

Experimenteller Teil

Die von WALDEN bei Tritylchlorid gemessenen molaren Leitfähigkeiten liegen schon in der Größenordnung der Λ_∞ -Werte, die an Elektrolyten in SO_2 -Lösung gewöhnlich beobachtet werden. Da die von WALDEN angewandten Konzentrationen nicht abnorm niedrig waren, folgt daraus, daß die Dissoziationskonstanten des Tritylchlorids bei der Meßtemperatur beträchtlich sein muß.

Es ist deshalb von Interesse, die Konzentrationsabhängigkeit und die Temperaturabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit des Tritylchlorids eingehender zu untersuchen. Wir haben Leitfähigkeitsmessungen im Konzentrationsbereich zwischen 0,0042 und 0,026 Mol/l und im Temperaturgebiet zwischen 0 und -55°C ausgeführt. Besondere Sorgfalt wurde auf die recht schwierige Reindarstellung des Tritylchlorids verwandt.

Als Leitfähigkeitsgefäß wurde eine Falle mit mechanisch gut festgelegten unplatinierter Platinelektroden verwendet. Die Temperatur wurde einerseits am Bad gemessen und andererseits aus dem Dampfdruck in der Apparatur ermittelt. Die Eigenleitfähigkeit des verwendeten Schwefeldioxyds hatte den in der Literatur angegebenen Wert. Sie war so gering, daß sie bei der Auswertung der Messungen keine Rolle spielte.

Die Meßergebnisse sind in Abb. 1 dargestellt. Eine Interpretation der Ergebnisse durch das OSTWALDSCHE Verdünnungsgesetz erweist sich als unmöglich. Die Darstellung durch das DEBYE-HÜCKELSche Grenzgesetz ist ebenfalls unbefriedigend. Dagegen ergibt die Auswertung mit Hilfe der von NERNST für mittelstarke Elektrolyte vorgeschlagenen Formel

$$\Lambda = \Lambda_\infty - a\sqrt{c} - \frac{\Lambda_\infty}{K} c$$

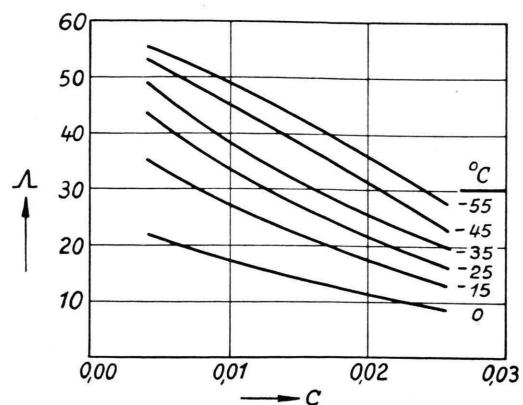


Abb. 1. Molare Leitfähigkeit des Tritylchlorids in SO_2 als Funktion der Konzentration (Scharparameter: Temperatur).

(a Konstante, c Konzentration, K wahre Dissoziationskonstante) für K folgende Werte:

T $^\circ\text{C}$	-55	-45	-35
K	0,0128	0,0296	0,0662

Tab. 3.

Beim Auftragen des Logarithmus von K gegen die reziproke absolute Temperatur sollte sich eine Gerade ergeben. Das ist in der Tat der Fall und man kann durch Anwendung der VAN T'HOFFSchen Beziehung aus der Neigung dieser Geraden die Wärmetönung der Dissoziation ermitteln. Sie ergibt sich zu 8,7 kcal/Mol.

Nach unseren Ergebnissen ist es also wahrscheinlich, daß Tritylchlorid in flüssigem Schwefeldioxyd ein mittelstarker Elektrolyt ist.

Über die Wechselwirkungseigenschaften von Proteinen¹

Von H. LAPP

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Mainz
(Z. Naturforschg. 11 a, 632—646 [1956]; eingegangen am 23. März 1956)

In der vorliegenden Arbeit wird ein einfacher Mechanismus der Wechselwirkung zwischen Proteinmolekülen in wässriger Umgebung aufgezeigt und schematisierend wellenmechanisch berechnet. Die Anwendung auf den experimentell besonders eingehend untersuchten wässrigen Hämoglobin-Kristall gibt qualitative und teilweise quantitative Übereinstimmung mit den beobachteten Daten.

Ausgehend von den Eigenschaften wasserhaltiger Proteinkristalle — hoher Wassergehalt, der besondere Zustand des Wassers in den dicken Schichten zwischen den Proteinmolekülen, Veränderlichkeit des Kristallvolumens mit dem $p\text{H}$ -Wert —, erscheint die Annahme einer spezifischen Wechselwirkung der Proteinmoleküle notwendig, insbesondere dann, wenn diese im Kristall durch verhältnismäßig dicke Wasserschichten voneinander getrennt sind. Dieser eben genannte Sachverhalt

¹ Dissertation an der Universität Mainz 1956.



wird durch röntgenographische Untersuchungen und Experimente über Quellung und Schrumpfung der Proteinkristalle nahegelegt.

Proteine in wässriger Lösung besitzen eine Anzahl positiv und negativ geladener Gruppen, die Gesamtladung ist am isoelektrischen Punkt gleich Null. Diejenigen Elektronen, welche die negativen Ladungen bewirken, sind nur sehr locker an das Protein gebunden. Es besteht daher die Möglichkeit für einen Übergang dieser Elektronen in die wässrige Umgebung des Proteins, wenn ein solcher Zustand energetisch tiefer liegt. Nach den hier durchgeföhrten schematisierenden Rechnungen ist dies tatsächlich der Fall, so daß sich in einer wässrigen Hülle um das Protein eine Art Elektronengas ausbilden kann. Die Elektronendichte ist dabei sehr gering, sie beträgt etwa 1 Elektron pro (15 Å)³. Wesentlich ist die hohe Dielektrizitätskonstante des Wassers, da diese die Abstoßung der Elektronen untereinander stark vermindert und daher die elektrostatische Wechselwirkungsenergie des Systems — diese wirkt im Sinne einer Erhöhung der Energie, also bindungslockernd — in der aufgestellten Energiebilanz vernachlässigbar klein wird. Den Hauptteil zur Bindungsenergie der Elektronen in der Hülle liefert deren Resonanz zwischen den einzelnen H₂O-Molekülen, wobei die Existenz eines negativ geladenen H₂O-Moleküls angenommen wird; d. h. ein freies H₂O-Molekül soll eine positive Elektronenaffinität besitzen. Dies wird im einzelnen begründet werden. Da jedes H₂O-Molekül im Durchschnitt von 4 Nachbarmolekülen umgeben ist, wird die Resonanzernergie beträchtlich. Die bindungslockernd wirkende kinetische Energie bleibt wegen der geringen Elektronendichte verhältnismäßig klein. Die Bindungsenergie pro Elektron im Wasser wird so zu etwa 4 eV abgeschätzt.

Das so begründete Modell kann nun auf die Wechselwirkung der Proteine angewendet werden. Dies wird für den wässrigen Kristall des Hämoglobins durchgeführt. Die Rechnung liefert einen Abstand der Proteinoberflächen von etwa 15 Å, wie es im wesentlichen den Messungen entspricht. Die Bindungsenergie der Proteinmoleküle untereinander kommt durch den Elektronenaustausch der sich überlagernden Hüllen zustande, sie wird für Hämoglobin zu etwa 3 eV berechnet. Der Rechnung wird die zuerst von PERUTZ angegebene äußere Gestalt des Hämoglobins als eines flachen Zylinders zugrundegelegt, so daß sich benachbarte Moleküle mit ausgedehnten Flächen gegenüberstehen. Hieraus resultiert die verhältnismäßig große Bindungsenergie. Das Modell gibt Quellung und Schrumpfung des Kristalles bei veränderlichem pH-Wert mindestens qualitativ wieder. Der Zustand des Wassers im Kristall entspricht der von PERUTZ² entwickelten Vorstellung des „freien“ Kristallwassers, welches Elektrolyte zu lösen vermag. Die Dampfdruckberechnung für den wässrigen Kristall führt zu größtenteils richtigen Ergebnissen. Schließlich wird noch die Reichweite der Kraftwirkungen diskutiert.

§ 1. Problemstellung und Angabe des Modells

Untersuchungen von Proteinkristallen mit RÖNTGEN-Strahlen führten zu folgenden Vorstellungen: Das Innere der Proteinmoleküle scheint im wesentlichen wasserfrei zu sein. Nach PERUTZ³ sind die einzelnen Hämoglobinmolekülschichten im normal feuchten Kristall durch Wasserschichten von 16,7 Å Dicke voneinander getrennt. PERUTZ nimmt auf Grund des stufenweisen Abbaues des Wassers eine gewisse Ordnung der Wassermoleküle in Schichten an. Der größte Teil des Kristallwassers verhält sich jedoch insofern wie freies Wasser, als es für Elektrolyte, ja sogar für größere Farbstoffmoleküle durchlässig ist. Andererseits ist der Dampfdruck des Kristallwassers geringer als derjenige freien Wassers.

PERUTZ⁴ schreibt: „In horse methaemoglobin the space occupied by the liquid amounts to 51,4 per cent of the crystal volume. What is the function of this liquid and how does it contribute to the stability of the crystals? About one third of the water in the crystal, namely 0,3 gm per gm protein, is bound to the haemoglobin molecule and seems to form a single shell of

water molecules around it. Yet the remainder of the water is “free” in the sense that it can act as a solvent to diffusing electrolytes, though its vapour pressure is lower than that of really free water at the same temperature. What contribution the “free” water makes to the stability of this “crystalline gel” is still a mystery, nor is anything known about the forces which hold the crystals together. The nature of these forces and their effect on the state of organization of the water in the crystal are subjects of great interest, because they may throw light on the kind of intermolecular forces in living cells.“

Die Wirkungen gewöhnlicher VAN DER WAALSSCHER Kräfte sind zu schwach, als daß sie hierfür in Frage kommen könnten, trotz der Größe der Moleküle. Von LANGMUIR wurden für das Verhalten von Tabakmosaikvirusmolekülen in wässriger Lösung Ionenkräfte verantwortlich gemacht. Die Moleküle, deren äußere Gestalt durch Zylinder von 280 m μ Länge und 15 m μ Durchmesser gegeben ist, stellen sich, je nach dem pH-Wert der Lösung, in Abständen (von Molekülachse zu Molekülachse gemessen) bis zu 500 Å parallel und bilden so eine geordnete Phase. LANGMUIR zeigt, daß die positiv aufgeladenen Mole-

² M. F. PERUTZ, Research **2**, (2) 52 [1949].

³ J. BOYES-WATSON, E. DAVIDSON u. M. F. PERUTZ, Proc. Roy. Soc., Lond. A **191**, 83 [1947].

⁴ loc. cit.².

