

Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Lettlands in Riga,  
Analytisches Laboratorium. Vorstand: Prof. M. Straumanis

## Zur Viscosität und Molekülabbau der Proteine

Von Br. Jirgensons

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Februar 1942)

Es ist schon lange bekannt, daß beim Abbau eines Proteins auch die Viscosität in einer bestimmten Weise sich ändert<sup>1)</sup>. Beim peptischen Abbau der Gelatine sinkt die Viscosität mit steigendem Abbaugrad<sup>2)</sup>. Northrop<sup>3)</sup> hat gefunden, daß sehr geringe Anstiege in der Anzahl der neugebildeten Carboxylgruppen bei der Hydrolyse der Gelatine durch Pepsin sehr deutliche Herabsetzung der Zähigkeit bewirken. Komplizierter sind die Verhältnisse beim Casein. Waldschmidt-Leitz (a. a. O.), Sörensen<sup>4)</sup> sowie Holter, Linderström-Lang und Funder<sup>5)</sup> fanden, daß beim peptischen Abbau des Caseins die Viscosität anfangs zunimmt und nur bei einem weitgehenden Abbau sinkt. Um das zu erklären, wurden verschiedene Annahmen gemacht. Sörensen dachte, daß die Zunahme der Viscosität mit dem Auftreten neuer ionisierbaren Gruppen im Zusammenhang steht. Diese Gruppen haben angeblich eine starke Hydratation zur Folge. Holter, Linderström-Lang und Funder erklären den An-

<sup>1)</sup> Vgl. die Literatur bei Wo. Pauli u. E. Valkó, Kolloidchemie der Eiweißkörper, 1933, S. 242.

<sup>2)</sup> E. Waldschmidt-Leitz u. E. Simons, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 156, 114 (1926).

<sup>3)</sup> J. H. Northrop, J. gen. Physiol. 12, 529 (1928).

<sup>4)</sup> S. P. L. Sörensen, Kolloid-Z. 53, 170 (1930).

<sup>5)</sup> H. Holter, K. Linderström-Lang u. J. Brönnike Funder, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 206, 85 (1932).

stieg der Zähigkeit durch Bildung eines schwerlöslichen Phosphorpeptons, der als Zwischenprodukt sich bildet.

Bemerkenswert ist nun die Tatsache, daß Gelatine zu den Linearkolloiden, Casein dagegen zu den Sphärokolloiden gehört<sup>6)</sup>. Nach den neuesten röntgenographischen Untersuchungen von Astbury und seiner Schule<sup>7)</sup> sind aber die Faserproteine, wie z. B. Gelatine, als denaturierte Sphäroproteine zu betrachten. Aus den Röntgenbildern eines denaturierten Ovalbumins oder Edestins ersieht man nur Abstände von 4,5 und 10 Å. Das sind die beiden unter rechtem Winkel zueinander stehenden seitlichen Abstände der Polypeptidketten. Beim Dehnen von denaturiertem Edestin und Ovalbumin erhält man das für die langgestreckte Polypeptidkette typisches Röntgenbild des  $\beta$ -Keratins. Alle Eiweißstoffe sind im Grunde faserförmig und können in gestreckte Kettenmoleküle übergeführt werden. Die sogenannten Sphäroproteine sind eingerollte Ketten, also als Knäuel oder Ballen zu denken. Manchmal können solche Knäuel auch kettenförmig sich zusammenlagern, wobei relativ dicke Fasern, ähnlich den perlschnurartigen Mikroben, sich bilden können. Als solches Beispiel kann man das Muskeleiweiß Myosin anführen. Mit Hilfe des Übermikroskops wurde unlängst von Ardenne und Weber<sup>8)</sup> gezeigt, daß Myosin wirklich solche Molekülfäden hat. Die Fäden sind meist mehrere Tausend  $\mu\mu$  lang und 5—10  $\mu\mu$  dick.

Die Denaturierung eines Proteins kann als eine Vorstufe zum Abbau gedacht werden. Wie ändert sich nun die Viscosität bei der Denaturierung? Wird Myosin denaturiert, so verschwindet die Strömungsdoppelbrechung und die Viscosität wird kleiner<sup>9)</sup>, die Myosinfäden zerfallen in kugelförmige Bruch-

<sup>6)</sup> H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, 1940.

