. STAUDINGER, Naturwiss. 25, 673 (1937). — Derselbe in C. R. CARLSBERG, Sér. chim. 22, 494 (1937). — E. HUSEMANN, Papierfabrikant 36, 559 (1938). — H. STAUDINGER u. F. ZAPP, J. prakt. Chem. 157, 1 (1940). — H. STAUDINGER, Organische Kolloidchemie. Braunschweig: Vieweg 1940.

<sup>6)</sup> S. 393. Leipzig: Akad. Verlagsbuchhandlung 1940.

<sup>7)</sup> W. N. HAWORTH u. Mitarbeiter, J. chem. Soc. Lond. 1932, 2277, 2375 — Chem. a. Ind. 1934, 1059; 1935, 865 — J. chem. Soc. Lond. 1935, 1201, 1214, 1299.

<sup>8)</sup> HAWORTH, HIRST, ISHERWOOD, J. chem. Soc. Lond. 1937, 577. — HAWORTH, HIRST, SMITH, J. chem. Soc. Lond. 1939, 1914.

#### Ein Papillom-Virus aus Kaninchenhaut.

Bei den nordamerikanischen Cottontail-Kaninchen ist ein gutartiges, aber sehr ansteckendes Hautpapillom verbreitet (Fig. 1), das durch ein Virus übertragen wird<sup>1)</sup>. Auch Hauskaninchen sind für die Krankheit empfänglich; die bei

diesen Tieren nach intradermalen Einreibungen von SHOPE-Extrakten entstehenden Hauttumoren lassen sich aber nur sehr selten durch zellfreie Extrakte weiterverimpfen<sup>2)</sup>. Dagegen gehen die Papillome der Hauskaninchen im Gegensatz zu denen der Cottontails häufig in Carcinome über<sup>3)</sup>. Worauf diese Unterschiede beruhen, konnte bisher nicht festgestellt werden.

Im Laufe von Versuchen, über die ich im Biol. Zbl. ausführlich berichten werde, habe ich mehrfach zellfreie Extrakte aus der Haut äußerlich gesunder Hauskaninchen in die mit Sandpapier oberflächlich verletzte Haut ebensolcher Tiere ein-

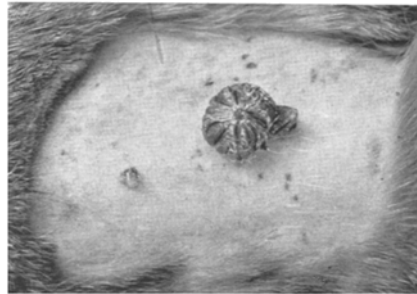


Fig. 1. Cottontail-Papillom ( $\frac{3}{4}$  nat. Größe).

gerieben. Vier von fünf bisher untersuchten Hautextrakten verschiedener Hauskaninchen induzierten bei den Empfängern Papillome, die genau so aussahen wie Cottontail-Papillome (Fig. 2) und sich wie diese zellfrei auf weitere Hauskaninchen übertragen ließen. Ein Tier, das in derselben Weise mit einem Extrakt aus der eigenen Haut behandelt worden war, bekam ebenfalls ein typisches Papillom. Die für diese Versuche verwendeten Kaninchen waren weder vor

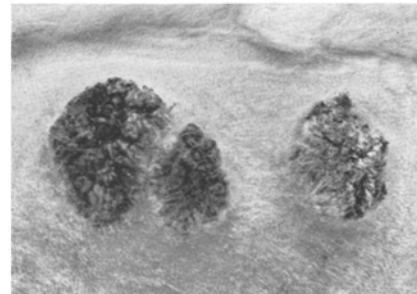


Fig. 2. Durch Hautvirus ausgelöstes Papillom ( $\frac{3}{4}$  nat. Gr.).

noch nach den Extraktversuchen mit Virustieren in Berührung gekommen; die Möglichkeit einer unbeabsichtigten Infektion scheidet also aus.