⁵ J. LANGMUIR, J. Chem. Phys. **6**, 873 [1938].

küle mit den negativen Ionen der Lösung ein Gitter bilden. Entscheidend ist hier die elektrische Ladung des Proteins. Da diese am isoelektrischen Punkt gleich Null ist, müßte dort offenbar die geordnete Phase in eine ungeordnete übergehen. Dies ist jedoch nicht der Fall, die Moleküle bleiben weiterhin parallel. Der Abstand der Moleküle am isoelektrischen Punkt wird ein Minimum, er beträgt nur noch 185 Å, so daß die benachbarten Moleküloberflächen durch eine Wasserschicht von 33 Å Dicke voneinander getrennt sind. Die Richtigkeit der LANGMUIR-schen Theorie soll nicht in Frage gestellt werden, jedoch erscheint die Annahme von zusätzlichen Kraftwirkungen notwendig, welche insbesondere beim isoelektrischen Punkt in Erscheinung treten und dort die geordnete parallele Einstellung der Moleküle bewirken.

Im Falle des Hämoglobinmoleküls liegt der isoelektrische Punkt bei $p_H = 6,8$. Nach PERUTZ² bleibt das Volumen des Kristalles bei Veränderung des p_H -Wertes von 10,0 bis 5,4 konstant. Bei $p_H = 5,4$ quillt der Kristall reversibel um 7,3% und beharrt in diesem Zustand bis zu $p_H = 3,9$. Wären Ionengröße von entscheidender Bedeutung, so wäre wohl eine ausgeprägtere Veränderlichkeit des Kristallvolumens in Abhängigkeit vom p_H -Wert zu erwarten.

Im folgenden soll auf einen für Eiweißmoleküle in wässriger Umgebung spezifischen Mechanismus aufmerksam gemacht werden. Die Betrachtungen beziehen sich zunächst auf den isoelektrischen Punkt der Proteinlösung. Es wird angenommen und quantitativ begründet, daß sich in einer Wasserschicht um das Protein eine „Elektronenhülle“ ausbildet, der „Molekülrumpf“ also positiv geladen ist. Dies ist so zu verstehen, daß z. B. bei der elektrophoretischen Wanderung diese „Elektronenhülle“ vom „Molekülrumpf“ mitgeführt wird, da die Elektronen weiterhin an das Molekül gebunden bleiben. Die für die Wanderungsgeschwindigkeit maßgebende Gesamtladung des Proteins ist gleich der Differenz der positiven Ladungen des Rumpfes und der negativen Ladung der Elektronen in der „Hülle“. Am isoelektrischen Punkt ist diese Differenz gleich Null. Für den Elektronenübergang in die wässrige Schicht kommen offenbar nur locker gebundene Elektronen in Betracht. Die Bindungsenergie pro Elektron wird nämlich zu etwa 3 – 4 eV abgeschätzt. Die Proteine besitzen nun bekanntlich am isoelektrischen Punkt

eine gleichgroße Anzahl positiver und negativer Ladungen. Letztere sind mit solchen relativ locker gebundenen Elektronen identisch. Betrachtet man z. B. für den Augenblick die negativ geladene Carboxylgruppe COO^- als freies Molekül, so ist die Bindungsenergie des zusätzlich gebundenen Elektrons sicherlich nicht wesentlich größer als 2 eV, da die Elektronenaffinitäten von O und O_2 2 eV bzw. 1 eV betragen. Bei den übrigen negativ geladenen Gruppen hat man quantitativ ähnliche Verhältnisse, da die Elektronenaffinitäten von Atomen allgemein nicht über 2 eV hinausgehen. Wir nehmen deshalb an, daß die Anzahl der Elektronen, welche in die wässrige Schicht übergehen, gleich der Anzahl der negativen Ladungen des Proteins ist. Der Übergang der Elektronen ist dabei so zu verstehen: Der Bereich der Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines solchen, zu einer negativ geladenen Gruppe gehörenden Elektrons wird wesentlich über den Bereich des Radikals hinaus auf die H_2O -Moleküle ausgedehnt. Der Elektronenübergang wird jedoch nicht zu einer völligen Ablösung des Elektrons vom Radikal führen, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit wird nach wie vor im Bereich des Radikals nicht unwesentlich von Null verschieden sein, so daß die Wechselwirkung der Elektronen mit den Radikalgruppen aufrechterhalten bleibt, wenn auch in wesentlich schwächerem Maße. Diese Wechselwirkung bewirkt zusammen mit der elektrostatischen Anziehungskraft des positiv aufgeladenen „Molekülrumpfes“ die Bindung der Elektronen an das Proteinmolekül. Nach SCHRAMM⁶ besitzt ein Protein vom Molekulargewicht 100 000 am isoelektrischen Punkt etwa je 100 positive und negative Ladungen. Das Molekulargewicht des Hämoglobins beträgt rund 68 000. Die Anzahl der Elektronen in der „Hülle“ soll daher zu $Z = 70$ angenommen werden. Nach neueren Untersuchungen von BRAGG, HOWELLS und PERUTZ⁷ wird die äußere Gestalt des wasserfreien Hämoglobinmoleküls am besten durch ein sphärisches Ellipsoid mit den Hauptachsen 45 Å, 45 Å und 65 Å dargestellt. Im wasserhaltigen Kristall beträgt der Minimalabstand zweier benachbarter Moleküloberflächen etwa 14 Å.

§ 2. Die Energie der Elektronen in der Hülle

Das Hämoglobinmolekül wird für die folgenden Rechnungen der Einfachheit halber zunächst als

⁶ H. A. STUART, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. 2.

⁷ L. BRAGG, E. R. HOWELLS u. M. F. PERUTZ, Proc. Roy. Soc., Lond. A **222**, 33 [1954].

Kugel vom Radius $R = 25 \text{ \AA}$ schematisiert. Auf eine genauere Wahl des Zahlenwertes für R kommt es hierbei nicht an, da die Zahl der Elektronen Z in der Hülle ohnehin nicht genau bekannt ist. Bezeichnungen:

R Radius des Moleküls,

Z Anzahl der positiven Ladungen des Rumpfes und zugleich Anzahl der Elektronen in der Hülle,

$\bar{\rho}$ mittlere Dichte der Elektronen in der Hülle, $\bar{\rho}$ soll zur Vereinfachung der Rechnungen als konstant in der Hülle angenommen werden,

R_1 Radius des Systems Molekührumpf + Hülle,

$R_1 - R = d$ Dicke der Hülle.

a) Die elektrostatische Wechselwirkungsenergie des Systems

Der Elektronenübergang bedeutet zunächst rein elektrostatisch eine Erhöhung der freien Feldenergie des Systems. Es ist am einfachsten, diese im wesentlichen mit den makroskopischen Gleichungen der Elektrostatik zu erfassen. Dann gilt:

$$\Delta F = \frac{1}{8\pi\epsilon} \int \mathfrak{D}^2 dv ; \quad (1)$$

$\epsilon = 81$ Dielektrizitätskonstante des Wassers,

\mathfrak{D} der Vektor der elektrischen Verschiebung ist vor dem Elektronenübergang überall gleich Null.

ΔF ist die auf Grund der elektrischen Ladungsverteilung berechnete Veränderung der freien Energie des Systems. Diese ist nicht mit der tatsächlichen Veränderung der freien Energie identisch, da zu deren Berechnung noch im wesentlichen die kinetische Energie, die Austauschenergie der Elektronen sowie deren Wechselwirkungsenergie mit den H_2O -Molekülen und schließlich die Bindungsenergie der Elektronen an die entsprechenden Gruppen im Protein berücksichtigt werden muß. Die Wechselwirkung mit den H_2O -Molekülen wird z. Tl. schon mit der DK $\epsilon = 81$ berücksichtigt. Es gilt in der Elektronenhülle:

$$\operatorname{div} \mathfrak{D} = -4\pi e_0 \bar{\rho} \quad \text{für } R < r < R_1 . \quad (2)$$

Die positiven Ladungen des Rumpfes werden als gleichmäßig verteilte Oberflächenladungen schematisiert. Dies ergibt auf der Kugeloberfläche

$$D_n = 4\pi e_0 \omega_+ \quad \text{mit } \omega_+ = \frac{Z}{4\pi R^2} ; \quad (3), (4)$$

D_n ist die Normalkomponente der elektrischen Verschiebung auf der Kugeloberfläche oder auch der Betrag von \mathfrak{D} , da die Tangentialkomponente gleich Null ist. Das Innere des Moleküls ist ladungsfrei, es ist daher im Innern der Kugel $\mathfrak{D} = 0$ für $r < R$. Für $r \geq R_1$ gilt ebenfalls $\mathfrak{D} = 0$, da die Gesamtladung innerhalb jeder Kugel vom Radius größer als R_1 gleich Null ist und die positiven und negativen Ladungen im Innern kugelsymmetrisch angeordnet sind.

Nach den Gl. (1), (2) wird die elektrostatische Wechselwirkungsenergie der Elektronen mit deren gemittelten Dichte $\bar{\rho}$ berechnet. Genauer sollte jedoch die nicht gemittelte Elektronendichte der Berechnung zugrunde gelegt werden. Diese tatsächliche Dichte hat ihre Maxima in den Bereichen der H_2O -Moleküle und nimmt in den Zwischenräumen geringere Werte an. Eine Abschätzung zeigt, daß der hierdurch verursachte Fehler vernachlässigt werden kann. Eine Vereinfachung ist auch die Beschreibung der positiven Ladungen des Moleküls durch die Oberflächenladung $e_0 \omega$ und insbesondere die Verwendung makroskopischer Gleichungen. Dies wird im nächsten Abschnitt noch erörtert werden. Die kugelsymmetrische Lösung von (2) ist:

$$D(r) = \frac{4\pi}{3} e_0 \bar{\rho} \left[\frac{R_1^3}{r^2} - r \right] \quad \text{für } R < r < R_1 . \quad (5)$$

Einsetzen von $D(r)$ nach (5) in Gl. (1) liefert nach elementarer Integration:

$$\frac{\Delta F}{Z} = \frac{1}{2\epsilon} \cdot \frac{Z e_0^2}{(R_1^3 - R^3)^2} \cdot \left[\frac{R_1^6}{R} + R_1^3 R^2 - \frac{9}{5} R_1^5 - \frac{R^5}{5} \right] . \quad (6)$$

b) Der nichtelektrostatische Teil der Elektronenenergie

Die Anzahl Z der Elektronen in der Hülle ist wesentlich kleiner als die Zahl N der H_2O -Moleküle in derselben. Die Dicke d der Hülle ergibt sich in § 3 zu etwa 15 Å. Das Volumen der Hülle ist demnach:

$$\Omega = \frac{4\pi}{3} (R_1^3 - R^3) = \frac{4\pi}{3} (40^3 - 25^3) \text{ \AA}^3 \\ = 2,02 \cdot 10^5 \text{ \AA}^3 ;$$

Das Volumen eines H_2O -Moleküles in Wasser ist etwa $V_{H_2O} \sim 30 \text{ \AA}^3$, also ist

$$N = \frac{\Omega}{V_{H_2O}} \simeq 6700 ; \quad \frac{N}{Z} = \frac{6700}{70} \simeq 100 . \quad (7)$$

Demnach ist die Ladung eines einzelnen Elektrons auf etwa 100 H_2O -Moleküle verteilt. Diese geringe Elektronendichte rechtfertigt die Verwendung makroskopischer Gleichungen zur Berechnung von ΔF .