<sup>7)</sup> W. T. Astbury u. R. Lomax, J. chem. Soc. (London) 846 (1935); W. T. Astbury, S. Dickinson u. K. Bailey, Biochem. J. 29, 2351 (1935). Vgl. auch F. Halle, Kolloid-Z. 81, 334 (1937). Über Gelatine vgl. auch J. R. Katz u. O. Gerngross, Kolloid-Z. 39, 180 (1926); K. Hermann, O. Gerngross u. W. Abitz, Z. physik. Chem. (B) 10, 371 (1930); W. T. Astbury u. W. R. Atkin, Nature (London) 132, 348 (1933); W. T. Astbury, Chem. Weekbl. 33, 778 (1936).

<sup>8)</sup> M. v. Ardenne u. H. H. Weber, Kolloid-Z. 97, 322 (1941).

<sup>9)</sup> J. T. Edsall, J. P. Greenstein u. J. W. Mehl, J. Amer. chem. Soc. 61, 1613 (1939).

stücke, was auch mit dem Übermikroskop bestätigt wird<sup>10)</sup>. Wird dagegen ein Sphäroprotein denaturiert, so erfolgt eine Auflockerung und Entrollung der Knäuel und die Viscosität soll erhöhen. Anson und Mirsky<sup>11)</sup>, sowie Loughlin und Lewis<sup>12)</sup> hatten an den Sphäroproteinen Ovalbumin und Oxyhämoglobin gefunden, daß die Viscosität beim Denaturieren tatsächlich wächst.

Nach den grundlegenden Untersuchungen von Staudinger und seiner Schule<sup>13)</sup> bestehen bestimmte Zusammenhänge zwischen Viscosität und Molekülgestalt. Die Sphärokolloide haben eine geringe, die Linearkolloide eine hohe Viscosität. Wenn auch die Viscosität der Proteine nicht nur von der Molekülgestalt, sondern auch von anderen Eigenschaften (chemischer Zusammensetzung, Ionisation) abhängt, so hat die Gestalt der Moleküle oder Mizellen doch den entscheidendsten Einfluß. Das bestätigen auch die neuesten Untersuchungen von Daniel und Cohn<sup>14)</sup>, Polson<sup>15)</sup>, sowie Neurath und Cooper<sup>16)</sup>. Nach den Untersuchungen von Neurath<sup>16a)</sup> sind die Teilchen der meisten Sphäroproteine als Ellipsoide zu betrachten. Die Ellipsoide des nativen Ovalbumins sind 91 Å lang und 32 Å dick, die Ellipsoide des Edestins 237 und 55 Å, des Serumalbumins 145 und 34 Å lang und dick. Wird Serumalbumin denaturiert, so wächst die Viscosität und es entstehen Teilchen, die 359 Å lang und nur 20 Å dick sind.

<sup>10)</sup> M. v. Ardenne u. H. H. Weber, a. a. O. Da die Teilchen des denaturierten Myosins prinzipiell den Teilchen der Sphäroproteine gleich sind, so ist bei weiterem Abbau dieses Proteins ein komplizierter Gang der Viscosität (mit einem Maximum) möglich.

<sup>11)</sup> M. L. Anson u. A. E. Mirsky, *J. Physiol.* **60**, 50 (1925); *J. gen. Physiol.* **9**, 169 (1925); **12**, 273 (1928); **13**, 121, 133, 469, 477 (1930); *J. physik. Chem.* **35**, 185 (1931).

<sup>12)</sup> W. J. Loughlin u. W. C. M. Lewis, *Biochemical J.* **26**, 476 (1932).

<sup>13)</sup> H. Staudinger, *Organische Kolloidchemie* 1940; *Die hochmolekularen org. Verbindungen*, 1932.

<sup>14)</sup> J. Daniel u. E. J. Cohn, *J. Amer. chem. Soc.* **58**, 415 (1936).

<sup>15)</sup> A. Polson, *Kolloid-Z.* **88**, 51 (1939).

<sup>16)</sup> H. Neurath u. G. R. Cooper, *J. Amer. chem. Soc.* **62**, 2248 (1940).

<sup>16a)</sup> H. Neurath, *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 1841 (1939). Vgl. auch J. L. Oncley, *J. physik. Chem.* **44**, 1103 (1940).