Unsere Beobachtungen lassen ebenso wie die damit vergleichbaren Befunde bei Herpes simplex, bei der Virus III-Infektion der Kaninchen und bei der Ektromelie der Mäuse zwei Deutungen zu: Entweder erfolgt bei der Übertragung eine Neubildung von Virus aus normalem Zelleiweiß (endogene Virusentstehung), oder aber ein latentes Virus wird durch den Eingriff pathogen. In beiden Fällen erhebt sich die weitere Frage, ob sich der betreffende Vorgang bei der Verarbeitung der Explantate zu Extrakten oder erst in dem empfangenden Gewebe abspielt.

Solange die Identität zwischen dem Hautvirus und dem SHOPEschen Papillomvirus nicht erwiesen ist, muß nunmehr mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß alle bisher beobachteten Hauskaninchenpapillome sowie deren Tendenz zu carcinomatöser Entartung auf Wirkungen des „Hautvirus“ zurückgehen.

Die Arbeiten wurden mit Unterstützung des Reichsforschungsrates und der I. G. Farbenindustrie (Werk Elberfeld) durchgeführt.

Berlin-Dahlem, Arbeitsstätte für Virusforschung der Kaiser Wilhelm-Institute für Biochemie und Biologie, den 15. Mai 1941.

- 1) R. E. SHOPE, J. of exper. Med. 58, 607 (1933).  
2) R. E. SHOPE, Proc. Soc. exper. Biol. a. Med. 32, 830 (1935).  
3) P. ROUS, J. W. BEARD, J. of exper. Med. 62, 523 (1935) — Proc. Soc. exper. Biol. a. Med. 32, 578 (1935).

Über die Oberflächenenergie von Metallkristallen.

Wegen des Vergleiches von röntgenographisch indirekt ermittelten Oberflächen mit den zugehörigen Erhöhungen der Lösungswärmen<sup>1)</sup> bestand für uns großes Interesse an einer Kenntnis der Oberflächenenergien von Metallen. Durch neuere Arbeiten von M. VOLMER<sup>2)</sup>, W. KOSSEL<sup>3)</sup> sowie J. N. STRANSKI<sup>4)</sup> und dessen Mitarbeitern R. KAISCHEW und L. KRASTANOW<sup>5)</sup> sind Voraussetzungen geschaffen worden, welche eine recht genaue Berechnung der Oberflächenenergien aus den Sublimationswärmern gestatten, wenn man es mit einatomaren Gittern zu tun hat. Nach VOLMER<sup>2)</sup> gilt im Temperaturbereich der Gültigkeit des Gesetzes von DULONG und PETRI

$$N \cdot \varphi_{1/2} = \lambda + 1/2 RT,$$

worin bei einatomaren Gittern  $\lambda$  die atomare Sublimationswärme,  $N$  die LOSCHMIDTSche Zahl und  $\varphi_{1/2}$  die Ablösearbeit eines Kristallbausteines (Atoms) aus der Halbkristalllage<sup>4)</sup> und damit die halbe Ablösearbeit aus dem Inneren des Kristalls bedeutet. Nach neuesten experimentellen Untersuchungen von STRANSKI<sup>4)</sup> ist bei hexagonal dichtester Kugelpackung die Ablösearbeit der Kristallbausteine von den nächsten Gitternachbarn  $\varphi_1$  rund 99mal so groß wie die von den übernächsten  $\varphi_2$ . Eine einfache Überlegung zeigt, daß dann Entsprechendes auch für das kubisch flächenzentrierte Gitter zu erwarten ist.

Die Berechnung der Oberflächenenergien vereinfacht sich dadurch nicht nur ganz wesentlich, sondern gewinnt auch erheblich an Sicherheit.