Unter diesen Verhältnissen läßt sich der Zustand der Elektronen in der Hülle folgendermaßen beschreiben: Zunächst besitzt ein einzelnes H_2O -Molekül sicherlich eine positive Elektronen-Affinität. Der Abstand zweier H_2O -Moleküle in Eis beträgt⁸ etwa 2,7 Å. Dies ist der Abstand von O- zu O-Atom. Der Abstand vom O-Atom des einen zum H-Atom des anderen Moleküls beträgt etwa 1,6 Å. Da die Dichte des Wassers nur wenig größer als die Dichte des Eises ist, sollen diese Werte hier als Durchschnittswerte zugrunde gelegt werden. Da J_0 von der Größenordnung 1 eV ist (§ 2), das Elektron daher relativ locker an ein einzelnes H_2O -Molekül gebunden wird, ist die mittlere Verweilzeit eines Elektrons bei einem H_2O -Molekül sehr klein. Die Elektronen werden infolgedessen von einem Molekül zum anderen mit hoher Frequenz ausgetauscht. Dem entspricht eine Erhöhung der Bindungsenergie der Elektronen gegenüber J_0 von der Größenordnung des Austauschintegrals A zweier benachbarter H_2O^- -Moleküle. Weiterhin bindungsfestigend wirkt auch der Austausch der Elektronen untereinander. Schließlich muß noch das PAULI-Prinzip für die Wellenfunktionen beachtet werden. Der hieraus entstehende Energiebetrag läßt sich als kinetische Energie der Elektronen in der Hülle deuten. Diese wirkt bindungslockernd.

Die Elektronenaffinität des freien H_2O -Moleküls

Über die Bindungsenergie eines weiteren Elektrons in einem H_2O -Molekül konnten aus der Literatur keine direkten Zahlenwerte entnommen werden. Die Elektronenaffinitäten von OH, O, O_2 und H sind nach MASSEY⁹ beziehentlich 2,1; 2; 1 und 0,74 eV, das O_2 -Molekül ist also trotz Schalenabschluß in noch erheblichem Maße bindungsfähig. Da beim H_2O -Molekül das Elektron ebenfalls weder in einen 2 p-Zustand des O-Atoms noch in einen 1 s-Zustand des H-Atoms eingebaut werden kann, soll die Elektronenaffinität des H_2O -Moleküls zu

$$J_0 = 0,8 \text{ eV} \quad (8)$$

angenommen werden.

Die Ergebnisse würden sich nicht wesentlich ändern, wenn man für J_0 z. B. etwa 0,5 oder 1 eV setzen würde. Insbesondere liefert ein geringerer Wert für J_0 ein noch größeres Austauschintegral A

⁸ L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond; 1948.

und dies würde die in dieser Arbeit berechneten Erscheinungen nur noch ausgeprägter gestalten. Eine geringe Erhöhung von J_0 hingegen wird den Wert von A nicht wesentlich vermindern, wie man aus Gl. (16) entnehmen kann.

Die Bindungsenergie eines einzelnen Elektrons im Wasser

Denkt man sich für den Augenblick das Wasser als periodisches Gitter von H_2O -Molekülen, wie es im Eis der Fall ist, so spaltet das Energieniveau des Elektrons im freien H_2O -Molekül, dessen Ionisierungsenergie J_0 ist, in N Niveaus auf. N ist die Anzahl der H_2O -Moleküle im Grundgebiet. Der Abstand vom tiefsten der aufgespaltenen Energieterme zum ursprünglichen Term J_0 beträgt etwa $4|A|$, weil im Eis jedes H_2O -Molekül 4 nächste Nachbarn⁸ besitzt; A ist das Austauschintegral der Bindungszustände des zusätzlichen Elektrons zweier benachbarter H_2O^- -Moleküle. Das Elektron sitzt hier im energetisch tiefsten Zustand mit der Bindungsenergie

$$J_1 = J_0 + 4|A|. \quad (9)$$

Dieser Wert für J_1 bleibt auch im Falle einer nicht-periodischen, statistischen Anordnung der H_2O -Moleküle im wesentlichen richtig, wenn der mittlere Abstand der H_2O -Moleküle gleich dem Abstand derselben bei der entsprechenden periodischen Anordnung ist.

Abschätzung des Austauschintegrals A

Das freie H_2O -Molekül werde als kugelsymmetrische Potentialmulde schematisiert:

$$\begin{aligned} V(r) &= -V_0 & \text{für } r < R, \\ V(r) &= 0 & \text{für } r > R. \end{aligned}$$

Wir interessieren uns für den tiefsten 1 s-Zustand, so daß die Wellenfunktion nur von r abhängt.

Für $r < R$ ist mit

$$W_0 = \frac{2m}{\hbar^2} \cdot V_0, \quad z^2 = k^2 + W_0 \quad (10)$$

die für $r = 0$ reguläre Lösung

$$\psi_1(r) = a' \cdot \frac{\sin \zeta r}{r}; \quad (11)$$

für $r > R$ ist

$$\psi_2(r) = b' \cdot \frac{e^{ikr}}{r}. \quad (12)$$

⁹ H. S. W. MASSEY, Negative Ions; Cambridge University Press, 1950.

Mit den dimensionslosen Größen

$$\xi = |k| R; \quad \alpha R = \sqrt{W_0 R^2 - |k|^2 R^2} = \sqrt{A' - \xi^2} = \eta; \\ A' = W_0 R^2$$

wird die Eigenwertgleichung:

$$F(\xi) \equiv \eta + \xi \operatorname{tg} \eta = 0. \quad (13)$$

Für a' und b' erhält man aus den Normierungsbedingungen

$$a'^2 = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{1}{R} \cdot \frac{\xi}{\xi - \frac{\xi}{2\eta} \sin 2\eta + \sin^2 \eta}; \\ b'^2 = a'^2 \cdot \sin^2 \eta \cdot e^{2\xi}. \quad (14)$$

Numerische Berechnung des 1s-Zustandes

Es werde $R = 1,5 a_0$ gesetzt ($a_0 = 0,529 \cdot 10^{-8}$ cm). Der Zahlenwert für R geht lediglich in die Größe des Austauschintegrals A ein. A wird sich für $R = 1,5 a_0$ zu $-0,76$ eV ergeben; für $R = 2 a_0$ würde $A = -0,84$ eV. A' und damit die Tiefe der Potentialmulde ist dann so zu wählen, daß die Energie des 1s-Zustandes $E = -J_0 = -0,8$ eV wird. Dies erreicht man mit $A' = 3,3$. Für die erste Nullstelle gilt

$$A' = 3,3; \quad \xi = 0,37; \quad \eta = 1,78;$$

$$F(0,37) = 1,78 + 0,37 \cdot \operatorname{tg} 1,78 \approx 0.$$

Die Bindungsenergie des 1s-Zustandes wird damit

$$-E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \approx +0,82 \text{ eV};$$

die Tiefe der Potentialmulde ist

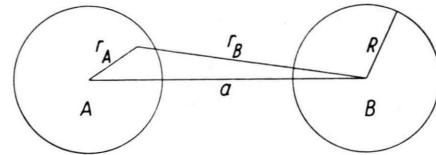
$$V_0 = \frac{\hbar^2}{2m} W_0 \approx 19,8 \text{ eV}.$$

Für a' und b' ergibt sich

$$a' = 0,169 \cdot a_0^{-1/2}, \quad b' = 0,24 \cdot a_0^{-1/2}. \quad (15)$$

Berechnung des Austauschintegrals A

Die Mittelpunkte zweier Potentiale von den soeben berechneten Dimensionen sollen den Abstand $a = 4,4 a_0 \approx 2,2 \text{ \AA}$ haben. Der Abstand $a = 4,4 a_0$ wurde als Mittelwert von a_1 und a_2 gewählt, wobei $a_1 = 1,6 \text{ \AA}$ der Abstand im Eis vom O-Atom des einen zum H-Atom des anderen H₂O-Moleküls und $a_2 = 2,7 \text{ \AA}$ der Abstand zweier O-Atome ist (Abb. 1). Die zur Kugel A gehörende Wellenfunktion sei ψ_A , die zur Kugel B gehörende Wellenfunktion sei ψ_B .



Dann ist

$$A = \int \psi_A V_A \psi_B dv$$

mit $V_A = -V_0$ für $r_A < R$ und $V_A = 0$ für $r_A > R$;

r_A und r_B sind die Abstände vom Mittelpunkt der Kugel A bzw. B. Integration in Zweizentrenkoordinaten liefert nach elementaren Rechnungen

$$A = -2\pi a_0 e_0^2 a' b' \frac{1}{\xi d} e^{-|k| \cdot a} \cdot [\xi \cdot \sin \eta \cdot \cos \xi - \eta \cdot \cos \eta \cdot \sin \xi]. \quad (16)$$

Mit den oben angegebenen Werten für R, a, ξ, η, a', b' erhält man $A = -0,76$ eV. Für $R = 2 a_0$ ergibt sich $A = 0,84$ eV. Wir wählen daher

$$A = -0,80 \text{ eV}. \quad (17)$$

Der Austausch der Elektronen untereinander

Die Elektronendichte in der Hülle sei ϱ . Für eine gleiche Anzahl von Elektronen positiver und negativer Spinrichtung ist die Austauschenergie nach den Formeln der statistischen Theorie des Atoms gegeben durch

$$E'_A = -\varkappa_a \int_{\Omega} \varrho^{4/3} dv,$$

wobei $\varkappa_a = 0,74 e_0^2$.

Man kann zeigen, daß im vorliegenden Falle die Austauschenergie richtiger und zugleich wesentlich einfacher mit der mittleren Dichte $\bar{\varrho}$ berechnet wird. Es ist, wenn man berücksichtigt, daß $\bar{\varrho}$ konstant sein soll, jetzt

$$E_A = -\varkappa_a \bar{\varrho}^{4/3} \Omega = -\varkappa_a \bar{\varrho}^{1/3} Z,$$

da $\bar{\varrho} \Omega = Z$ ist. Anders ausgedrückt:

$$\varepsilon_A = \frac{E_A}{Z} = -\varkappa_a \bar{\varrho}^{1/3}; \quad (18)$$

ε_A ist die Austauschenergie pro Elektron.

