

Mitteilung aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Lettlands
in Riga. Vorstand Prof. Dr. M. Strautmanis

Umwandlung einiger Sphäroproteine in Linearproteine bei Desaminierung, III

Von **B. Jirgensons**

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 7. Dezember 1942)

In den früheren Arbeiten des Verfassers über Desaminoproteine wurde folgendes gefunden. Im Jahre 1941, in einer gemeinsam mit M. Strautmanis veröffentlichten Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, daß die Lösungen des Desaminocaseins sehr viscos sind. Dabei wurde die Schlußfolgerung gezogen, daß bei der Desaminierung die relativ kompakten korpuskularen Moleküle des Caseins in linearmakromolekulare Teilchen umgewandelt werden. Unlängst wurde das Thema nun wieder in Angriff genommen, wobei in der letzten Zeit zwei Mitteilungen über diese Fragen geschrieben worden sind. In der ersten wurde gezeigt, daß nicht nur Casein, sondern auch Ovalbumin und Edestin bei der Desaminierung in Linearproteine verwandelt werden²⁾. Es wurde die Schlußfolgerung gezogen, daß die freien Aminogruppen der Lysinradikale, die bei der Desaminierung durch Hydroxyle ersetzt worden sind, bei der Biegung und Zusammenlagerung der Peptidketten entscheidende Bedeutung haben. In der zweiten Mitteilung³⁾ wurde gezeigt, daß auch das Sphäroprotein Hämoglobin bei Desaminierung in Linearprotein verwandelt wird. Die Abhängigkeit der Viscosität von

¹⁾ B. Jirgensons u. Milda Strautmanis, Kolloidny Schurnal (russ.) **7**, 129 (1941); vgl. auch B. Jirgensons, J. prakt. Chem. [2] **160**, 120 (1942); Kolloid-Z. **99**, 89 (1942).

²⁾ B. Jirgensons, J. prakt. Chem. [2] **161**, 181 (1943).

³⁾ B. Jirgensons, J. prakt. Chem. (im Druck).

der Konzentration (c) wurde näher untersucht. In neutraler Lösung oder bei geringem Laugeüberschuß wurden im Gebiet von $c = 1-5$ g/Liter zwei Haupttypen der $\eta_{sp} = f(c)$ -Kurven festgestellt: 1. mit einem konkaven und 2. mit einem konvexen Verlauf gegen die Ordinate. Weiter wurde beobachtet, daß in fast neutralen Lösungen im Gebiet kleiner c von etwa 0,5—1,5 g/Liter, die Viscosität mit der Zeit nur wenig fällt, oder in manchen Fällen sogar ansteigt.

In der vorliegenden Arbeit wird über weitere Versuche, die mit Desaminocasein, Desaminoalbumin, sowie Desaminoedestin und Desaminohämoglobin ausgeführt worden sind, mitgeteilt. Da bei sehr geringem Laugeüberschuß die Viscosität so hoch ist, daß auch selbst bei 0,1—0,5%₀-igen Lösungen oft Strukturbildung festgestellt wurde, und die Gesetzmäßigkeiten unübersichtlich sind, wurde weiter mit einem Überschuß von NaOH gearbeitet. Das Hauptziel war nähere Präzisierung der Abhängigkeit $\eta_{sp} = f(c)$, besonders im Gebiete kleiner c . Es wurde gefunden, daß in dieser Hinsicht die Desaminoproteine den Polyacrylsäuren sehr ähnlich sind⁴⁾. Bei einem Überschuß von NaOH und bei $c = 0,1-10$ g/Liter erniedrigen sich die Viscositätszahlen $\left(Z_{\eta} = \frac{\eta_{sp}}{c} \right)$ mit der Konzentration. Es ist auch interessant, daß verdünnte Lösungen der gesamten untersuchten Desaminoproteine, bzw. deren Natriumsalze fast die gleiche Viscositätszahlen haben.

Ferner wurde die Abhängigkeit der Viscosität von dem Alter der Lösungen verschiedener Konzentration weiter untersucht. Es wurde festgestellt, daß in basischen Lösungen, wenn c klein ist, die Viscosität mit der Zeit sich nur wenig erniedrigt. Es wurde die Schlußfolgerung gezogen, daß ein Abbau, bzw. Spaltung der Ketten nur sehr langsam stattfindet. Das bestätigten auch die Versuche der Fällungstitration. Außer dem Abbau können in den Lösungen verschiedene kolloidchemische Vorgänge (Strukturierungen, Koagulation usw.) stattfinden, die als Folge die Änderung der Viscosität haben können.

⁴⁾ H. Staudinger u. E. Trommsdorff, Liebigs Ann. Chem. 502, 201 (1933); H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose, Verlag Springer 1932, S. 333; W. Kern, Z. physik. Chem. (A) 181, 249, 283 (1937).

