

*Metzger, H. u. H. Edelho* (Nat. Inst. of Arthritis and Metabolic Diseases, Endocrinology Branch, Nat. Insts. of Health, Bethesda, Md., USA). **Die Eigenschaften von Thyroglobulin. 4. Mitt.: Denaturierungskinetik.** (J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1423–1427, 1961.)

Es wurde die Geschwindigkeit der Thyroglobulin-Denaturierung als Funktion von  $p_H$ -Wert und Temperatur gemessen. Bei neutralen  $p_H$ -Werten wurden typisch große Werte für die Parameter der thermodynamischen Aktivierung gefunden. In alkalischem Medium zeigte sich ein bedeutendes Anwachsen der Geschwindigkeit, während  $\Delta H^*$  und  $\Delta S^*$  gegenüber ihrem Wert bei tieferen  $p_H$ -Werten deutlich vermindert waren. Durch Salze wuchsen die Denaturierungsgeschwindigkeiten sowohl in neutraler als auch in alkalischer Lösung an. Gewisse Schwermetallkationen bewirkten eine Erhöhung der Denaturierungsgeschwindigkeiten bei ziemlich geringen Konzentrationen.

*W. Eisenmann* (München)

*Mysels, E. K. u. K. J. Mysels* (Chem. Dept., Univ. of Southern California, Los Angeles, Cal., USA). **Tracer-Elektrophorese. 5. Mitt.: Elektrophoretische Beweglichkeit und Ladung von Human-Serumalbumin bei geringen Konzentrationen und geringen Ionenstärken.** (J. Amer. Chem. Soc. **83**, 2049–2055, 1961.)

Es wird gezeigt, daß die „open tube“ Tracer-Elektrophoresemethode genaue und exakte Werte über die Beweglichkeit von Human-Serumalbumin liefert, wenn mit radioaktivem Iod markiertes Albumin als Tracer angewandt wird. Die Methode kann über einen sehr großen Bereich der Protein- und Pufferkonzentrationen benutzt werden. Potentiale und Ladungen werden aus den experimentellen Daten berechnet, und man fand, daß sie gut mit den Titrationsladungen übereinstimmen ( $p_H = 8,6$ , Veronalpuffer), wenn ein Radius von 34 Å für die hydrodynamische Äquivalentkugel angenommen wird, wobei eine mäßige Ausdehnung der Kugel bei sehr geringer Ionenstärke erlaubt ist. Den Beweis für solche Expansion liefern Viskositätsmessungen. In konzentrierteren Pufferlösungen stimmen die elektrophoretischen Ladungen sehr gut mit der Titrationsladung überein. Diese ist jedoch viel niedriger als die Nettoladung des Proteins, wenn man die Anionenadsorption berücksichtigt. Die mögliche Rolle der Natriumionenadsorption bei dieser Ladungskompensation wird kurz diskutiert.

*W. Eisenmann* (München)

*Nakajima, A. u. H. A. Scheraga* (Dept. of Chem., Cornell Univ., Ithaca, N. Y., USA). **Thermodynamische Untersuchung über die Schrumpfung und das Phasengleichgewicht unter Dehnung an Filmen aus Ribonuclease.** (J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1575 bis 1584, 1961.)

Es wurden Ribonucleasefilme für Untersuchungen über Schrumpfung und Phasengleichgewicht unter Spannung benutzt. Die Filme wurden hergestellt durch Koagulieren der Ribonuclease mit Formaldehyd, Verdichten des Koagulats zu einem dünnen Film, teilweise Verzweigung mit p-Benzochinon, Strecken in heißer Harnstofflösung und weitere Verzweigung, wobei ein teilweise orientiertes, teilweise kristallines Material erhalten wurde. Man nimmt an, daß der Film aus 2 Regionen besteht, nämlich amorphen Zonen, die bei der Streckung kristallisieren, und anderen Zonen, die im Gleichgewicht mit der umgebenden amorphen