Die kinetische Energie der Elektronen

Zur Berechnung der kinetischen Energie schematisieren wir das Wasser als periodisches Gitter von H₂O-Molekülen. \mathbf{k} sei der reduzierte Ausbreitungsvektor eines Elektrons im Kristall. Nach BLOCH ist

die Wellenfunktion des Elektrons:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \cdot e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}; \quad (19)$$

$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ besitzt die Periodizität des Gitters. Die Energie ist eine Funktion von \mathbf{k} , also $E = E(\mathbf{k})$. $E(\mathbf{k})$ hängt von der Art des Gitters ab. Es gilt

$$\mathfrak{p} = \frac{m}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}}; \quad (20)$$

wobei unter $\frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}}$ der Gradient der Energie im \mathbf{k} -Raum verstanden sei; \mathfrak{p} ist der zu $\psi_{\mathbf{k}}$ gehörende Impuls.

Nun erhält man nach der Näherung von gebundenen Elektronen her bei negativem Austauschintegral A für hinreichend kleine Wellenzahlen $|\mathbf{k}| = k$:

$$E = \alpha k^2 + E_0. \quad (21)$$

Mit der Oszillatorenstärke¹⁰

$$f_0 = \frac{1}{3} (f_0^x + f_0^y + f_0^z)$$

muß aber weiter gelten

$$f_0^x = \frac{m}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2}; \quad f_0^y = \frac{m}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2}; \quad f_0^z = \frac{m}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2}.$$

Nach (21) wird daher $\alpha = (\hbar^2/2m) f_0$. Daraus folgt

$$E - E_0 = f_0 \frac{\hbar^2}{2m} k^2. \quad (22)$$

Für $f_0 = 1$ verhalten sich daher die Elektronen mit kleinen Wellenzahlen k nach (22) wie freie Elektronen, die sich in einem konstanten Potential E_0 bewegen, und die Energie $E - E_0$ kann als kinetische Energie bezeichnet werden.

Zur Berechnung von $E - E_0$ wird der allgemeine Ausdruck¹⁰ für die Energie der Zustände in einem Gitter mit Basis zugrunde gelegt:

$$E = J_0 + \frac{1}{\mu} \cdot \sum_{i=1}^{\mu} \left[c_i + \sum_{\mathbf{n}} e^{i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{n} - \mathbf{n}_i)} A_{\mathbf{n} \mathbf{n}_i} \right]; \quad (23)$$

i numeriert die Moleküle in der Elementarzelle; $i = 1 \dots \mu$; \mathbf{n}_i sei der Ort des i -ten Moleküls. $A_{\mathbf{n} \mathbf{n}_i}$ ist das Austauschintegral zwischen dem Molekül i und dem am Orte \mathbf{n} gelegenen Nachbarmolekül. Für das Folgende sind die $A_{\mathbf{n} \mathbf{n}_i}$ als negativ vorausgesetzt. Es ist dann:

$$E_0 = E_{(\mathbf{k}=0)} = J_0 + \frac{1}{\mu} \sum_{i=1}^{\mu} \left[c_i + \sum_{\mathbf{n}} A_{\mathbf{n} \mathbf{n}_i} \right],$$

$$E - E_0 = \frac{1}{\mu} \cdot \sum_{i=1}^{\mu} \sum_{\mathbf{n}} [e^{i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{n} - \mathbf{n}_i)} - 1] A_{\mathbf{n} \mathbf{n}_i};$$

\mathbf{n}_i kann gleich Null gesetzt werden. Die Summe über \mathbf{n} geht über die 4 benachbarten H_2O -Moleküle, die $A_{\mathbf{n} \mathbf{n}_i}$ können als gleich angenommen werden, da der Abstand von O- zu O-Atom konstant gleich $a = 2,7 \text{ \AA}$ ist: $A_{\mathbf{n} \mathbf{n}_i} = A$; wegen der tetraedrischen Anordnung der 4 H_2O -Moleküle wird mit

$$\begin{aligned} \mathbf{k} &= \frac{1}{a} \bar{\mathbf{k}} = \frac{1}{a} [\bar{k}_x \mathbf{n}_1 + \bar{k}_y \mathbf{n}_2 + \bar{k}_z \mathbf{n}_3]; \\ \mathbf{k} \mathbf{n}_1 &= \bar{k}_x; \quad \mathbf{k} \mathbf{n}_3 = -\frac{1}{3} \bar{k}_x - \frac{\sqrt{2}}{3} \bar{k}_y + \sqrt{\frac{2}{3}} \bar{k}_z; \\ \mathbf{k} \mathbf{n}_2 &= -\frac{1}{3} \bar{k}_x + 2 \cdot \frac{\sqrt{2}}{3} \bar{k}_y; \\ \mathbf{k} \mathbf{n}_4 &= -\frac{1}{3} \bar{k}_x - \frac{\sqrt{2}}{3} \bar{k}_y - \sqrt{\frac{2}{3}} \bar{k}_z. \end{aligned}$$

Entwicklung der Summe an der Stelle

$$\bar{k}_x = \bar{k}_y = \bar{k}_z = 0$$

liefert, wenn mit Gliedern 2. Ordnung abgebrochen wird,

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{n}} [e^{i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{n} - \mathbf{n}_i)} - 1] A_{\mathbf{n} \mathbf{n}_i} &= A \sum_{\mathbf{n}} [e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{n}} - 1] \\ &= -\frac{2}{3} A [\bar{k}_x^2 + \bar{k}_y^2 + \bar{k}_z^2] = \frac{2}{3} |A| |\bar{k}|^2 = \frac{2}{3} |A| a^2 \mathfrak{k}^2. \end{aligned}$$

Weil diese Summe in dieser Näherung nicht von der \mathbf{k} -Richtung abhängt, wird sie für alle μ Moleküle in der Elementarzelle denselben Wert haben, da alle Moleküle in derselben Weise von 4 benachbarten Molekülen umgeben sind. Daher ist

$$E - E_0 = f_0 \frac{\hbar^2}{2m} \mathfrak{k}^2 = \frac{2}{3} |A| a^2 \mathfrak{k}^2. \quad (24)$$

Daraus erhält man

$$f_0 = \frac{4}{3} \frac{m}{\hbar^2} a^2 |A|. \quad (25)$$

Mit $a = 2,7 \text{ \AA} \approx 5,4 a_0$ und $|A| = 0,8 \text{ eV}$ ergibt sich

$$f_0 = \frac{4}{3} \frac{0,8 \text{ eV} \cdot 29 a_0^2}{a_0 e_0^2} = 1,15 \approx 1;$$

f_0 soll daher gleich 1 gesetzt werden. Die weiteren Rechnungen können nun so durchgeführt werden, als ob sich die Elektronen im Wasser wie freie Elektronen bewegen. Die Voraussetzung, die in unserem Falle wegen $Z/2 \ll N$ erfüllt sein wird, ist, daß für die Wellenzahlen sämtlicher Elektronen gilt

$$|\mathbf{k}| \cdot a \ll 1;$$

f_0 wurde mit Hilfe des Austauschintegrals A und des Abstandes a zweier O-Atome zu $f_0 \approx 1$ berechnet. Dieses Ergebnis, daß sich die Elektronen im Wasser wie freie Elektronen bewegen, darf wohl auch ohne dies als plausibel angesehen werden. Es ist bekannt,

daß bei den Metallen in den meisten Fällen die Oszillatorstärken f_0 ebenfalls nahe bei 1 liegen¹⁰. Da der für die Berechnung des Austauschintegrals A wesentliche Abstand vom O-Atom des einen zum H-Atom des benachbarten Moleküls mit 1,6 Å wesentlich unter dem Abstand zweier Metallatome liegt und J_0 andererseits mit 0,8 eV verhältnismäßig klein ist, darf man wohl das Austauschintegral A als mindestens von derselben Größe wie bei den Metallen erwarten.

Das einzelne Proteinmolekül in wässriger Lösung, als Kugel schematisiert

Da die Elektronendichte nur in der Kugelschale für $R < r < R_1$ von Null verschieden sein soll, müssen die Wellenfunktionen für $r = R$ und $r = R_1$ verschwinden. Es soll daher folgender Ansatz für diese gemacht werden:

$$\psi_{n; l; m} = C \frac{1}{r} \sin k_n(r - R) \cdot P_l^m(\vartheta) \cdot e^{im\varphi} \quad (26)$$

$$\text{mit: } k_n = n \pi / (R_1 - R). \quad (27)$$

Diese Wellenfunktionen erfüllen die geforderten Randbedingungen. Andererseits sind sie Näherungslösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung für folgendes Problem:

$V = 0$ für $R < r < R_1$ und $V = \infty$ außerhalb dieses Bereiches.

Der Ansatz (26), den wir der Berechnung der kinetischen Energie zugrundelegen, ist in unserer Näherung sicherlich gerechtfertigt. Es ist im übrigen auch aus dem Ritzschen Verfahren bekannt, daß es für die Berechnung des Energiewerts nicht sehr auf den genauen Verlauf der Wellenfunktionen ankommt. Die kinetische Energie eines Elektrons im Quantenzustand $n; l; m$ ist

$$\varepsilon_{\text{kin}}^{(n; l)} = -\frac{1}{2} a_0 e_0^2 \cdot \int_{\Omega} \psi_{nlm}^* \Delta \psi_{nlm} dv$$

mit

$$\int_{\Omega} \psi^* \psi dv = 1.$$

Die Normierung liefert:

$$2\pi C C^* I_1 I_2 = 1; \quad I_1 = \int_{r=R}^{R_1} \sin^2 k_n(r - R) dr;$$

$$I_2 = \int_{\vartheta=0}^{\pi} |P_l^m(\vartheta)|^2 \sin \vartheta d\vartheta;$$

¹⁰ A. SOMMERFELD u. H. A. BETHE, Handb. d. Physik XXIV, 2, 1; S. 376.

und es gilt:

$$\varepsilon_{\text{kin}}^{(n; l)} = \frac{1}{2} a_0 e_0^2 \left[k_n^2 + l(l+1) \int_{\Omega} \frac{\psi_{nlm}^* \psi_{nlm}}{r^2} dv \right]$$

mit

$$\int_{\Omega} \frac{\psi_{nlm}^* \psi_{nlm}}{r^2} dv = 2\pi C C^* I_2 \cdot \int_{r=R}^{R_1} \frac{\sin^2 k_n(r - R)}{r^2} dr.$$

Zur näherungsweisen Berechnung des verbleibenden Integrals genügt es hier, $\sin^2 k_n(r - R)$ für $R < r < R_1$ als konstant zu betrachten.