Nach dieser Zusammenstellung der bisherigen Ergebnisse über Viscosität, Denaturierung und Abbau der Proteine ist nicht zu verkennen, daß die Viscosität der Proteine hauptsächlich von der Teilchenform abhängt, und die anderen Eigenschaften, z. B. Ionisation, spielen nur eine untergeordnete Rolle. Wenn auch die Ionisation einen Einfluß auf die Viscosität hat<sup>17)</sup>, so kommt das hauptsächlich dadurch zustande, daß durch die Aufladung eine Streckung der gekrümmten Peptidketten<sup>18)</sup>, oder eine Auflockerung der Mizellen<sup>19)</sup> stattfindet — also wiederum durch eine Gestaltänderung der Teilchen.

Verfasser dieser Arbeit hat Viscositätsmessungen an Casein und Desaminocasein, an Ovalbumin, Edestin sowie Gelatine ausgeführt. Die Ergebnisse sind mit den oben angeführten Schlußfolgerungen und Resultaten anderer Verfasser in guter Übereinstimmung. Beim Abbau der Gelatine fällt die Viscosität, weil die Teilchen immer kürzer werden (Abb. 2). Beim

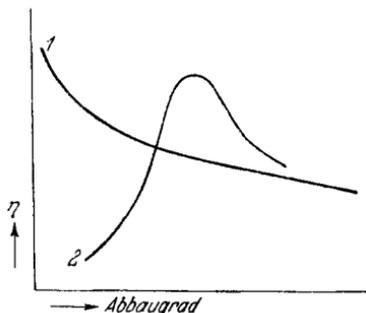


Abb. 1. Die Änderung der Viscosität bei dem Abbau von Linearproteinen (Kurve 1) und Sphäroproteinen (Kurve 2)



Abb. 2. Abbau eines Linearproteins

Abbau eines globularen Proteins ist aber am Anfang eine Zunahme der Viscosität zu beobachten, es wird ein Maximum erreicht, und weiter erfolgt ein Absinken der inneren Reibung. Wird Casein mit  $\text{HNO}_2$  bearbeitet, also desaminiert, so erfolgt dabei eine Denaturierung der relativ kompakten, globularen

<sup>17)</sup> Vgl. Wo. Pauli u. E. Valkó, Kolloidchemie der Eiweißkörper, 1933, S. 250 ff.

<sup>18)</sup> K. H. Meyer u. H. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren org. Verbindungen, 1930.

<sup>19)</sup> G. Ettisch u. G. V. Schulz, Biochem. Z. 239, 48 (1931). Vgl. auch G. Boehm u. R. Signer, Helv. chim. Acta 14, 1370 (1931).

Caseinteilchen, die Moleküle des Desaminocaseins bilden Faserbündel oder Netze (Übergang von *a* zu *b*, Abb. 3), die Lösungen sind hochviscos<sup>20)</sup>. Die spezifische Viscosität der Lösungen des Desaminocaseins ist 5—10-mal größer als die der Lösungen des Caseins. Bei längerem Stehen in basischer Lösung fällt die Viscosität des Desaminocaseins, weil ein Abbau der Ketten zustande kommt<sup>21)</sup>. Ein ähnliches Verhalten zeigten Ovalbumin und Edestin. Wird Ovalbumin oder Edestin durch NaOH ab-



Abb. 3. Abbau eines Sphäroproteins

gebaut, so erfolgt am Anfang eine Zunahme der Viscosität, es wird ein Maximum erreicht und weiter fällt die Zähigkeit wieder ab (Abb. 1 und 3). Durch NaOH erfolgt also am Anfang eine Auflockerung der relativ kompakten Proteinteilchen, wobei die Molekülknäuel mehr oder weniger vollständig aufgelockert und entrollt werden. Durch weitere Einwirkung der Lauge erfolgt hydrolytischer Abbau, wobei die Faser in kürzere Gebilde aufgespaltet werden<sup>21a)</sup>.

<sup>20)</sup> Br. Jirgensons u. Milda Strautmanis, Kollidný Schurnal (russ.) 7, 129 (1941).

<sup>21)</sup> Br. Jirgensons, J. prakt. Chem. [2] 159, 303 (1942). Auch die Bearbeitung des Caseins auf künstliche Wollfaser erfolgt durch basische Stoffe, wobei hochviscose Lösungen von „denaturiertem“ Casein gewonnen werden, wo faserige Teilchen vorliegen. Durch weitgehende Einwirkung basischer Stoffe erfolgt aber ein Abbau, wobei die Zähigkeit fällt.

