

Gegenwart von Sauerstoff werden die Ionen wieder oxydiert. Der Vorgang ist reversibel.

Im IR-Spektrum findet man eine breite Bande bei 3000 cm^{-1} mit einer Linienbreite von 200 cm^{-1} . Diese Bande führt von einer Wasserstoffbrücke im Saphir her. Neben dieser $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}^2-$ -Streckschwingung gibt es noch vier schwächere Banden zwischen 2500 und 1900 cm^{-1} . Die Lage dieser Banden ist für Ni-haltigen und Co-haltigen reduzierten Saphir verschieden. Dies zeigt, daß sich die Wasserstoff-Ionen in unmittelbarer Nähe der reduzierten Metallionen befinden.

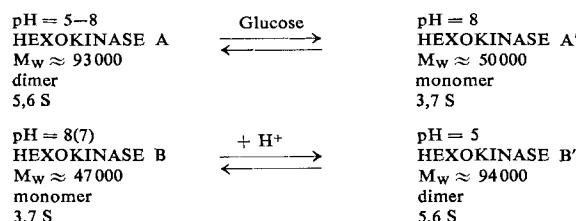
Das mit Wasserstoff reduzierte Ni wird durch Bestrahlen in einer ^{60}Co -Quelle wieder oxydiert. Im IR verschwinden die Banden zwischen 2500 und 1900 cm^{-1} , die Wasserstoffbrücken-Bande bleibt jedoch bestehen. Die bei der Oxydation des Ni freiwerdenden Elektronen reduzieren keine Wasserstoff-Ionen, sondern werden von Fehlstellen im Kristall eingefangen.

Über die makromolekulare Organisation und das aktive Zentrum der Hefe-Hexokinase

*A. Ramel, E. A. Barnard und H. K. Schachman,
Basel (Schweiz), London (England) und Berkeley (USA)*

Hochaktive, mehrfach umkristallisierte Hexokinase aus Bäckerhefe läßt sich in der Ultrazentrifuge bei $\text{pH} = 7$ in zwei Komponenten zerlegen, die mit $5,6\text{ S}$ bzw. $3,7\text{ S}$ sedimentieren. In der Nähe des I.P. ($\text{pH} \approx 5$) sedimentiert das gesamte Material mit $5,6\text{ S}$, bei $\text{pH} = 8$ in Gegenwart von Glucose mit $3,7\text{ S}$. Zucker, die von Hexokinase nicht phosphoryliert werden, sind ohne Einfluß auf diese Umwandlung.

Chromatographie, Elektrophorese und Endgruppenanalyse haben gezeigt, daß die Komponenten voneinander unabhängig sind und nur scheinbar eine Monomer-Dimer-Beziehung erfüllen. Das gleiche Ausgangsmaterial läßt sich chromatographisch ebenfalls in zwei Komponenten (Hexokinase A und Hexokinase B) zerlegen, deren Verhalten in der Ultrazentrifuge die Beobachtungen am Gemisch verständlich macht.



Hexokinase A und Hexokinase B dissoziieren in Gegenwart von Na-Dodecylsulfat in enzymatisch inaktive Untereinheiten, deren $M_w \approx 23500$ beträgt. Hexokinase A besteht demnach aus vier, Hexokinase B aus zwei Polypeptid-Ketten. Die

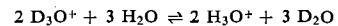
Endgruppenanalyse ergibt dasselbe Bild für die makromolekulare Organisation der beiden Isozyme.

SH-Titration und Kinetik der Inaktivierung weisen darauf hin, daß 1-4 SH-Gruppen pro Molekül ($M_w = 47000$) an einem aktiven Zentrum oder mehreren aktiven Zentren beteiligt sein müssen, und daß diese Gruppen erst oberhalb ca. 30°C – vermutlich nach teilweiser Entfaltung des Moleküls – für die üblichen SH-Reagentien zugänglich werden.