Im Integral muß dann $\sin^2 k_n(r - R)$ durch $I_1/(R_1 - R)$ ersetzt werden. Damit wird

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \frac{\psi_{nlm}^* \psi_{nlm}}{r^2} dv &\simeq \frac{1}{R_1 - R}; \\ \varepsilon_{\text{kin}}^{(n; l)} &\simeq \frac{1}{2} a_0 e_0^2 \left[\frac{n^2 \pi^2}{(R_1 - R)^2} + \frac{l(l+1)}{R_1 - R} \right]. \end{aligned} \quad (28)$$

Es sind nun die $Z = 70$ Elektronen in den 35 energetisch tiefsten Bahnzuständen unterzubringen. Bei kleiner Dicke der Hülle $R_1 - R$ werden sicher sämtliche Elektronen die radiale Quantenzahl $n = 1$ besitzen. Es wird noch berechnet werden, bis zu welcher maximalen Dicke dies der Fall ist. Dann wird, da es $2l+1$ unabhängige Bahnzustände mit der Drehimpulsquantenzahl l gibt,

$$Z' = 2 \cdot \sum_{l=0}^L (2l+1) = 2(L+1)^2; \quad (29)$$

Z' ist die Zahl der Elektronen, wenn sämtliche Zustände mit $0 \leq l \leq L$ voll besetzt sind. Für $L = 5$ ist $Z' = 72$; in unserem Falle der $Z = 70$ Elektronen sind daher die Zustände mit $l = 5$ noch bis auf 2 besetzt. Jetzt läßt sich auch angeben, bis zu welcher Dicke der Hülle sämtliche Elektronen zu $n = 1$ gehören. Die größte Energie kommt den Elektronen mit $l = 5$ zu. Da zum Einbau eines Elektrons in den Zustand $n = 2; l = 0$ eine größere Energie erforderlich sein soll, als zum Einbau in $n = 1; l = 5$, muß daher sein:

$$\frac{2^2 \pi^2}{(R_1 - R)^2} \geq \frac{\pi^2}{(R_1 - R)^2} + \frac{5 \cdot 6}{R_1 - R}.$$

Die linke Seite der Ungleichung gibt die Energie eines Elektrons mit $n = 2; l = 0$; durch Gleichsetzen erhält man $d_{\max} = R_{1\max} - R \approx 1,5 R \approx 37 \text{ Å}$.

Durch Summierung über alle besetzten Zustände ergibt sich

$$\varepsilon_{\text{kin}} = \frac{E_{\text{kin}}}{Z} = \frac{1}{2} a_0 e_0^2 \left[\frac{\pi^2}{(R_1 - R)^2} + \frac{17,2}{R_1} \right]; \quad (30)$$

ε_{kin} ist die mittlere kinetische Energie eines Elektrons in der Hülle.

Bisher wurde das Proteinmolekül als Kugel schematisiert. Es sollen nun für die Anwendungen in § 3 die Verhältnisse bei einer ebenen Moleküloberfläche untersucht werden. Wir nehmen diese zunächst als quadratische Fläche der Seitenlänge D an. Über dieser Fläche soll die Elektronendichte wieder bis zu einem Abstand d von der Fläche von Null verschieden sein. Es interessiert die kinetische Energie der Elektronen. Diese sind also in einen Kasten mit den Abmessungen $D; D; d$ eingeschlossen, wobei d wesentlich kleiner als D sein soll. Wegen dieser Voraussetzung würde bei verhältnismäßig kleiner Anzahl der Elektronen im Kasten die Berechnung der kinetischen Energie nach den Formeln der statistischen Theorie des Atoms zu falschen Ergebnissen führen. Bei deren Ableitung wurde nämlich eine isotrope Verteilung der Impulsvektoren vorausgesetzt. Dies trifft hier jedoch wegen $d \ll D$ und der geringen Elektronendichte in der Hülle keineswegs zu. Die kinetische Energie ist also im wesentlichen durch d und nicht durch die Dichte ϱ bestimmt. Bei hinreichend geringer Dichte ϱ besitzen nämlich sämtliche Elektronen denselben Impuls senkrecht zur Oberfläche, während die Impulse parallel zur Oberfläche dagegen klein sind. Es soll nun ein Ausdruck abgeleitet werden, welcher die kinetische Energie der Elektronen als Funktion der Dicke d und der Elektronenzahl $\bar{\omega}$ pro Oberflächeneinheit gibt. Es ist

$$\bar{\omega} = N/D^2 \quad (N \text{ Zahl der Elektronen im Kasten}).$$

Die Energieterme im Kasten sind:

$$\varepsilon^{(n; m_1; m_2)} = \frac{1}{2} a_0 e_0^2 \left[\frac{n^2 \pi^2}{d^2} + \frac{m_1^2 \pi^2}{D^2} + \frac{m_2^2 \pi^2}{D^2} \right]; \quad (31)$$

n, m_1 und $m_2 > 0$ sind ganzzahlig.

Dies ist zugleich auch die kinetische Energie der Elektronen. Sämtlichen Elektronen kommt wieder $n=1$ zu. Bis zu welcher Dicke d_{\max} dies der Fall ist, wird sogleich berechnet werden. Jeder Zustand $n=1; m_1; m_2$ ist von 2 Elektronen besetzt. Die Zustände niedrigster Energie liegen als Gitterpunkte in der $m_1; m_2$ -Ebene in deren erstem Quadranten innerhalb eines Kreises vom Radius M ($M = \text{Max. von } m_1 \text{ und } m_2$) ; es muß daher sein:

$$\frac{1}{4} \pi M^2 \simeq \frac{1}{2} N.$$

Da der Flächeninhalt des Kreisquadranten die Anzahl der darin gelegenen Bahnzustände gibt, wird

wegen

$$\frac{M^2}{D^2} = \frac{2N}{\pi D^2} = \frac{2}{\pi} \bar{\omega}$$

die maximale Energie eines Elektrons

$$\varepsilon_{\max} = \frac{1}{2} a_0 e_0^2 \left[\frac{\pi^2}{d^2} + 2\pi \bar{\omega} \right].$$

Für d_{\max} muß gelten, analog wie im Falle der Kugel

$$\frac{2^2 \pi^2}{d_{\max}^2} = \frac{\pi^2}{d_{\max}^2} + 2\pi \bar{\omega}, \quad d_{\max} = \sqrt{\frac{1,5 \pi}{\bar{\omega}}};$$

die linke Seite der Gl. gibt die Energie des Zustandes $n=2; m_1=m_2=0$. Die gesamte kinetische Energie der Elektronen berechnet sich für $d < d_{\max}$ wie folgt:

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} a_0 e_0^2 \cdot 2 \cdot \sum_{m_1; m_2} \left[\frac{\pi^2}{d^2} + (m_1^2 + m_2^2) \frac{\pi^2}{D^2} \right].$$

Die Summe geht über sämtliche $N/2$ Quantenzahlen $m_1; m_2$, wobei $m_1^2 + m_2^2 \leqq M^2$ ist. Ersetzt man die Summe durch ein Integral, so ergibt sich:

$$\varepsilon_{\text{kin}} = \frac{E_{\text{kin}}}{N} = \frac{1}{2} a_0 e_0^2 \left[\frac{\pi^2}{d^2} + \pi \bar{\omega} \right]. \quad (32)$$

c) Die gesamte Bindungsenergie der Elektronen in der Hülle

Die gesamte Bindungsenergie der Elektronen in der Hülle ist

$$E = \Delta F - Z[J_0 + 4|A|] + Z[\varepsilon_A + \varepsilon_{\text{kin}}]; \quad (33)$$

E ist eine Funktion des Molekülradius R , der Hüllendicke d und der Elektronenzahl Z . Es soll nun das Minimum von E bei fest gegebenem R und Z berechnet werden. $J_0 + 4|A|$ ist eine Konstante. Der von d abhängige Teil E' von E wurde nach (6), (18) und (30) numerisch berechnet:

$$\frac{E'}{Z} = \frac{\Delta F}{Z} + \varepsilon_A + \varepsilon_{\text{kin}}.$$

Daraus ergeben sich die in Tab. 1 aufgeführten Werte.

	d	$15 a_0$	$22,5 a_0$	$30 a_0$	$37,5 a_0$	$45 a_0$
$-\varepsilon_A$	0,96	0,805	0,700	0,625	0,567 eV	
ε_{kin}	0,675	0,327	0,206	0,147	0,114 eV	
$\Delta F/Z$	0,023	0,034	0,044	0,054	0,063 eV	
E'/Z	-0,262	-0,444	-0,450	-0,424	-0,390 eV	

Tab. 1.

Die d -Werte wurden als Vielfaches der Dicke einer monomolekularen Schicht in Eis, die $3,7 \text{ \AA}$ be-

trägt, gewählt. Man sieht, daß das Minimum von E'/Z und damit auch von E bei 15 Å liegt und dies einer vier-molekularen Schicht von H_2O -Molekülen entspricht. Die gesamte Bindungsenergie pro Elektron in der Hülle ist nach (33) mit $d = 15$ Å:

$$\begin{aligned}-\frac{E}{Z} &= J_0 + 4 |A| - \frac{E'}{Z} \\ &\simeq 0,8 \text{ eV} + 3,2 \text{ eV} + 0,4 \text{ eV} = 4,4 \text{ eV}.\end{aligned}$$

Dieser Wert für $-E/Z$ ist aber sicherlich wesentlich größer als die Bindungsenergie eines Elektrons an die entsprechenden Gruppen des Proteinmoleküls, womit die Annahme des Elektronenüberganges gerechtfertigt ist.

§ 3. Die Bindungsenergie zweier Proteinmoleküle im wasserhaltigen Kristall

Die Größe der Bindungsenergie wird wesentlich von der Gestalt der Moleküle abhängig sein. Es soll in dieser Arbeit die Bindungsenergie zwischen zwei ebenen, parallelen Proteinoberflächen, welche durch eine Wasserschicht voneinander getrennt sind, berechnet werden. Diese Berechnung müßte für die Hämoglobinmoleküle benachbarter Schichten im Kristall im wesentlichen zutreffen, wenn diese die von PERUTZ³ zuerst angegebene Gestalt und Lagerung im Kristall besitzen. Danach sind die Hämoglobinmoleküle flache Kreiszylinder mit einem Durchmesser von 57 Å und einer Höhe von 34 Å. Sie bilden Schichten dicht gepackter Zylinder, welche im normal feuchten Zustand durch Wasserschichten von 16,7 Å Dicke voneinander getrennt sind. Wir betrachten daher zwei gleiche Zylinder in wässriger Lösung, deren ebene parallele Grundflächen durch eine Wasserschicht der Dicke d voneinander getrennt sind (vgl. Abb. 2).

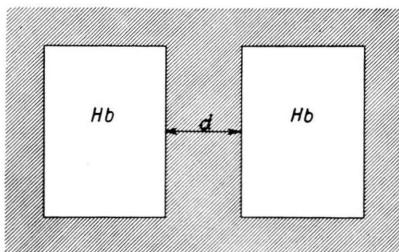


Abb. 2.