<sup>21a)</sup> Das globulare Proteinteilchen wurde in Abb. 3 als Ellipsoid gezeichnet (a. a. O. Anm. 16a). Der Übergang *a* → *b* ist noch besser verständlich, wenn wir das globulare Proteinteilchen als einen zylindrischen Ballen eines aufgerollten Fasernetzes der Hauptvalenzketten uns vorstellen. Bei der Denaturierung erfolgt dann zuerst die Entrollung

### Versuchsteil

A. Casein und Desaminocasein. Verwendet wurden „Casein nach Hammarsten“ von der Firma E. Merck. Es wurden 0,5%-ige Lösungen des Caseins in 0,02 n-NaOH verwendet. Das Desaminocasein wurde in der folgenden Weise hergestellt. 5 g Casein (nach Hammarsten) wurden in 100 ccm 0,1 n-NaOH gelöst und gleich nach der Auflösung mit 60 ccm konz. Essigsäure versetzt. Dann wurden langsam unter ständigem Umschwenken 20 ccm einer 20%-igen Lösung von Natriumnitrit im Wasser zugesetzt. Die Desaminierung erfolgte bei Zimmertemperatur und dauerte 30 Minuten. Das Desaminocasein fällt aus als weißer Niederschlag, der mit der Zeit eine schwach gelblich-graue Farbe annimmt. Das Gemisch wurde noch 1 Stunde bei Zimmertemperatur und 30 Minuten bei 40–50° gehalten. Dann wurde das Desaminocasein abfiltriert, mit warmem Wasser bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers gewaschen, dann auf dem Filter noch mit Alkohol und Äther gespült. Eines von den Präparaten (Desaminocasein I) wurde im Vakuumexsiccator bei Zimmertemperatur, ein anderes, das fast ebenso, wie oben beschrieben, hergestellt wurde, wurde bei +80° 2 Stdn. getrocknet (Desaminocasein II). Parallel wurde ebenso auch Casein getrocknet und der N-Gehalt des Caseins und Desaminocaseins bestimmt. Aus 5 g Casein wurden 4,25 g Desaminocasein erhalten.

Die Analysenresultate sind in Tab. 1 zusammengestellt. Jede Zahl ist Mittelwert von 2–3 Bestimmungen. Die Bestimmungen nach Kjeldahl wurden nach der Vorschrift von Parnas<sup>2)</sup> ausgeführt.

Tabelle 1

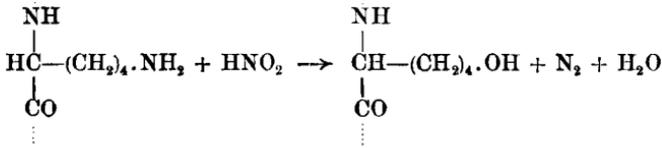
N nach Kjeldahl	N nach Dumas
Casein I . . . . . 13,92 %	Casein II . . . . . 16,07 %
Desaminocasein I 13,39	Desaminocasein IIa 15,32
Differenz 0,53 %	Differenz 0,75 %
Casein II . . . . . 14,89 %	Casein . . . . . 16,07 %
Desaminocasein II 13,79	Desaminocasein IIb 15,36
Differenz 0,60 %	Differenz 0,71 %

Die Stickstoffdifferenzen nach Kjeldahl betragen 0,53 und 0,60 %, also 0,565 %; nach Dumas aber 0,73 %. Es wurde schon früher von

des Zylinders zu einem Film, der dann weiter in einzelne Fasern zerfällt. [Vgl. die Literatur über Monofilme der Proteine, z. B. E. Gorter u. F. Grendel, *Trans. Faraday Soc.* 22, 477 (1926); M. G. Ter Horst, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 55, 33 (1936); J. Langmuir, V. J. Schaefer u. D. M. Wrinch, *Science (New York)* 85, 76 (1937); H. Neurath, *Science (New York)* 85, 289 (1937).]