Versuchsteil. Ergebnisse

In den Versuchen wurden zwei Desaminocaseine, ein Desaminoalbumin, Desaminoedestin und Desaminohämoglobin verwendet.

Herstellung des Desaminocaseins „207“: 5,0 g Casein (nach Hammarsten) wurden in 200 ccm 3 n-Essigsäure gelöst und nach vollständiger Auflösung mit 5 g Natriumnitrit bei + 15° C desaminiert. Das Nitrit wurde in 30 ccm Wasser gelöst und tropfenweise zugesetzt. Von jedem Tropfen der Nitritlösung entstanden Flocken und Gase (N₂). Das Gemisch wurde ständig gerührt, und darauf geachtet, daß die im Schaum aufgehobenen Teilchen wieder in die Flüssigkeit gelangten. Nach etwa 90 Minuten hört die Gasentwicklung auf, woraus man schließen kann, daß die Desaminierung beendet ist. Nun wurde das Gemisch noch 30 Minuten bei + 15° C stehen gelassen, dann abgenutscht, anfangs mit kaltem, dann mit warmem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion des Waschwassers gewaschen. Weiter wurde der gelbe Niederschlag auf der Nutsche noch mit Alkohol und Äther behandelt, und in Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 4,2 g.

Die zweite Probe des Desaminocasein („D.-L.“⁵⁾ wurde nach Dunn-Lewis⁵⁾ hergestellt. Die Herstellung ist in den Hauptzügen gleich den oben beschriebenen, nur wurde das Gemisch noch 20 Minuten bei 50° erwärmt. Dies Desaminocasein war gelbbraun gefärbt. (Es wurde Ende 1940 von Assistentin Frau M. Strautmanis hergestellt.) Die Viscosität der Lösungen beider Desaminocaseine in 0,05 n-NaOH war aber fast gleich.

Das Desaminoalbumin wurde aus einer dialysierten, mit Essigsäure versetzten Ovalbuminlösung durch Behandlung mit Natriumnitrit hergestellt. 150ccm 2%-iges dialysiertes Ovalbumin wurde mit 50ccm 3,3 n-Essigsäure vermischt und dazu eine Lösung von 5 g NaNO₂ im 20 ccm Wasser langsam, unter ständigem Rühren zugegossen. Nach einiger Zeit beginnt Gasentwicklung, wobei das Gemisch von dem neugebildeten Desaminoprotein leicht getrübt wird. Dann wurden noch 5 ccm Eisessig zugegossen, wobei die Gasentwicklung und Trübungsbildung sich verstärkte. Nach 2tägigem Stehen bei + 15° hatte das Desaminoalbumin in Form gelber Flocken sich abgesetzt. Die Substanz wurde abgenutscht, wie üblich gründlich gewaschen und getrocknet. Ausbeute etwa 50% von der angewandten Menge des Albumins.

Die Herstellung des Desaminoedestins wurde in der ersten Mitteilung dieser Reihe [a. a. O.³⁾] beschrieben. Auch die Herstellung des Desaminohämoglobins wurde schon früher beschrieben [a. a. O.³⁾]. In diesen Versuchen wurde das dort beschriebene Desaminohämoglobin II verwendet.

⁵⁾ M. S. Dunn u. H. B. Lewis, Journ. biol. Chem. 49, 327 (1921); H. Steudel u. R. Schumann, Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. 183, 168 (1929); F. H. Wiley u. H. B. Lewis, J. biol. Chem. 86, 511 (1930).

Die Desaminoproteine, sowie die entsprechenden Proteine wurden unter gleichen Bedingungen bei 85—95° getrocknet und der N-Gehalt in den Substanzen nach Dumas (mikro) bestimmt. Die Resultate sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1
N-Gehalt der Desaminoproteine

	Protein	Desaminoprotein	Differenz
Casein	15,69 % N 16,07	15,18 % („207“) 15,75 (D.-L.)	0,51 % N 0,32
Albumin	14,85	13,94	0,91
Edestin	17,71	17,40	0,31
Hämoglobin . . .	14,50	14,12	0,38

Die Viscositätsmengen werden ebenso wie früher mit den Wi. Ostwaldschen Viscosimeter bei + 25° C ($\pm 0,05^\circ$) ausgeführt. Die Desaminoproteine wurden in NaOH bestimmter Konzentration gebracht und das Gemisch unter ofttem Umrühren und Zerquetschen der aufgequollenen Teilchen bis zur vollständigen Auflösung gehalten. Die Lösung wurde dann filtriert und die Konzentration (c) durch Eindampfung und Trocknung bestimmt. Die verdünnten Lösungen wurden aus den konzentrierteren, durch fortschreitende Verdünnung mit dest. Wasser hergestellt. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen und Abbildungen dargestellt. Überall wurde die spezifische Viscosität $\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$ berechnet und angegeben. Die Konzentration wird in Gramm pro Liter angegeben.