Es interessiert die Wechselwirkungsenergie als Funktion des Abstandes d . Nach den bisherigen Rechnungen sind die Moleküle in wässriger Lösung

von einer Elektronenhülle umgeben. Es soll gezeigt werden, daß diese Elektronenhüllen ein Wechselwirkungspotential bewirken, welches für einen bestimmten Abstand d_0 ein Minimum besitzt. Die Bindungsenergie wird abgeschätzt.

Sind die beiden Moleküle nahe genug beieinander, so werden sich die Elektronenhüllen überlagern, und es soll wieder angenommen werden, daß die mittlere Dichte $\bar{\varrho}$ im Zwischenraum konstant ist. Es gilt:

$$\bar{\varrho} = 2 \frac{\omega}{d} = \frac{\bar{\omega}}{d} \quad \text{mit} \quad \bar{\omega} = 2 \omega; \quad (34)$$

ω ist die Flächendichte der Elektronen für ein einzelnes Molekül. Der Faktor 2 ist eine Folge der Überlagerung der beiden Hüllen. Aus den Berechnungen in § 2 ist ersichtlich, daß die elektrostatische Wechselwirkungsenergie ΔF vernachlässigt werden darf. Es bleibt die Aufgabe, $\varepsilon_A + \varepsilon_{kin}$ als Funktion von d zu berechnen und das Minimum dieser Funktion aufzusuchen. Nach (18) bzw. (32) ist:

$$\varepsilon_A + \varepsilon_{kin} = -\varkappa_a \left(\frac{\bar{\omega}}{d} \right)^{1/3} + \frac{1}{2} a_0 e_0^2 \left[\frac{\pi^2}{d^2} + \pi \bar{\omega} \right], \quad (35)$$

wobei für ε_{kin} zu beachten ist, daß der Ausdruck nur für $d < d_{max} = \sqrt[3]{\frac{1,5 \pi}{\bar{\omega}}}$ richtig ist. Das Minimum von $\varepsilon_A + \varepsilon_{kin}$ ergibt sich bei $d = d_0$ zu

$$d_0 = 9,15 \frac{1}{\omega^{1/5}} a_0^{3/5}. \quad (36)$$

Für $d = d_0$ wird weiterhin

$$[\varepsilon_A + \varepsilon_{kin}]_{d=d_0} = -0,295 \bar{\omega}^{2/5} e_0^2 a_0^{1/5} + 1,57 \bar{\omega} a_0 e_0^2; \quad (37)$$

die linke Seite von Gl. (37) ist die kinetische Energie + Austauschenergie pro Elektron für den Fall der Bindung. Zur Berechnung der Bindungsenergie wird noch derselbe Ausdruck für das einzelne, in wässriger Umgebung freie Molekül benötigt. Bei diesem soll wieder die Annahme gemacht werden, daß die Elektronendichte in einer Schicht der Dicke d über der Oberfläche konstant und außerhalb gleich Null ist. Dann verläuft die Rechnung zur Bestimmung des minimalen Wertes von $\varepsilon_A + \varepsilon_{kin}$ völlig analog dem Fall der Bindung, es ist lediglich $\bar{\omega} = 2 \omega$ durch ω zu ersetzen. Man erhält so für das einzelne Molekül analog zu (36):

$$d'_0 = 9,15 \frac{1}{\omega^{1/5}} a_0^{3/5} = 2^{1/5} d_0 \simeq 1,15 d_0; \quad (38)$$

d'_0 ist die Dicke der Hülle für das einzelne Molekül.
Weiter wird

$$[\varepsilon_A + \varepsilon_{\text{kin}}]'_{d=d'_0} = -0,295 \omega^{2/5} e_0^2 a_0^{-1/5} + 1,57 \omega a_0 e_0^2; \quad (39)$$

die linke Seite dieser Gl. ist die kinetische Energie + Austauschenergie pro Elektron für den Fall des nichtgebundenen Einzelmoleküles. Damit ergibt sich für die Bindungsenergie pro Elektron

$$\Delta\varepsilon = [\varepsilon_A + \varepsilon_{\text{kin}}]'_{d=d'_0} - [\varepsilon_A + \varepsilon_{\text{kin}}]_{d=d_0} = 0,095 \omega^{2/5} e_0^2 a_0^{-1/5} - 1,57 \omega a_0 e_0^2; \quad (40)$$

$\Delta\varepsilon$ muß positiv ausfallen, falls tatsächlich Bindung eintreten soll. ω berechnet sich folgendermaßen: Die Oberfläche des zylindrischen Moleküls ist nach § 3:

$$O = 2\pi \cdot 28,5 \cdot 34 \text{ Å}^2 + 2\pi \cdot 28,5^2 \text{ Å}^2 = 11185 \text{ Å}^2.$$

Dann wird die Flächendichte der Elektronen in der Hülle

$$\omega = \frac{Z}{O} \approx \frac{70}{11185 \cdot 4} \cdot a_0^{-2} = 1,56 \cdot 10^{-3} \cdot a_0^{-2} \quad (41)$$

und damit

$$d_0 \approx 14,5 \text{ Å}; \quad d_{\text{max}} = \sqrt{\frac{1,5 \cdot \pi}{\omega}} \approx 20 \text{ Å}; \quad (42)$$

die Voraussetzung unserer Rechnung ist daher erfüllt, da $d_0 < d_{\text{max}}$ ist. Daraus ergibt sich

$$\Delta\varepsilon = 0,12 \text{ eV}.$$

Legt man die von PERUTZ angegebene Ordnung im Kristall zugrunde, so erhält man für den Abstand benachbarter Molekülschichten im Kristall einen noch etwas größeren Wert. Die Flächendichte ω_K der Elektronen im Kristall in der wässrigen Zwischenschicht berechnet sich so: Die Gesamtfläche der Zwischenschicht ist größer als die Summe der angrenzenden ebenen Moleküloberflächen, da die einzelnen Zylinder noch mit einer monomolekularen Schicht von gebundenen H_2O -Molekülen umgeben sind, so daß die Fläche pro Molekül gleich

$$\pi[28,5 + 3,7]^2 \text{ Å}^2$$

ist. Nun sind aber noch die Zwischenräume zu berücksichtigen, so daß wegen der dichtesten Zylinderpackung diese Fläche noch mit einem Faktor von etwa 1,1 zu multiplizieren ist. Damit erhält man

$$\omega_K = 2 \omega \frac{28,5^2}{32,2^2} \cdot \frac{1}{1,1} = 2 \cdot 0,71 \cdot \omega; \quad (41')$$

$$d_0^K = 0,71^{-1/5} d_0 = 15,6 \text{ Å} \quad (43)$$

ist dann die Dicke der Wasserschichten im Kristall.

Die gesamte Bindungsenergie zweier Proteinmoleküle ergibt sich, wenn $\Delta\varepsilon$ mit der Gesamtzahl der an der Bindung beteiligten Elektronen multipliziert wird. Diese ist für unser Modell der Pferdehämoglobinmoleküle gleich der Zahl der Elektronen im wässrigen Zylinder zwischen den beiden Molekülen, also

$$Z' = \omega \pi 28,5^2 \text{ Å}^2 = 32. \quad (44)$$

Die Bindungsenergie W wird damit

$$W = 32 \cdot \Delta\varepsilon = 3,8 \text{ eV}. \quad (45)$$

Wie schon oben bemerkt, wird die Bindungsenergie in starkem Maße von der äußeren Gestalt der Proteinmoleküle abhängig sein. Der hier berechnete Wert fällt deshalb hoch aus, weil sich die beiden Moleküle mit ausgedehnten Flächen nahe benachbart gegenüberstehen. Die Berechnung der Bindungsenergie zweier Proteinmoleküle von kugelförmiger Gestalt würde sicherlich zu wesentlich niedrigeren Werten führen. Dies wäre z. B. der Fall, wenn die Hämoglobinmoleküle die von BRAGG, HOWELLS und PERUTZ⁷ angegebene Gestalt von sphärischen Ellipsoiden besitzen.

Nach (43) wurde für den Abstand der Moleküle im Kristall $d_0^K = 15,6 \text{ Å}$ berechnet. Von PERUTZ⁸ wurde für den normalfeuchten Zustand d_0^K zu $16,7 \text{ Å}$ gemessen. Nach BRAGG und HOWELLS⁷ beträgt der Minimalabstand zweier benachbarter Ellipsoide etwa 14 Å .

Wie aus den Rechnungen hervorgeht, ist die Bindungsenergie eine Folge der Austauschenergie der Elektronen in der Hülle. Durch die Überlagerung der beiden Elektronenhüllen wird deren Betrag um den Faktor $2^{1/5}$ erhöht. Wegen des negativen Vorzeichens der Austauschenergie wird daher bei der Bindung Energie frei. Allerdings findet bei der Überlagerung der beiden Hüllen auch eine Erhöhung der kinetischen Energie statt. Diese ist jedoch, bei unserem Wert von ω , welchem $Z = 70$ Elektronen entsprechen, geringer als die Erhöhung des Betrages der Austauschenergie, so daß trotzdem ein Energiegewinn resultiert. Erst für ein wesentlich größeres ω , welchem, wie man nachrechnet, statt $Z = 70$ etwa $Z = 500$ entsprechen müßte, würde $\Delta\varepsilon \leq 0$, so daß sich dann die beiden Hämoglobinmoleküle abstoßen würden.

§ 4. Die Veränderung des Kristallvolumens mit veränderlichem p_{H} -Wert

Das Volumen des Hämoglobinkristalles bleibt bei Veränderung des p_{H} -Wertes von 10,0 bis 5,4 konstant. Bei $p_{\text{H}} = 5,4$ erfolgt eine reversible Quellung² um 7,3%, das Volumen bleibt dann wieder bis $p_{\text{H}} = 3,9$ konstant. PERUTZ schreibt: „The definite and reversible volume change of horse methaemoglobin crystals at $p_{\text{H}} 5,4$ is only one example of the interesting swelling and shrinkage properties of protein crystals.“ Es soll kurz qualitativ gezeigt werden, daß unser Modell ein derartiges Verhalten tatsächlich erwarten läßt. Zu einer genaueren Berechnung müßte die elektrometrische Titrationskurve des Hämoglobins herangezogen werden. Nach (36) hängt d_0 nur von dem einen Parameter $\bar{\omega}$ ab; $\bar{\omega}$ oder die Anzahl Z der Elektronen in der Hülle ist aber eine Funktion des p_{H} -Wertes. Z ist die Zahl der negativen Ladungen des Proteins. Im alkalischen Gebiet, also für $p_{\text{H}} > 6,8$ ($p_{\text{H}} = 6,8$ ist der isoelektrische Punkt des Hämoglobinkristalles), bleibt Z konstant und damit ebenfalls $\bar{\omega}$. Nach (36) sollte hier daher d_0 konstant bleiben, wie es den Meßergebnissen entspricht.