<sup>2)</sup> J. K. Parnas, *Z. analyt. Chem.* 114, 261 (1938).

einigen Forschern<sup>23)</sup>, die das Desaminocasein untersucht hatten, festgestellt, daß eine weitgehende Hydrolyse bei der Desaminierung nicht stattfindet, sondern nur die freien Aminogruppen der Lysinradikale angegriffen werden, laut dem Schema:



Das bestätigen auch die Analysen des Verfassers. Da Casein 6% Lysin enthält und Lysin 19,17% N, so sollte Desaminocasein — wenn die Reaktion nach dem obigen Schema verläuft — um 0,57% N weniger haben als Casein. Diese Zahl stimmt genau mit der gefundenen Differenz auf Grund der N-Bestimmungen nach Kjeldahl. Nach dieser Methode wird aber bekanntlich nicht aller Stickstoff erfaßt. Die Bestimmungen nach Dumas ergaben höhere Werte und auch eine etwas höhere Differenz. Die nach der Methode von Dumas ermittelten Zahlen sind sicherer und man kann nur annehmen, daß der etwas höhere Stickstoffverlust durch Desaminierung der bei einem geringen hydrolytischen Abbau neugebildeten  $\text{NH}_2$ -Gruppen, und auch durch die Desaminierung der  $\text{NH}_2$ -Endgruppen der Polypeptidketten bedingt ist.

In 0,02 n-NaOH quillt Desaminocasein und geht allmählich in Lösung. Im Ultramikroskop zeigt Desaminocasein das Bild eines typischen lyophilen Kolloids mit sehr schwachem Tyndallkegel. In Tab. 2 ist nun die Viscosität der Lösungen des Caseins und Desaminocaseins verschiedener Konzentration (in 0,02 n-NaOH) zu ersehen.

Die Viscosität wurde mit Ostwaldschen Viscosimetern mit Wasserzahlen 86,5 Sek. und 91,3 Sek. bei 25,0° gemessen.

Tabelle 2

	Desaminocasein	Casein
1% Lösung	$\eta_{sp} = 2,755$	$\eta_{sp} = 0,405$
0,5 „	1,154	0,199
0,25 „	0,572	0,088
0,1 „	0,320	0,025

Schon diese Resultate zeigen (vgl. auch Abb. 4), daß Desaminocasein im Vergleich zu Casein eine sehr hohe Viscosität hat, was nur durch Umwandlung der globularen Caseinteilchen in faserige Gebilde verständlich sein kann.

<sup>23)</sup> M. S. Dunn u. H. B. Lewis, J. biol. Chem. 49, 343 (1921); H. Steudel u. R. Schumann, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 183, 168 (1929); W. M. Sandström, J. physiol. Chem. 34, 1071 (1930).

Bemerkenswert ist weiter die Abnahme der Viscosität des Desaminocaseins mit der Zeit (Tab. 3 und Abb. 5).

Tabelle 3

0,5% Desaminocasein in 0,02 n-NaOH bei +25,0°

$\eta_{sp}$	2 Tage nach der Auflösung	$\eta_{sp} = 2,40$
"	3 " " " "	" = 1,67
"	4 " " " "	" = 1,00
"	5 " " " "	" = 0,62
"	7 " " " "	" = 0,13

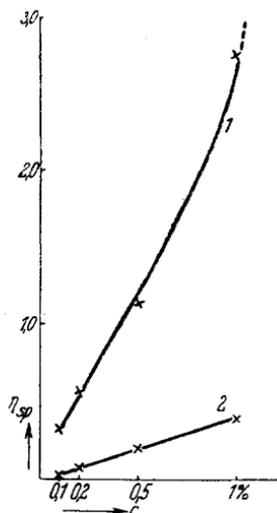


Abb. 4. Die Abhängigkeit der Viscosität von der Konzentration. 1 = Desaminocasein, 2 = Casein

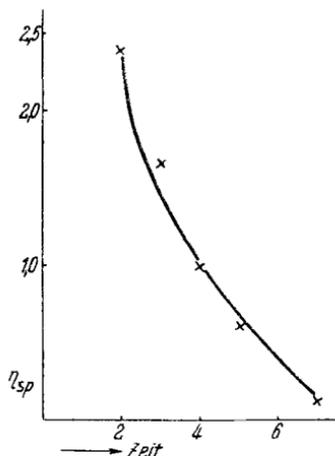


Abb. 5. Die Änderung der Viscosität des Desaminocaseins mit der Zeit

Diese Erniedrigung der Viscosität ist von dem Abbau der langen Faser zu verstehen. Casein hat ein „Molekulargewicht“ von etwa 100000. Für verschiedene alte Lösungen des Desaminocaseins fand Verfasser mit Hilfe der Fällungstitration ein Molekulargewicht von etwa 6000<sup>24)</sup>.

Interessant ist ferner der Zusammenhang zwischen Viscosität und Konzentration der zugesetzten Lauge. Schon Blasel und Matula<sup>25)</sup> fanden, daß die Viscosität des Des-

<sup>24)</sup> Br. Jirgensons, J. prakt. Chem. [2] 159, 303 (1942).