Zur Theorie des Lösungsmittel-Isotopeneffektes auf Säure-Base-Gleichgewichte und auf Geschwindigkeiten säurekatalysierter Reaktionen mit vorgelagerten Gleichgewichten

A. V. Willi, Bern (Schweiz)

Aus der bekannten Differenz der Freien Energien von leichtem und schwerem Wasser ist ein für die flüssige Phase bei 25°C gültiges Zustandsummen-Verhältnis berechenbar: $Q_{D_2\text{O}}/Q_{H_2\text{O}} = 1416$. Mit Hilfe der Konstanten $L = 11,0$ für das Gleichgewicht:

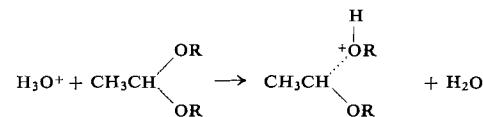


erhält man daraus: $Q_{D_3\text{O}^+}/Q_{H_3\text{O}^+} = 16100$. Das entsprechende Zustandsummen-Verhältnis für die organische Säure ROH ergibt sich aus der Näherung: $Q_{\text{ROH}}/Q_{\text{ROH}} \approx (Q_{D_2\text{O}}/Q_{H_2\text{O}})^{1/2}$ gemäß der Annahme, daß die Nullpunktsenergie-Differenz pro OH-Bindung in ROH ebenso groß ist wie in H_2O . Bei Kationensäuren SH^+ (R_2OH^+ oder R_2COH^+ , d. h. protonierten Äthern oder Ketonen) ähnelt die OH-Bindung der des Ions H_3O^+ . Man setzt für diese:

$$Q_{\text{SD}^+}/Q_{\text{SH}^+} \approx (Q_{D_3\text{O}^+}/Q_{H_3\text{O}^+})^{1/3}$$

Aus diesen Zustandsummen-Verhältnissen berechnet sich der Lösungsmittel-Isotopeneffekt auf die Acidität für organische Säuren ROH zu $K_H/K_D = 3,3$ und für organische Kationensäuren R_2OH^+ und R_2COH^+ zu $K_H/K_D = 2,2$ in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten.

Bei der Bildung des Übergangszustandes der säurekatalysierten Acetal-Hydrolyse



werden zwei OH-Bindungen vollständig und eine weitere zum Teil vom hydroxonium-ähnlichen in den wasser-ähnlichen Zustand überführt. Folglich muß der kinetische Lösungsmittel-Isotopeneffekt K_H/K_D zwischen $1/3,3$ und $1/2,2$ liegen (exp. Wert: $1/2,7$). Ähnliche Überlegungen lassen sich u. a. für die säurekatalysierte Enolisierung von Aceton anstellen.

[VB 751]

Therapiekongress und Heilmittelausstellung

Karlsruhe, 31. August bis 7. September 1963

Zur 15. Deutschen Therapiewoche hatten sich annähernd 8000 Ärzte, Pharmakologen und Vertreter der chemisch-pharmazeutischen Industrie des In- und Auslandes in Karlsruhe versammelt. Die Vortragstagung befaßte sich mit der Behandlung des peripheren Kreislaufs und der Durchblutungsstörungen der Organe, der Therapie der Bronchitis, des Asthma bronchiale und des Lungenemphysems, der Früh-erkennung und Behandlung maligner Tumoren, der Anwendung von Steroiden in der Praxis, den therapeutischen Pro-

blemen in der Geriatrie, der Bedeutung des Wasser-Elektrolyt-Haushaltes für die Therapie, der Behandlung von Erkrankungen des Abdomens und der Behandlung von Kieferhöhlenerkrankungen. In seinem Festvortrag über die Frage „Was ist wissenschaftlich begründete Therapie?“ betonte Prof. Dr. H. Schäfer (Heidelberg) u. a., daß man heute zwar vielfach die Pathogenese der Erkrankungen kenne, daß jedoch die Ätiologie, d. h. die eigentliche Krankheitsursache, insbesondere bei inneren Krankheiten, meist noch unbekannt