Bei der Ableitung von (36) wurde die elektrostatische Wechselwirkungsenergie ΔF vernachlässigt. Für $p_{\text{H}} > 6,8$ werden aber mit wachsenden p_{H} -Werten immer mehr positive Ladungen des Molekülrumpfes entladen, d. h. die Anziehung des Rumpfes auf die Elektronen in der Hülle wird geringer oder, was dasselbe ist, ΔF nimmt ab. Dieser Effekt könnte, wie die Tab. I zeigt, trotz der geringen Zahlenwerte für ΔF für sehr große p_{H} -Werte eine Schwellung der Hüllendicke um eine einzelne Schicht von H_2O -Molekülen bewirken. Jedoch tritt für extreme p_{H} -Werte im allgemeinen Denaturation ein, so daß dann unser Modell nicht mehr brauchbar ist. Für $p_{\text{H}} < 6,8$ werden mit fallenden p_{H} -Werten immer mehr negative Ladungen entladen, Z und damit $\bar{\omega}$ nehmen mit fallendem p_{H} -Wert ab. Hier ist daher nach (36) eine Quellung des Kristalles zu erwarten. Wird die Anzahl der negativen Ladungen um die Hälfte reduziert, so multipliziert sich $\bar{\omega}$ in (36) mit dem Faktor 0,5, d. h. d_0^{K} wird um den Faktor $2^{1/5} = 1,15$ größer; mit dem berechneten Wert von $d_0^{\text{K}} = 15,6 \text{ \AA}$ für $Z = 70$ am isoelektrischen Punkt ergibt sich dann d_0^{K} zu 18 Å. Für eine Verminde rung von $Z = 70$ auf $Z = 7$ ergibt sich nach unserem Schema d_0^{K} zu 25 Å. Es ist jedoch fraglich, ob

unsere Rechnung für kleine Z noch eine gute Näherung darstellt.

Das Experiment zeigt, daß der Auf- und Abbau der Wasserschichten stufenweise erfolgt. Bei einem gegebenen p_{H} -Wert stellt sich dann diejenige Anzahl von Wasserschichten ein, welche die freie Energie des Systems zu einem Minimum macht.

§ 5. Der Zustand des Wassers im Kristall

Nach PERUTZ² ist nur etwa $1/3$ des Kristallwassers an die Proteinmoleküle gebunden. Diese Menge entspricht auch der Hydratation eines trockenen Proteins und bildet nach PERUTZ im Kristall eine etwa monomolekulare Schicht um die Hämoglobinkomplexe. Der größte Teil des Kristallwassers verhält sich jedoch in bezug auf Löslichkeit von Elektrolyten wie freies Wasser, obwohl der Dampfdruck gegenüber freiem Wasser erniedrigt ist. Da nach unserem Modell die Elektronenenergie nicht wesentlich von der Lage und Orientierung der H_2O -Moleküle abhängt, können die Elektronen keine stabilisierende Wirkung auf die H_2O -Moleküle ausüben in dem Sinne, daß etwa eine periodische Anordnung derselben energetisch bevorzugt wäre. Wegen der elektrischen Polarisierung der Wasserschichten sind die Wassermoleküle in demselben Maße wie bei elektrisch polarisiertem freiem Wasser beweglich. Hieraus wird auch die Löslichkeit von Elektrolyten verständlich. Doch ist hier noch zu berücksichtigen, daß der „Einbau“ von Fremdmolekülen in die Wasserschichten die Elektronenenergie beeinflussen kann, ähnlich wie beim Einbau von Fremdatomen in ein Metallgitter. Die Elektronenenergie kann dabei, je nach der Art des Elektrolyten, sowohl erniedrigt als auch erhöht werden. Im ersten Falle ist die Diffusion von Fremdmolekülen in den Kristall schon rein energetisch begünstigt. Im zweiten Falle wird, wenn die Energieerhöhung nicht zu groß ist, die Entropievermehrung des Systems trotzdem die Diffusion der Elektrolytmoleküle in den Kristall erzwingen, da der Gleichgewichtszustand durch ein Minimum der freien Energie gekennzeichnet ist.

Der Dampfdruck des wässrigen Kristalls

Der Kristall enthalte ein Mol Hämoglobinkomplexe; die Anzahl der Mole „freies“ Wasser im Kristall sei n ; die Temperatur sei konstant; $T = 293^\circ \text{ K}$.

Für die freie Enthalpie des Kristalles bei der Temperatur T und dem Druck p soll folgender Ansatz

gemacht werden, wie sogleich noch zu erläutern ist:

$$G_{\text{Kr.}} = G_0 + n g_{\text{H}_2\text{O}}(p_0) + (p - p_0) V + Z' L(\varepsilon_A + \varepsilon_{\text{kin}}). \quad (46)$$

G_0 ist eine Konstante, hängt also nicht von n ab. $g_{\text{H}_2\text{O}}(p_0)$ ist die freie Enthalpie eines Moles Wasser bei der Temperatur T und dem Sättigungsdruck p_0 des Wassers bei dieser Temperatur, L ist die Loschmidt-Zahl. Z' ist für das Modell des Hämoglobinkristalls nach PERUTZ, das den folgenden Rechnungen wieder zugrunde gelegt werden soll, die Anzahl der Elektronen pro Hämoglobinmolekül in der ebenen Wasserschicht; nach (44) ist $Z' = 32$.

Das Volumen V des ganzen Systems wurde hier bereits als druckunabhängig angesetzt, wie es in den hier interessierenden Druckbereichen sicher gerechtfertigt ist. V wird weiter als linear in n angesetzt, wie es den Messungen entspricht.

Der Ausdruck (46) stellt den einfachsten möglichen Ansatz dar. Die Summe der ersten drei Terme hängt linear von n ab, die freie Enthalpie setzt sich also zunächst additiv aus derjenigen des „freien“ Wassers und derjenigen des entwässerten Kristalls zusammen. Der Ansatz (46) entspricht der Vorstellung des „freien“ Wassers im Kristall, welches den Ordnungszustand im Kristall, bis auf den Abstand der Hämoglobinmoleküle, nicht verändert. Der letzte Term gibt bis auf eine hier unwesentliche Konstante die gesamte Energie der Elektronen in den Wasserschichten. ΔF wird wieder vernachlässigt. Die Entropie der Elektronen spielt keine Rolle, da das Elektronengas bei den Zahlenwerten für die Dichte $\bar{\rho}$ noch entartet ist. Der Ansatz muß nun aber noch wesentlich eingeschränkt werden. Wegen der endlichen Ausdehnung der H_2O -Moleküle sind offenbar aus sterischen Gründen nur ganz bestimmte Werte für n mit einem definierten Ordnungszustand der Proteinmoleküle verträglich. Die Wassermoleküle müssen nämlich in den Zwischenräumen so angeordnet sein, daß diese praktisch völlig von jenen ausgefüllt werden und dabei die entsprechenden Abstände der Proteinmoleküle untereinander gleich sind. Der Ansatz (46) gilt nur für solche ausgezeichneten Werte von n oder, mit anderen Worten, für die verschiedenen, experimentell festgelegten Kristallzustände verschiedenen Wassergehaltes, da nur bei solchen Zuständen die Ordnung aufrechterhalten bleiben kann und der Ansatz (46) wesentlich auf einer solchen Ordnung beruht. Ohne auf die Verhältnisse bei den Zwischenwerten für n näher einzugehen, legen wir

den experimentell festgestellten Tatbestand des unsteten Übergangs von einem Kristallzustand zum andern zugrunde. Eine eingehendere Untersuchung des Verlaufes von G in Abhängigkeit von beliebigem n müßte dieses Verhalten selbst erklären können.

Wir fragen nach dem Dampfdruck p , bei welchem ein solcher Übergang erfolgt. Die Differenz der freien Enthalpien benachbarter Kristallzustände verschiedenen Wassergehaltes ist:

$$\Delta G_{\text{Kr.}} = \Delta n \cdot g_{\text{H}_2\text{O}}(p_0) + (p - p_0) V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Mol}} \Delta n \\ + Z' L \Delta(\varepsilon_A + \varepsilon_{\text{kin}}),$$

wobei

$$\Delta V = \Delta n \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Mol}}$$

$V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Mol}}$ ist das Molvolumen des Wassers = 18 cm³.

Wir betrachten den Vorgang der Entwässerung oder Schrumpfung des Kristalls; dann ist $-\Delta n$ die Anzahl der bei dem Übergange entweichenden Mole H_2O , $\Delta n < 0$. Der wässrige Kristall stehe in Verbindung mit einer feuchten Atmosphäre vom Druck p . Die freie Enthalpie eines Moles H_2O im Dampfraum ist dann

$$g_D(p) = g_{\text{H}_2\text{O}}(p_0) + R T \ln \frac{p}{p_0},$$

da die freie Enthalpie des Wasserdampfes beim Sättigungsdruck p_0 und der Temperatur T gleich $g_{\text{H}_2\text{O}}(p_0)$ ist und für den Wasserdampf bei diesen geringen Drucken ($p_0 = 0,0238$ at) die ideale Gasgleichung gilt. Durch die Überführung der $-\Delta n$ Mole in den Dampfraum unter konstantem Druck p und der Temperatur T wird dessen Enthalpie daher um folgenden Betrag erhöht:

$$\Delta G_D = -\Delta n \cdot \left[g_{\text{H}_2\text{O}}(p_0) + R T \ln \frac{p}{p_0} \right].$$

Der Übergang der $-\Delta n$ Mole in den Dampfraum wird dann erfolgen, wenn

$$\Delta G_{\text{Kr.}} + \Delta G_D \leqq 0.$$

Hieraus folgt

$$\Delta n \cdot R T \ln \frac{p}{p_0} - \Delta n \cdot (p - p_0) V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Mol}} \\ = Z' L \Delta(\varepsilon_A + \varepsilon_{\text{kin}}).$$

Hiermit ist der Druck p , bei welchem die teilweise Entwässerung erfolgt, gegeben. Der zweite Term ist gegenüber dem ersten zu vernachlässigen.

Damit wird

$$k T \ln \frac{p}{p_0} = Z' \frac{\Delta(\varepsilon_A + \varepsilon_{\text{kin}})}{\Delta n}; \quad Z' = 32. \quad (47)$$

Es bleibt noch die rechte Seite zu berechnen. Nach dem Modell von PERUTZ erfolgt die Entwässerung durch stufenweisen Abbau der ebenen Wasserschichten um eine monomolekulare Schicht der Dicke von etwa 3,7 Å; man erhält (vgl. § 3)

$$\begin{aligned} -\Delta n &= \frac{L \cdot 3,7 \text{ Å} \cdot \pi \cdot 32,2^2 \cdot 1,1 \text{ Å}^2}{V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Mol}}} = \frac{3,7 \cdot \pi \cdot 32,2^2 \cdot 1,1}{30} \\ &= 445, \quad V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Mol}} \simeq L \cdot 30 \text{ Å}^3, \end{aligned}$$

da die Anzahl der Hb-Moleküle gleich L ist.