<sup>25)</sup> L. Blasel u. F. Matula, Biochem. Z. 58, 417 (1914).

aminoglutins ein Maximum der Zähigkeit bei 0,01 n-Lauge hat. Dasselbe wurde vom Verfasser bei Desaminocasein festgestellt (Tab. 4 und Abb. 6).

Tabelle 4  
 $\eta_{sp}$  als Funktion der  $[\text{OH}^-]$

NaOH Mol im Liter des Gemisches	0,5% Desaminocasein	0,5% Casein
0,0050	0,433	0,115
0,0075	0,817	0,136
0,0100	1,220	0,223
0,0125	1,040	0,218
0,0150	0,896	0,217
0,0500	0,410	

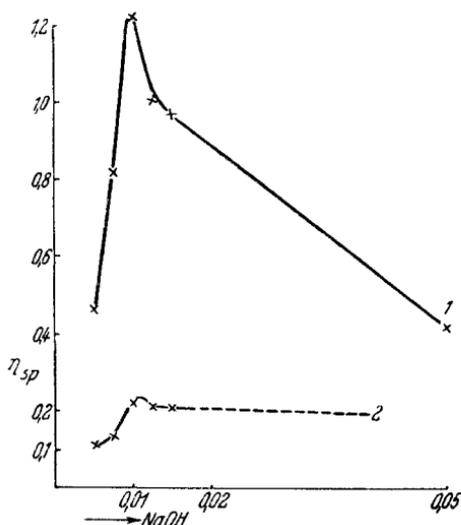


Abb. 6. Die Viscosität als Funktion der Konzentration der Lauge.  
1 = Desaminocasein, 2 = Casein

Bemerkenswert ist nun die Tatsache, daß auch die von Staudinger und Trommsdorff<sup>26)</sup> untersuchte Polyacrylsäure ein ähnliches Verhalten zeigte. Beiden Stoffen gemeinsam ist auch die Erniedrigung der Viscosität durch Salze. Eine Erklärung dieser Tatsachen wurde von H. Staudinger und Trommsdorff (a. a. O.) gegeben.

Die Umwandlung des Caseins in Desaminocasein ist eines der krassesten Beispiele, wo ein Sphäroprotein in ein Linearprotein beim Abbau übergeführt wird. Nicht immer erfolgt der Abbau derart, daß die Knäuel anfangs entrollt werden und nur dann in kleinere Stücke zerfallen. Oft verläuft der Abbau auch so, daß die globularen Proteinteilchen direkt in

<sup>26)</sup> H. Staudinger u. E. Trommsdorff, Liebigs Ann. Chem. 502, 201 (1933).

kleinere, mehr oder weniger kompakte Bruchstücke zerteilt werden. Wird z. B. Casein mit  $\text{HNO}_3$  behandelt, so entsteht ein Nitrocasein. Dieses Umwandlungsprodukt des Caseins gibt aber keine hochviscose Lösungen. Auch das Methylcasein, das z. B. durch Behandlung des Caseins mit Dimethylsulfat in stark basischer Lösung gewonnen wird, gibt nur niederviscose Lösungen. Durch Fällungstitration wurde gezeigt (vgl. a. a. O., Anm. <sup>24</sup>), daß auch in diesem Falle in Lösung sehr stark abgebaute Teilchen vorliegen. Wird Casein direkt mit  $\text{NaOH}$  in der Wärme abgebaut, so ist nur ein sehr flaches Maximum der Viscosität zu beobachten. Dagegen beim Abbau des Caseins durch Fermente (a. a. O., Anm. <sup>5</sup>) ist ein sehr ausgesprochenes Maximum zu sehen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß dieser nicht durch eine Zunahme der Ionisation oder Bildung schwerlöslicher Zwischenprodukte, sondern durch Umwandlung der globularen Caseinteilchen in fibrillare Gebilde zu erklären ist.