Die Erniedrigung der Viscositätszahlen mit wachsender c , wenn das Desaminoalbumin in 0,05 n-NaOH gelöst wird, ist aus der Tab. 2 zu ersehen.

Tabelle 2
Desaminoalbumin. 0,5 Substanz gelöst in 50 ccm 0,05 n-NaOH

	c g/Liter	η_{sp}	η_{sp}/c
Messungen 2 Tage nach der Auflösung	10,0	0,271	0,0271
	5,0	0,175	0,0350
	2,5	0,102	0,0408
	1,25	0,068	0,0545
	0,625	0,050	0,0800
	0,312	0,029	0,0936

Die in Tab. 2 angeführten Lösungen haben eine stark basische Reaktion und die konzentrierteren sind dunkelrot gefärbt.

Weiter sind die Resultate die mit den Desaminocaseinen erhalten worden sind, angeführt. Zuerst, in Tab. 3, sowie in Abb. 1, 2 und 4, sind die Ergebnisse von den Versuchen mit dem Desaminocasein „207“ dargestellt.

Tabelle 3

Viscositätsmessungen an Desaminocasein „207“ nach verschiedenen Zeiten
 Grundlösung: 0,5 g Substanz in 50 ccm 0,05 n-NaOH

c g/Liter	Messungen nach:									
	9 Stdn.		30 Stdn.		40 Stdn.		55 Stdn.		80 Stdn.	
	η_{sp}	η_{sp}/c	η_{sp}	η_{sp}/c	η_{sp}	η_{sp}/c	η_{sp}	η_{sp}/c	η_{sp}	η_{sp}/c
10,0	0,958	0,096	0,670	0,067	0,603	0,060	0,520	0,052	0,469	0,047
5,0	0,570	0,114	0,390	0,078	0,368	0,074	0,312	0,062	0,271	0,054
2,5	0,328	0,131	0,237	0,095	0,211	0,084	0,188	0,075	0,155	0,062
1,25	0,190	0,152	0,135	0,108	0,123	0,098	0,102	0,080	0,091	0,073
0,625	0,099	0,161	0,083	0,133	0,072	0,116	0,064	0,103	0,052	0,084
0,312	0,055	0,176	0,047	0,150	0,042	0,135	0,033	0,107	0,030	0,097

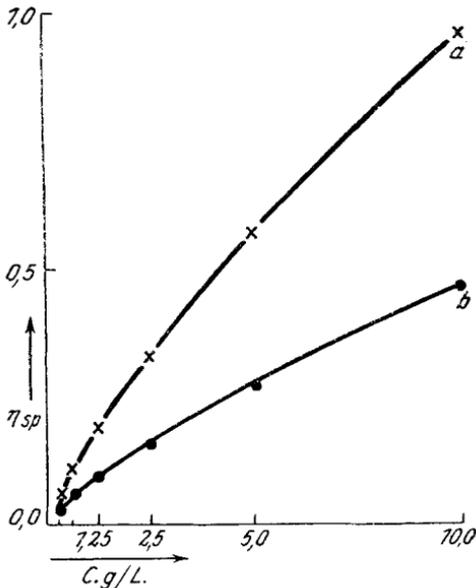


Abb. 1. Desaminocasein. Grundlösung 0,5 g Substanz in 50 ccm 0,05 n-NaOH. Die Abhängigkeit der Viscosität von der Konzentration. Messungen 9 Stunden (Kurve a) und 80 Stunden (Kurve b) nach Herstellung der Grundlösung (Tab. 3)

Es wurde festgestellt, daß eine weitgehende Übereinstimmung zwischen dem Desaminocasein und Desaminoalbumin besteht, falls die Substanzen in überschüssiger Lauge gelöst sind. Auch die Grundlösung des Desaminocaseins von 0,5 g Substanz in

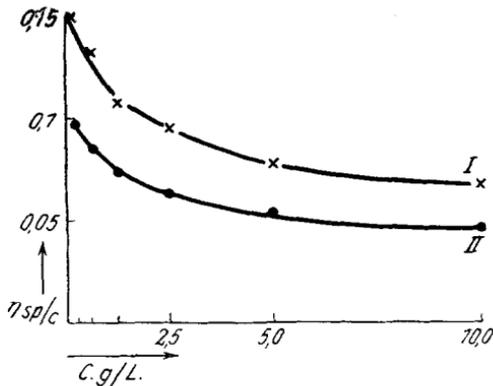


Abb. 2. Die Abhängigkeit der η_{sp}/c von der c . Desaminocasein (Tab. 3). Messungen 30 Stunden (Kurve I) und 80 Stunden (Kurve II) nach der Auflösung