Zone Kristallite enthalten. Mit diesen Filmen wurden Untersuchungen über die Abhängigkeit der Temperatur der Übergangs- von der Helixstruktur zum statistischen Knäuel vom  $p_H$ -Wert des Mediums ausgeführt, wobei Messungen über die rücktreibende Kraft benutzt wurden. Die Veränderung dieser Kraft mit der Temperatur war in Gegenwart von 2 Mol/l KCl bei tiefen  $p_H$ -Werten reversibel, wo keine in Seitenketten gebundene Wasserstoffatome zugegen sind. Die  $p_H$ -Abhängigkeit der Übergangstemperatur wird mittels eines vernünftigen Modells und einer kürzlichen Theorie über reversible Proteindenaturierung, in der Seitenketten-Wasserstoffbindungen eine vorherrschende Rolle spielen, gedeutet. Die Wärme- und Entropieänderung pro Peptidrest, die den Übergang von der Helixstruktur zum statischen Knäuel begleitet, wurde aus ähnlichen Versuchen über die Abhängigkeit der Übergangstemperatur von der Konzentration des Harnstoffs erhalten. Im benutzten Modell besteht die kristalline Einheit aus 2 helixförmigen Teilen mit je 12 Aminosäureresten, die an beiden Enden durch Verzweigung verknüpft sind. Außerdem wurden Kraft/Temperatur-Kurven als Funktion der relativen Länge, wie auch Angaben über die Quellung und deren Abhängigkeit von der Ionenstärke erhalten; die Angaben wurden unter dem Gesichtspunkt des Phasengleichgewichts unter elastischer Dehnung einer thermo-dynamischen Analyse unterworfen. Hierdurch wurde es möglich, Schätzungen über die Beiträge der Lösungswärme, der Spaltungswärme einer Gerüst-Wasserstoff-Bindung und der Energieänderung zu erhalten, welche die durch eine Längenveränderung bedingte Änderung im Aufbau der Faser begleitet. Das Modell und die Ergebnisse stimmen mit bekannten strukturellen Merkmalen der Ribonuclease und dem elastischen Verhalten anderer faserartiger Proteine überein. *W. Eisenmann* (München)

*Nakajima, A. u. H. A. Scheraga* (Dept. of Chem., Cornell Univ., Ithaca, N. Y., USA). **Thermodynamische Untersuchung über die Schrumpfung von aus Insulin hergestellten Fasern.** (J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1585–1589, 1961.)

Es wurden Untersuchungen über die thermodynamischen Eigenschaften von Insulinfasern durchgeführt, die nach folgender Methode hergestellt worden waren: Die Spinnlösung wurde durch Lösen einer Zn-Insulin/Natriumlaurylsulfat-Mischung in einer Mischung aus N,N-Dimethylformamid, Ameisensäure und Wasser bei einer Insulinkonzentration von etwa 50 g/100 ml gewonnen. Diese Lösung wurde durch die Nadel einer Injektionsspritze in ein Fällungsbad gepreßt, das  $Na_2SO_4$ ,  $MgSO_4$  und Formaldehyd enthielt. Die so mit Formaldehyd vorgehärtete Faser wurde laufend in einer p-Benzochinon-Lösung verzweigt und dann bei erhöhter Temperatur in Wasser oder in anderen zweckmäßigen Medien über 200% gedehnt, um die Ketten zu orientieren. Mit diesen Fasern wurden Untersuchungen über die Abhängigkeit der Phasen-Übergangstemperatur von  $p_H$ -Wert und Zusammensetzung des Mediums durchgeführt, durch Messungen der Länge und Spannung. Der Schrumpfungsgrad bei der Übergangstemperatur betrug etwa 40%. Diese Schrumpfung kann als abhängig vom Phasenübergang zwischen den kristallinen und amorphen Formen betrachtet werden. Die  $p_H$ -Abhängigkeit der Übergangstemperatur ergab eine Kurve, die bei einem  $p_H$ -Wert von etwa 5,5 ein Maximum aufweist.