B. Edestin. Edestin aus Hanfsamen (von der Firma Hoffmann-La Roche) wurde in einer 8,0-molaren Harnstofflösung gelöst und durch Erwärmung abgebaut. Ferner wurde Edestin in 2 n-NaCl-Lösung durch geringe Konzentration des  $\text{NaOH}$  abgebaut und die Viscosität gemessen. 2% Edestin in 2 n-NaCl hat eine  $\eta_{sp} = 0,045$ . Wird Edestin mit 8,0-molarer Harnstofflösung übergossen, so quillt das Protein und geht in Lösung. Dabei erfolgt eine Denaturierung und Spaltung der Edestinteilchen<sup>27</sup>). Die  $\eta_{sp}$  des Edestins in Harnstoff ist aber viel höher als in NaCl-Lösung und beträgt nach den Messungen des Verfassers 0,665 (für eine 2%-ige Lösung). Wird nun die Lösung des Proteins in Harnstofflösung 12 Stunden gekocht, so erfolgt weiterer Abbau, wobei die Viscosität bis zu 0,102 fällt. Das Molekulargewicht dieses Abbauproduktes beträgt [nach Bestimmungen durch Fällungstitration, sowie durch kryoskopische Messungen<sup>28</sup>] 4000—6000.

Eine 2%-ige Lösung des Edestins in 2 n-NaCl wurde ferner durch Erwärmung mit 0,1 n-NaOH abgebaut und die Viscosität des Gemisches gemessen. Über den Abbaugrad

<sup>27</sup>) The Svedberg u. A. J. Stamm, J. Amer. chem. Soc. 51, 2170 (1929); N. F. Burk u. D. M. Greenberg, J. biol. Chem. 87, 197 (1930); Wo. Pauli u. L. Hofmann, Koll.-Beih. 42, 34 (1935).

<sup>28</sup>) Br. Jirgensons, J. prakt. Chem. (im Druck).

geben die Fällungstitrationsen einen Einblick<sup>28)</sup>. Zu 5,0 ccm einer Lösung des Edestins wurde Aceton bis zu beginnender Trübung zugesetzt. Je stärker ein Protein abgebaut ist, um so mehr Aceton braucht man für die Fällung. Diese Resultate sind in der Tab. 5 und Abb. 7 zu ersehen.

Tabelle 5  
Abbau des Edestins durch Erwärmung mit 0,1 n-NaOH

	$\eta_{sp}$ einer 2%-igen Lösung bei 25,0°	ccm Aceton
1. Anfang, ohne Erwärmung . . . .	0,028	5,02
2. Erwärmt 10 Minuten bei 60° . . .	0,084	5,08
3. „ 40 „ „ 60° . . .	0,093	5,10
4. „ 80 „ „ 60° . . .	0,119	5,10
5. „ 160 „ „ 60—75° .	0,112	5,36
6. „ 320 „ „ 60—75° .	0,080	5,50

Mit fortschreitender Denaturierung und Abbau zuerst wächst die Viscosität, erreicht ein Maximum und fällt dann wieder

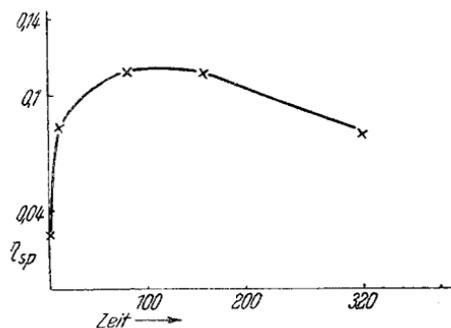


Abb. 7. Änderung der Viscosität des Edestins mit dem Abbau

ab. Da die Titrationswerte im Falle der Proben 1—4 kaum angestiegen sind (die Änderung 5,02 bis 5,10 liegt innerhalb der Fehlergrenzen), muß man schließen, daß bei Erwärmung 80 Minuten bei 60° nur eine Denaturierung stattfindet, wobei die Dissymmetrie der Teilchen wächst. Ein langsamer Abbau erfolgt nur bei längerer Erhitzung auf 60—75°.

C. Ovalbumin. Ähnliche Versuche wurden mit Ovalbumin ausgeführt. Elektrodialysiertes Ovalbumin wurde mit einer bestimmten Menge NaOH versetzt und in einem Wasserbade

bei bestimmter Temperatur erwärmt. Dabei erfolgt Denaturierung und Abbau, wobei auch hier die Viscosität wächst, erreicht ein Maximum und fällt dann ab. Die Resultate sind in der Tab. 6 und 7 und Abb. 8 zu ersehen.