Für die Berechnung der Oberflächenenergie benötigt man die Kenntnis der halben Ablösearbeit eines gittermäßig richtig auf die (nicht in die) betreffende Oberfläche gebauten Bausteines und die Zahl der Bausteine pro Quadratcentimeter, bei Mitberücksichtigung von  $\varphi_2$  unter Umständen auch noch die Ablösearbeit der übernächsten Bausteine und deren Zahl pro Quadratcentimeter. Notwendige Voraussetzungen sind also außer der Sublimationswärme Gittertyp und Gitterkonstante bzw. der daraus berechnete Atomdurchmesser. Die erforderlichen Sublimationswärmern für die „Standardtemperatur“ von 25° können für eine große Zahl von Metallen mit recht guter Zuverlässigkeit einer zusammenfassenden Arbeit von KELLEY<sup>6)</sup> entnommen werden. Die Berechnungen setzen natürlich einatomaren Dampf voraus.

Einige auf dem geschilderten Wege erhaltenen Resultate inden sich in Tabelle 1 und 2. Die Oberflächenenergie ist

Tabelle 1. Hexagonal dichteste Kugelpackung ( $\varphi_{1/2} = 6\varphi_1 + 3\varphi_2$ ).

Metall	Sublimationswärme bei 25° in kcal	Gitterkonstante in Å	$\sigma_{001}$ (Oberflächenbildungsarbeit pro Atom = $1,5\varphi_1 + 1,5\varphi_2$ )
Mg	35,91	3,203	728 erg/cm <sup>2</sup>
Zn	31,19	2,659	898 erg/cm <sup>2</sup>
Cd	26,75	2,973	617 erg/cm <sup>2</sup>

Tabelle 2. Kubisch flächenzentriertes Gitter ( $\varphi_{1/2} = 6\varphi_1 + 3\varphi_2$ ).

Metall	Sublimationswärme bei 25° in kcal	Gitterkonstante in Å	$\sigma_{001}$ (Oberflächenbildungsarbeit pro Atom = $2\varphi_1 + 1\varphi_2$ )	$\sigma_{111}$ (Oberflächenbildungsarbeit pro Atom = $1,5\varphi_1 + 1,5\varphi_2$ )
Al	67,5	4,041	1923 erg/cm <sup>2</sup>	1674 erg/cm <sup>2</sup>
Ni	98,28	3,5168	3696 erg/cm <sup>2</sup>	3222 erg/cm <sup>2</sup>
Cu	81,53	3,608	2913 erg/cm <sup>2</sup>	2535 erg/cm <sup>2</sup>
Ag	69,12	4,078	1934 erg/cm <sup>2</sup>	1683 erg/cm <sup>2</sup>
Au	90,49	4,0704	2539 erg/cm <sup>2</sup>	2210 erg/cm <sup>2</sup>
Pb	46,39	4,940	886 erg/cm <sup>2</sup>	771 erg/cm <sup>2</sup>

darin mit einem  $\sigma$  bezeichnet, welches die betreffende Fläche als Index trägt. Der Einfluß von  $\varphi_2$  ist entsprechend obigem Befund von STRANSKI abgeschätzt und mit berücksichtigt. Er beträgt für  $\sigma_{001}$  in Tabelle 1 + 0,5%, für  $\sigma_{001}$  in Tabelle 2 null% und für  $\sigma_{111}$  in Tabelle 2 + 0,5%.<sup>7)</sup> Für  $\sigma_{001}$  von Tabelle 2 ist dabei mit den  $\varphi_2$  auch die Ablösearbeit der übernächsten Atomschicht berücksichtigt.

Man ersieht aus den Tabellen, daß bei den Metallen recht hohe Oberflächenenergien herauskommen und daß die früher bekannt gewordenen Zahlen erwartungsgemäß<sup>8)</sup> nur untere Grenzwerte darstellten.

Beim kubisch raumzentrierten Gitter sind die Ablösearbeiten von den zweitnächsten Nachbarn  $\varphi_2$  von größerer Bedeutung, weil diese nur wenig weiter entfernt sind als die nächsten Nachbarn (Entfernungsverhältnis 1:1,154). Wenn man annimmt, daß die Anziehungskräfte mit der 13. Potenz der Entfernung abnehmen<sup>9)</sup>, so erhält man die in Tabelle 3 wiedergegebenen Zahlen, die größenordnungsmäßig richtig sein dürften. Bei  $\sigma_{001}$  ist dort mit den  $\varphi_2$  wieder die Ablösearbeit der zweitnächsten Atomschicht mitberücksichtigt.

