

binären, niedrigmolekularen Systems mit Mischkristallbildung diskutiert.

Die bei konstanter Lösungsmittelkonzentration ermittelte Dichte von ternären Lösungen aus isotaktischem und syndiotaktischem PMMA in Toluol zeigt bei Temperaturen unterhalb der Liquidusfläche ein Maximum, das mit der Mischkristallbildung im Einklang steht.

Über den Einfluß der N-Acylierung auf Raumstruktur und Eigenschaften des Insulins

Von D. Brandenburg (Vortr.), H.-G. Gattner und A. Wollmer^[1]

Einheitliche mono-, di- und trisubstituierte Derivate des Rinderinsulins wurden durch Einführung aliphatischer Acylgruppen an den primären Aminogruppen z. B. mit *p*-Nitrophenylacetat in Dimethylsulfoxid/Triäthylamin oder Essigsäureanhydrid sowie Bernsteinsäureanhydrid in wäßriger Lösung und anschließende Ionenaustauschchromatographie gewonnen.

Messungen des Circulardichroismus bei pH=8 zeigen, daß die Raumstruktur des Insulins durch Acetylierung von Phenylalanin^{B1} oder Lysin^{B29} nur geringfügig, durch Substitution von Glycin^{A1} dagegen deutlich verändert wird. Im Einklang mit den CD-Daten wurde für alle Derivate mit acetylierter Glycin-Aminogruppe *in vitro* eine auf 30–50% verringerte biologische Aktivität (Fettzelltest, *J. Gliemann*, Kopenhagen) gefunden; auch die immunologische Reaktivität (*H. A. Ooms*, Brüssel) ist herabgesetzt. In vivo (Blutzuckersenkung in der Ratte, *W. Puls*, Wuppertal-Elberfeld) wird volle Insulinwirksamkeit gefunden (vgl. [1]).

Aus Kristallisierungs- und Gelfiltrationsversuchen in Gegenwart von Zink geht hervor, daß die Aggregation unter Zinkbindung bei Triacetylinulin besonders erschwert ist.

Die Versuchsergebnisse werden im Hinblick auf das Modell der Insulinstruktur^[2] diskutiert.

[*] Dr. D. Brandenburg und Dr. H.-G. Gattner
Deutsches Wollforschungsinstitut
an der Technischen Hochschule
51 Aachen, Veltmanplatz 8

Dr. A. Wollmer
Abteilung Physiologische Chemie der Technischen Hochschule
51 Aachen, Alter Maastrichter Weg 1

[1] D. G. Lindsay u. S. Shall, *Biochem. J.* 121, 731 (1971).

[2] M. J. Adams, T. L. Blundell, E. N. Baker, E. J. Dodson, G. G. Dodson, M. M. Harding, D. C. Hodgkin, B. Rimmer, S. Sheat u. M. Vijayan, *Nature* 224, 491 (1969).

Zur Trübungstitration Polymerer

Von H.-J. Cantow (Vortr.), M. Kowalski und S. Krozer^[1]

Bei der üblichen Trübungstitration ist das Meßergebnis stets von der Geschwindigkeit der Fällungsmittelzugabe abhängig, denn der relativ langsame Keimwachstumsprozeß verzerrt die Titrationskurve gegenüber der bei stufenweiser Zugabe erhältlichen Gleichgewichtskurve. Der eine von uns erreichte eine wesentlich bessere Trennung nach Molekulargewichten durch eine sich der Fälltitration an-

[*] Prof. Dr. H.-J. Cantow, Dipl.-Chem. M. Kowalski und Prof. Dr. S. Krozer [**]
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

[**] Ständige Adresse: Haifa (Israel)

schließende Lösetitration^[11], denn die Auflösung von unter geeigneten Bedingungen ausgefällten Teilchen erfolgt wesentlich schneller als die Phasenbildung bei der Fällung.

Es wird zunächst über Fortschritte bei der Lösetitration von Homopolymeren (anionischen Polystyrolen) berichtet. Dazu wurde das Trübungssphotometer^[2] durch eine Vorrichtung zur automatischen Korrektur des Verdünnungseffektes ergänzt. Mit dieser Anordnung konnten z. B. bei einer Mischung von drei Präparaten mit mittleren Molekulargewichten von 0.982×10^5 , 4.11×10^5 und 18.0×10^5 alle drei Maxima einwandfrei erhalten werden. Dabei gelang der Nachweis der Löslichkeitsbeeinflussung der Komponenten durch Vergleich mit den Lösekurven der Einzelpräparate.

Des weiteren wird referiert über erste Versuche, die Molekulargewichtsverteilung und chemische Verteilung von Copolymeren durch Trübungstitration zu ermitteln. Dies ist weder bei Fäll- noch bei Lösetitration ohne weiteres möglich, denn bestimmt für die Streuintensität pro Masseneinheit des ausfallenden Polymeren sind die Teilchengrößen und das – von präferentieller Solvatation in der Regel mitbeeinflußte – Brechungssinkrement der Geltröpfchen im Gemisch. Liegen nun chemisch uneinheitliche Copolymeren aus Grundbausteinen mit unterschiedlichem Brechungssinkrement vor, so gelingt die Analyse auf Molekulargewichtsverteilung und chemische Verteilung hin nicht, weil das Produkt aus dem Brechungssinkrement und der Masse des jeweils ausfallenden Anteils den Streueffekt bestimmt.

Wir haben versucht, diese Analyse von Copolymeren unter Ausnutzung der Tatsache zu realisieren, daß die ausgefällten Geltröpfchen – gewöhnlich negative – Ladungen tragen. Sie wandern also in einem starken elektrischen Feld und scheiden sich an der Anode ab^[3]. Deshalb modifizierten wir das Trübungstitrationsgerät derart, daß in der Meßküvette zusätzlich geeignet ausgebildete Elektroden angebracht wurden.

Die Titration geschieht in der Weise, daß nacheinander kleine Portionen Fällungsmittel zur Lösung gegeben werden und die nach jeder Fällungsmittelzugabe ausfallenden Geltröpfchen durch Einschalten einer Hochspannungsquelle auf der Anode niedergeschlagen werden. Der Abscheidungsprozeß dauert nur wenige Minuten. Das Polymer wird dann abgelöst und spektralphotometrisch auf die chemische Zusammensetzung hin untersucht. Erste Versuche – zunächst an Gemischen von Polystyrol und Polymethylmethacrylaten – zeigten, daß das Verfahren praktikabel ist.

Eine weitere konstruktive Änderung am Photometer wird die Analyse auf die chemische Heterogenität hin ermöglichen, ohne daß das Präzipitat an der Elektrode nach jeder Titrationsstufe abgelöst werden muß: Im Primärstrahl, hinter der Küvette, wird ein Photomultiplier angeordnet, mit dessen Hilfe in einem geeigneten Spektralbereich die Zunahme der Durchlässigkeit infolge der Abscheidung der einen – absorbierenden – Komponente im Copolymeren registriert werden kann. Gleichzeitige Auswertung von Streulicht und konsumptiver Absorption ermöglichen dann Aussagen über molekulare und chemische Heterogenität.

[1] H.-J. Cantow, Makromolekulares Kolloquium Freiburg 1964; *Angew. Chem.* 76, 350 (1964); H.-J. Cantow in *M. J. R. Cantow: Polymer Fractionation*. Academic Press, New York 1967, S. 233.

[2] Für das Photometer zur Trübungstitration danken wir den Chemischen Werken Hüls AG, Marl.

[3] S. Krozer u. A. Pastusiak, *Kolloidnyi Zh.* 18, 239 (1966).