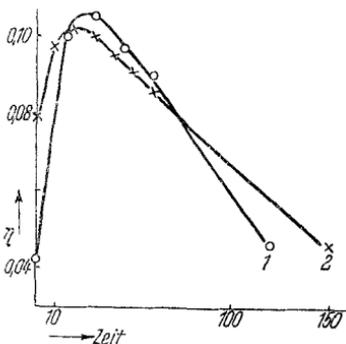
Tabelle 6  
0,5% Ovalbumin erwärmt mit 0,2 n-NaOH

	$\eta_{sp}$ bei 25,0°
1. Anfang, nicht erwärmt . . . . .	0,079
2. Erwärmt 10 Minuten auf 50—60° . . . . .	0,098
3. „ 20 „ „ „ 50—60° . . . . .	0,102
4. „ 30 „ „ „ 50—60° . . . . .	0,100
5. „ 40 „ „ „ 50—60° . . . . .	0,095
6. „ 50 „ „ „ 50—60° . . . . .	0,091
7. „ 60 „ „ „ 50—60° . . . . .	0,086
8. „ 150 „ „ „ 50—60° . . . . .	0,046

Tabelle 7  
0,5% Ovalbumin erwärmt mit 0,05 n-NaOH

	$\eta_{sp}$ bei 25,0°
1. Nicht erwärmt . . . . .	0,042
2. Erwärmt 15 Minuten bei 60—65° . . . . .	0,100
3. „ 30 „ „ „ 60—65° . . . . .	0,105
4. „ 45 „ „ „ 60—65° . . . . .	0,097
5. „ 60 „ „ „ 60—65° . . . . .	0,090
6. „ 120 „ „ „ 60—65° . . . . .	0,046

D. Gelatine. Es seien hier nur einige Versuche über die durch thermolytischen Abbau gewonnenen Abbauprodukte der Gelatine angeführt<sup>29)</sup>. Die durchschnittlichen Molekular- oder Teilchengewichte dieser Abbauprodukte wurden durch Fällungstitration bestimmt<sup>30)</sup>. Die Resultate sind in der Tab. 8 zusammengestellt.



<sup>29)</sup> Vgl. a. a. O., Anm. 1), 2), 3), sowie eine Arbeit des Verfassers in Biochem. Z. 310, 325 (1942).

<sup>30)</sup> Br. Jirgensons, J. prakt. Chem. [2] 160, 21 (1942).

Abb. 8. Änderung der Viscosität des Ovalbumins mit dem Abbau. 1-NaOH 0,05 n; 2-NaOH 0,2 n.

Tabelle 8

Abbau der Gelatine durch Thermolyse bei 100° in reinem Wasser

	$\eta_{sp}$ einer 0,5 %-ig. Lösg.	Molekular- gewicht
1. Gelatine nicht abgebaut . . . . .	0,177	90 000
2. Durch 8-stünd. Thermolyse abgebaut .	0,048	31 600
3. „ 6- „ „ „	0,044	12 800
4. „ 12- „ „ „	0,033	8 900
5. „ 24- „ „ „	0,021	2 500

**Zusammenfassung**

Die Denaturierung und Abbau mehrerer Proteine (Casein, Ovalbumin, Edestin und Gelatine) durch verschiedene Agenzien (NaOH, HNO<sub>2</sub>, Wärme) wurde viscosimetrisch verfolgt. Es wurde festgestellt, daß im Falle der Sphäroproteine bei Denaturierung und Abbau die Viscosität am Anfang wächst, ein Maximum erreicht und dann abfällt. Im Falle der Linearproteine dagegen ist keine Erhöhung, nur eine Erniedrigung der Viscosität beim Abbau zu beobachten. Ähnliche Beobachtungen anderer Verfasser wurden besprochen. Es wurde die Schlußfolgerung gezogen, daß die Viscosität hauptsächlich von der Teilchengestalt abhängt und mit dem Grad der Dissymmetrie wächst. Im Falle der Linearproteine (Gelatine) erfolgt beim Abbau eine Verkürzung der Ketten, im Falle der Sphäroproteine (Edestin, Ovalbumin, Casein) dagegen werden die Molekülknäuel oder Ballen beim Abbau meistens zuerst entrollt, was mit einem Anstieg der Dissymmetrie und der Viscosität verbunden ist; bei weiterem Abbau, wenn die Hauptvalenzketten hydrolytisch gespalten werden, fällt die Dissymmetrie und damit auch die Viscosität.

Dem Vorstand des Analytischen Laboratoriums Herrn Prof. Dr. M. Straumanis dankt der Verfasser für das große Entgegenkommen, das er ihm bei der Ausführung dieser Arbeit zeigte.