Tabelle 3. Kubisch raumzentriertes Gitter ( $\varphi_{1/2} = 4\varphi_1 + 3\varphi_2$ ).

Metall	Sublimationswärme bei 25° in kcal	Gitterkonstante in Å	$\sigma_{001}$ (Oberflächenbildungsarbeit pro Atom = $2\varphi_1 + 1\varphi_2$ )	$\sigma_{110}$ (Oberflächenbildungsarbeit pro Atom = $1\varphi_1 + 1\varphi_2$ )
Cr	89,37	2,878	3610 erg/cm <sup>2</sup>	2750 erg/cm <sup>2</sup>
$\alpha$ -Fe	96,68	2,861	3980 erg/cm <sup>2</sup>	3010 erg/cm <sup>2</sup>

Ein wesentliche Folgerung aus den oben mitgeteilten Zahlen ist die, daß Oberflächeneffekte bei Metallen thermodynamisch, katalytisch usw. sehr viel größere Bedeutung haben, als man bisher meist annahm.

Eine ausführliche Arbeit mit weiteren Berechnungen, bei welchen u. a. auch die Umrechnung der oben mitgeteilten freien Oberflächenenergien in die sehr nahe benachbart liegenden Gesamtoberflächenenergien, sowie die Berechnung des Energieinhaltes bestimmter aktiver Stellen gebracht wird, erscheint demnächst in einer Fachzeitschrift.

Stuttgart, Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule, den 17. Mai 1941. R. FRICKE.

1) Letzte Arbeit: R. FRICKE u. W. SCHWECKENDIEK, Z. Elektrochem. 46, 90 (1940). — S. a. R. FRICKE, Z. angew. Chem. 51, 863 (1938).

2) Zusammenfassung bei M. VOLMER, Kinetik der Phasenbildung. Th. Steinkopff 1939.

3) W. KOSSEL, Leipziger Vorträge 1928.

4) J. N. STRANSKI, Ber. dtsh. chem. Ges. 72 (A), 141 (1939) und viele andere Arbeiten von STRANSKI und Mitarbeitern.

5) R. KAISCHEW u. L. KRASTANOW, Z. physik. Chem. (B) 23, 158 (1933). — Ähnliche Probleme behandelten in neuester Zeit H. DUNKEN, H. KLAPPROTH u. K. L. WOLF, Kolloid-Z. 91, 217 (1940), sowie P. A. THIESSEN u. E. SCHOON, Z. Elektrochem. 46, 170 (1940).

6) K. K. KELLEY, Bull. U.S.-Department interior Bureau of Mines 1935, 383; zitiert in LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTHS Tabellen 3. Erg.-Bd., 2709ff. (1936).

7) gegenüber einer Berechnung nur auf Grund der  $\varphi_1$ .

8) R. FRICKE, l. c., oder R. FRICKE u. F. R. MEYER, Z. physik. Chem. (A) 181, 409 (1938).

9) Aus STRANSKIS oben genannter Untersuchung folgt etwa die 13. bis 14. Potenz (!), was für gerichtete Bindungen zu den nächsten Nachbarn zu sprechen scheint.

d-Peptid-Spaltung durch Enzympräparate pflanzlicher Herkunft.

Die erst in jüngster Zeit beobachtete und rasch zu Interesse gelangte d-Peptid-Spaltung durch Enzympräparate schreibt man heute einem neuen Typus von Peptidasen, den „d-Peptidasen“, zu. Für die nähere Untersuchung dieser Enzyme haben Präparate tierischer Herkunft gedient. Über ihr Vorkommen äußert sich kürzlich K. MAYER<sup>1)</sup> in einer zusammenfassenden Abhandlung: „es scheint auf die höheren Tiere beschränkt zu sein.“

Spaltung von d-Peptiden läßt sich aber — wie wir zeigen werden — auch im Falle von Enzympräparaten pflanzlicher Herkunft beobachten. Hier ist sie unter ganz anderen