Durch Anwendung von radioaktiv markiertem β -Lactoglobulin A konnte gezeigt werden, daß keine Hybride irgendwelcher Art gebildet werden; dies weist auf einen spezifischen strukturellen Unterschied auf dem Gebiet des Untereinheit-Kontaktes hin. W. Eisenmann (München)

Wishnia, A. u. R. C. Warner (Dept. of Biochem., New York Univ. School of Medicine, New York, N. Y., USA). Die Kinetik der Denaturierung von Conalbumin. (J. Amer. Chem. Soc. 83, 2065–2071, 1961.)

Es wurde die Denaturierungskinetik des Conalbumins im pH-Bereich von 3,2–4,2 und bei Temperaturen von 0, 5, 10 und 28,7° an Hand der nachfolgenden Veränderungen der Löslichkeit des Proteins unter 2 Bedingungssätzen untersucht. Die experimentellen Daten lassen sich bei einem gegebenen pH-Wert am besten durch das Schema $A \leftrightarrow B \leftrightarrow C$ beschreiben. Die Änderung der kinetischen Parameter mit dem pH-Wert wurde für diese beiden aufeinanderfolgenden, reversiblen Reaktionen hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von der Ionisierung gewisser kritischer Gruppen analysiert. Die thermodynamischen Funktionen und Aktivierungsanaloga wurden berechnet. Instabilität trat auf, wenn 10 und 18 Protonen durch einen Satz von 18 basischen Gruppen gebunden waren. Es wird geschlossen, daß 16 dieser Gruppen Carboxylationen sind.

W. Eisenmann (München)

Wishnia, A., I. Weber u. R. C. Warner (Dept. of Biochem., New York Univ. School of Medicine, New York, N. Y., USA). Die Wasserstoffionen-Gleichgewichte des Conalbumins. (J. Amer. Chem. Soc. 83, 2071–2080, 1961.)

Es wurden Titrationskurven des Conalbumins bei 5, 15 und 25° und bei den Ionenstärken 0,01, 0,03 und 0,1 erhalten. Zeitabhängige Protonengleichgewichte konnten nahe pH 4 mittels der Schnellfluß-Titrations-Technik beobachtet werden. Ein pH-abhängiger Übergang zwischen 2 Arten des Conalbumins in diesem pH-Bereich wurde elektrophoretisch untersucht. Diese wurden in Zusammenhang gebracht mit den beiden Arten, die nach kinetischen Untersuchungen während der Denaturierung gebildet werden. Die Beweglichkeiten dieser Arten und die Faktoren der elektrostatischen Wechselwirkung, die bei den Vor- und Rücktitrationen erhalten wurden, zeigen an, daß die nativen und denaturierten Formen anfangs kompakt, jedoch ausdehnbar sind. Das Verhalten der Tyrosylreste zeigt an, daß 7 nicht zugänglich sind (d. h., nicht im Wasserstoffionen-Gleichgewicht sind) und daß ein Großteil des Restes, möglicherweise jene 6, die an der Komplexbildung des Fe^{3+} unter Bildung des Eisenkomplexes beteiligt sind, nicht wasserstoffgebunden sind. Spezifische lokale elektrostatische Wechselwirkungen zeigen sich im gesamten pH-Bereich an. Die Auswirkungen der experimentellen Daten auf ein Modell für das Conalbuminmolekül werden diskutiert.

W. Eisenmann (München)

Yang, J. T. (Res. and Develop. Div., American Viscose Corp., Marcus Hook, Pa., USA). Nicht-Newtonsche Viskosität und Strömungsdoppelbrechung von starren Teilchen: Tabakmosaikvirus. (J. Amer. Chem. Soc. 83, 1316–1321, 1961.)