$\Delta(\epsilon_A + \epsilon_{\text{kin}})$ wird nun nach (37) mit ω_K nach (41) und (41') berechnet. Wir berechnen $\epsilon_A + \epsilon_{\text{kin}}$ für die verschiedenen Dicken der Wasserschichten:

$$d_0^K = 15,6 \text{ Å}; d_1^K = 11,9 \text{ Å}; d_2^K = 8,2 \text{ Å}; d_3^K = 4,5 \text{ Å}.$$

Nach PERUTZ können die Wasserschichten nur bis zu etwa $d \approx 8 \text{ Å}$ abgebaut werden, so daß jedes der Moleküle noch mit einer monomolekularen Schicht gebundenen Wassers umgeben ist. Hier soll aber trotzdem der Abbau von d_2^K auf d_3^K berechnet werden. Es wird sich dabei herausstellen, daß dieser schon nach unserem Modell, ohne Berücksichtigung weiterer Bindungen der H_2O -Moleküle an das Proteinmolekül, erst bei sehr niedrigen Dampfdrucken erfolgen kann. Es ergibt sich:

d^K	15,6	11,9	8,2	4,5	Å
ϵ'	-0,69	-0,67	-0,53	+0,39	eV

Dabei ist

$$\epsilon' = -\alpha_a \cdot \left(\frac{\omega_K}{d} \right)^{1/3} + \frac{1}{2} a_0 e_0^2 \frac{\pi^2}{d^2} \quad (48)$$

der nur von d abhängige Anteil von $\epsilon_A + \epsilon_{\text{kin}}$. Es ist dann $\Delta(\epsilon_A + \epsilon_{\text{kin}}) = \Delta\epsilon'$. Aus (47) wird mit $kT = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$:

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{32}{445} \frac{\Delta\epsilon'}{2,5 \text{ eV}} \cdot 10^2 = -2,88 \cdot \frac{\Delta\epsilon'}{\text{eV}}. \quad (49)$$

Daraus erhält man für die Dampfdrucke p , bei welchen der Abbau erfolgt, folgende Werte

$$p_1 : \ln \frac{p_1}{p_0} = -2,88 \cdot 0,11 \cdot 10^{-2} \cdot 27 = -0,085,$$

$$p_1 = e^{-0,085} \cdot p_0 \simeq 0,915 p_0;$$

$$p_2 : \ln \frac{p_2}{p_0} = -2,88 \cdot 0,47 \cdot 10^{-2} \cdot 27 = -0,37,$$

$$p_2 = e^{-0,37} \cdot p_0 \simeq 0,69 p_0;$$

$$p_3 : \ln \frac{p_3}{p_0} = -2,88 \cdot 3,42 \cdot 10^{-2} \cdot 27 = -2,66,$$

$$p_3 = e^{-2,66} \cdot p_0 \simeq 0,07 p_0.$$

Mit $p_0 = 18 \text{ mm Hg}$ wird daher:

$$\begin{aligned} p_1 &= 16,5 \text{ mm Hg}; \quad p_2 = 12,4 \text{ mm Hg}; \\ p_3 &= 1,3 \text{ mm Hg}. \end{aligned} \quad (50)$$

Der Abbau der ersten Schicht erfolgt also bei $p = 16,5 \text{ mm Hg}$ usw. Die Zahlenwerte für das Pferdehämoglobinmolekül waren mir nicht zugänglich. Jedoch soll ein Vergleich mit den von KENDREW und PERUTZ¹¹ gemessenen Werten für fötales Schafhämoglobin gezogen werden. Die Molekulargewichte sind in beiden Fällen dieselben, die Kristalltypen jedoch verschieden. Doch wird die Größenordnung der Dampfdrucke in beiden Fällen sicherlich dieselbe sein. Bei diesen Messungen wurde der Kristall bei 20°C mit einer feuchten Atmosphäre von 13,5 mm Hg bzw. 11,5 mm Hg ins Gleichgewicht gebracht und in beiden Fällen zwei verschiedene stabile Kristallzustände gemessen. Bei $p = 6 \text{ mm Hg}$ war das gesamte „freie“ Wasser aus dem Kristall entfernt, der weitaus größte Teil davon (86%) aber schon bei mindestens $p = 11,5 \text{ mm Hg}$. Ob der Abbau des Wassers, wie im Fall des Pferdehämoglobinmoleküls, stufenweise erfolgt, konnte nicht entschieden werden. Liegt auch hier ein solcher unstetiger Abbau vor, so sind die beiden gemessenen Druckwerte nicht notwendig mit den maximalen Drucken, bei welchen ein Übergang erfolgt, identisch. Die Messungen wären dann so zu verstehen, daß der erste Abbau über $p = 13,5 \text{ mm Hg}$, der zweite über $p = 11,5 \text{ mm Hg}$ vorstatten geht. Damit würden die obigen, an dem speziellen Modell des Pferdehämoglobinmoleküls berechneten Werte für p_1 und p_2 übereinstimmen. Die Größenordnung der Drucke wird jedenfalls durch unsere Berechnungen richtig gegeben. Für unser Modell des Pferdehämoglobinmoleküls ist bei $T = 20^\circ \text{C}$ und $p = 12,4 \text{ mm Hg}$ das gesamte „freie“ Wasser aus dem Kristall entfernt.

§. 6 Die Reichweite der Kraftwirkungen zwischen den Proteinmolekülen in wässriger Lösung

Die Dicke der Elektronenhülle um das Proteinmolekül wurde im speziellen Falle des Pferdehämoglobinmoleküls zu etwa 15 Å berechnet. Die Anziehung zweier Moleküle in wässriger Lösung wird

¹¹ I. C. KENDREW u. M. F. PERUTZ, Proc. Roy. Soc. (Lond.) A 194, 375 [1948].

einsetzen, wenn sich die beiden Elektronenhüllen berühren bzw. überlagern; dann wird nämlich die kinetische Energie ε_{kin} vermindert, da dem Elektron ein größerer Bereich zur Verfügung steht, und andererseits wird die Austauschenergie bei der Überlagerung vergrößert. Die Kraftwirkungen setzen daher bei einem Abstand der beiden Moleküloberflächen von etwa 30 Å ein.

Die Elektronen in der Hülle können offenbar als weitgehend frei beweglich betrachtet werden. Solche Elektronen stellen virtuelle Oszillatoren sehr großer Amplituden und niedriger Frequenz dar. Die Größe der Amplituden wäre hier durch die Größe des Proteinmoleküls bestimmt und könnte beim Zusammenschluß von vielen Proteinmolekülen von der Größe der ganzen Kettenlänge werden. Es wäre interessant, experimentell festzustellen, ob Proteinkristalle eine Elektronenleitfähigkeit besitzen. Wie LONDON gezeigt hat¹², wird die Reichweite der Dispersionskräfte zwischen solchen ausgedehnten Oszillatoren großer Amplitude und niedriger Frequenz beträchtlich erhöht, und die auftretenden Quantensprünge

können mit intermolekularen Ladungsübertragungen verkoppelt sein. Es besteht aber auch die Möglichkeit von spezifischen Kraftwirkungen zwischen gleichen Proteinen, wie man solche für homologe Gen-Moleküle im Protoplasma annehmen muß. Das quantenmechanische Schema wurde in einer Arbeit von JORDAN durchgeführt¹³, und es darf hier vielleicht vorgeschlagen werden, anstelle der quantenmechanischen Resonanz zwischen den Atomschwingungen der wechselwirkenden Gen-Moleküle die Resonanz zwischen den Schwingungen der Elektronen in der Hülle anzusetzen, wenn ein solches Elektronensystem in der Natur tatsächlich realisiert ist.

Ein kurzes Referat mit Literaturangaben über Kräfte großer Reichweite in makromolekularen Systemen findet man z. B. bei HÖBER¹⁴.

Herrn Prof. Dr. K. BECHERT möchte ich für vielfältige Hilfe und insbesondere für die Anregung zu dieser Arbeit sehr danken.

¹² F. LONDON, J. Phys. Chem. **46**, 305 [1942].

¹³ D. JORDAN, Phys. Z. **39**, 711 [1938].

¹⁴ R. HÖBER, Phys. Chemie der Zellen und Gewebe, 1947.

Zum Wachstum dünner KCl-Schichten auf Einkristallunterlagen (Nach elektronenmikroskopischen Beobachtungen)

Von D. SÖNKSEN

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg
(Z. Naturforschg. **11 a**, 646—649 [1956]; eingegangen am 29. Mai 1956)

KCl-Schichten von 200 bis 20 000 Å Dicke werden im Vakuum von $3-5 \cdot 10^{-5}$ Torr auf frische KCl-Spaltflächen bei Zimmertemperatur aufgedampft. Von diesen werden nach einer „Schrägbedampfung“ mit Uran Lackabdrücke genommen und im Elektronenmikroskop auf ihre Kristallgröße und Orientierung hin untersucht. Es wird beobachtet, daß im allgemeinen KCl in elektronenmikroskopisch glatten Schichten aufwächst, daß aber eine „Bekeimung“ durch geringe, mit gewöhnlichen Mitteln nicht feststellbare Mengen von Fremdstoffen zur Bildung von einzelnen zum Teil orientierten Kristallen führt, die unter Umständen zu Fehlschlüssen über das Kristallwachstum Anlaß geben können.

In der vorliegenden Arbeit wird das Wachstum dünner Schichten von KCl-Spaltflächen untersucht. Das ursprüngliche Ziel war, die beim Aufdampfen von Alkalihalogenidschichten auf Alkalihalogenid-Spaltflächen mittels Elektronenbeugung gefundenen Zwillingskristalle¹ zu studieren, und zwar mit dem Elektronenmikroskop, um die aufgewachsenen Kristalle in ihrer Orientierung zur Unterlage zu erkennen. Die mit Hilfe des Lackabdruckverfahrens festgestellte Struktur der Schicht zeigte jedoch hinsichtlich der Kristallgröße derartige Schwankungen, daß zuerst die Ursache hierfür festgestellt werden mußte.

Die im folgenden genauer beschriebenen Versuche ergaben, daß KCl auf KCl im allgemeinen in elektronenmikroskopisch glatten Schichten ohne Andeutung einer Kristallstruktur aufwächst. Ab und zu vorhandene Stufen deuten auf ein Wachstum in Schichten atomarer Dimensionen, wie es die KOSSEL-STRANSKISCHE Vorstellung erwarten läßt. Werden jedoch beim Aufdampfen von KCl „Fremdstoffe“ mitverdampft, was insbesondere gegen Ende einer Verdampfung aus Schiffchen oder ähnlichen

¹ H. LÜDEMANN, Z. Naturforschg. **9 a**, 252 [1954].