Nicht-Newtonsche Viskosität und Strömungsdoppelbrechung von Tabakmosaikvirus wurden

über einen Bereich von 3 Zehnerpotenzen der Scherspannung τ gemessen. Die nach den beiden Methoden bestimmten hydrodynamischen Längen L waren bei hohen τ -Werten vergleichbar (nach entsprechender Berücksichtigung der verschiedenen Mittelwerte). Ein auffälliger Unterschied für L wurde jedoch bemerkt, als τ sich 0 näherte, wo die Viskositätskurve ein schwaches Maximum durchlief, das im Gegensatz stand zu dem scharf aufwärts gerichteten Kurvenverlauf der Strömungsdoppelbrechung. Es wurde gefunden, daß die Annahme eines äquivalenten Ellipsoids sogar für „dicke“ Stäbchen wie Tabakmosaikviren anwendbar ist, obgleich deren Äquivalentlänge sich um etwa 15% von der wahren Moleküldimension unterscheiden kann. W. Eisenmann (München)

b) Synthetische Makromoleküle

Ciferri, A., C. A. J. Hoeve u. P. J. Flory (Mellon Inst., Pittsburgh, Pa., USA). Temperaturkoeffizienten der Dehnung von polymeren Netzstrukturen und die Konfigurationsenergie von polymeren Ketten. (J. Amer. Chem. Soc. 83, 1015–1022, 1961.)

Es wurden die Temperaturkoeffizienten der Dehnung für verzweigte Netzstrukturen von Polyäthylen und Polyisobutylen, die im amorphen Zustand gedehnt worden waren, bestimmt. Das ermittelte Verhältnis des Energiebeitrags $f_e = (\partial E / \partial L)_{V,T}$ zur Gesamtdehnung f ist im Einklang mit der Beziehung

$$f_e/f = 1 - (\partial \ln f / \partial \ln T)_{V,L}$$

unabhängig vom Extensionsverhältnis α zwischen 1,25 und 3, vom Grad der Verzweigung, vom Zustand der Orientierung und Kristallisation, der während der Verzweigung vorliegt, und von der Verdünnung der Netzstruktur. Übereinstimmend mit der Theorie der Gummielastizität kann dieses Verhältnis mit dem Temperaturkoeffizienten $d \ln \langle r^2 \rangle_0 / d \ln T$ des mittleren Längequadrats $\langle r^2 \rangle_0$ der unzerstörten Polymerkette identifiziert werden. Werte von f_e/f und erfaßte Temperaturbereiche waren: Polyäthylen, $-0,42 \pm 0,05$ (137–200°); Polyisobutylen, $-0,03 \pm 0,02$ (20–100°). Aus Literaturangaben abgeleitete Werte zeigen, daß Naturgummi kein idealer Gummi ist:

$$f_e/f = 0,13 \pm 0,02 \text{ (0–70°).}$$

Die Unabhängigkeit von f_e/f von den festgestellten Veränderungen stützt die Voraussetzung der Theorie der Gummielastizität, wonach die freie Elastizitätsenergie als Summe der freien Elastizitätsenergien der einzelnen Ketten der Netzstruktur ausgedrückt wird. Die Unabhängigkeit dieser Größe von der Verdünnung der Netzstruktur spricht eindeutig gegen eine Pseudoordnung der Polymerketten im amorphen Zustand. Die Erklärung des Temperaturkoeffizienten von $\langle r^2 \rangle_0$ für Polyäthylen ist übereinstimmend mit dem dreifachen Potentialmodell für die Rotation um die C–C-Bindungen mit einer Energiedifferenz von 500 cal/Mol zwischen den gauche- und trans-Zuständen verbunden. Der kleine Temperaturkoeffizient für Polyisobutylen ist abhängig von den sterischen Wechselwirkungen, welche die Bindungsrotationen bewirken.

W. Eisenmann (München)

Flory, P. J., A. Ciferri u. R. Chiang (Mellon Inst., Pittsburgh, Pa., USA). Temperaturkoeffizient der Polyäthylen-Ketten-Konfiguration aus Messungen der Intrinsicviskosität. (J. Amer. Chem. Soc. 83, 1023–1026, 1961.)