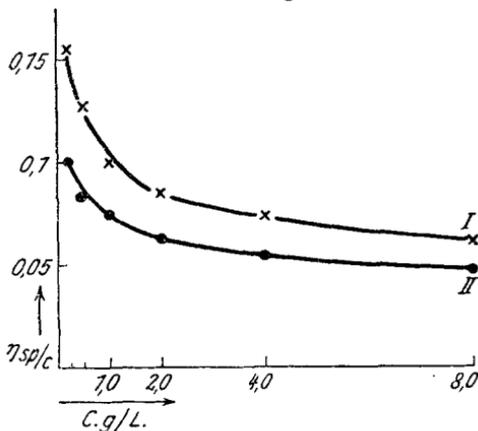


Abb. 3. Die Abhängigkeit $\eta_{sp}/c = f(c)$. Desaminocasein „D-L“. Messungen 18 Stunden (Kurve I) und 112 Stunden (Kurve II) nach der Auflösung (Tab. 4)

50 ccm 0,05 n-NaOH reagiert stark basisch. Die Viscositätszahlen erniedrigen sich mit der Konzentration. Es ist auch bemerkenswert, daß ein vor mehreren Jahren nach Dunn-Lewis [a. a. O. 5)] hergestellte Desaminocasein („D-L“) das-

selbe Verhalten zeigte. Die Viscosität in überschüssiger Lauge war fast gleich groß und die Viscositätszahlen erniedrigen sich mit der Konzentration nach der gleichen Gesetzmäßigkeit. Die Befunde sind in der Tab. 4 und Abb. 3 dargestellt.

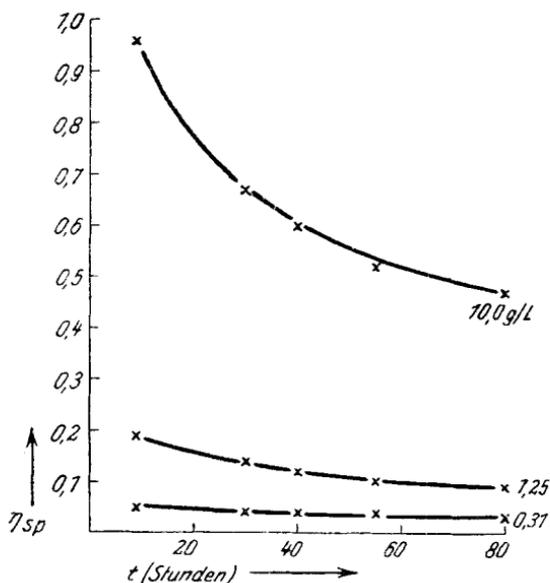


Abb. 4. Die Abhängigkeit der Viscosität von der Zeit. Desaminocasein (Tab. 3) bei $c = 10,0, 1,25$ und $0,312$ g/Liter

Tabelle 4

Viscositätsmessungen an Desaminocasein „D-L“ nach verschiedenen Zeiten.

Grundlösung: 0,5 g Substanz in 50 ccm 0,05-n-NaOH

c g/Liter	Messungen nach:							
	18 Stdn.		40 Stdn.		62 Stdn.		112 Stdn.	
	η_{sp}	η_{sp}/c	η_{sp}	η_{sp}/c	η_{sp}	η_{sp}/c	η_{sp}	η_{sp}/c
8,0	0,492	0,061	0,481	0,060	0,388	0,048	0,326	0,041
4,0	0,295	0,074	0,280	0,070	0,223	0,055	0,200	0,050
2,0	0,170	0,085	0,162	0,081	0,127	0,063	0,122	0,061
1,0	0,100	0,100	0,098	0,098	0,075	0,075	0,062	0,062
0,5	0,064	0,128	0,054	0,108	0,042	0,084	0,038	0,076
0,25	0,039	0,156	0,037	0,148	0,025	0,100	0,025	0,100

Es ist merkwürdig, daß nicht nur Desaminoalbumin und Desaminocasein, sondern auch Desaminohämoglobin und Desaminoedestin, wenn diese in überschüssigem NaOH gelöst sind, im Gebiet kleiner Konzentration von 0,2—2,0 g/Liter fast die gleichen Viscositätszahlen haben. Die Ergebnisse mit den zwei letztgenannten Desaminoproteinen sind in den Tab. 5 und 6 zusammengestellt. Die verdünnteren Lösungen wurden wie üblich aus den konzentrierteren durch fortschreitende Verdünnung mit Wasser hergestellt.

Tabelle 5

Desaminohämoglobin. Grundlösung: 0,5 g Subst. in 50 ccm 0,05 n-NaOH

	c in g/Liter	η_{sp}	η_{sp}/c
Messungen 50 Stunden nach Auflösung	10,0	0,240	0,024
	5,0	0,135	0,027
	2,5	0,086	0,034
	1,25	0,056	0,045
	0,625	0,036	0,057
	0,312	0,020	0,064

Tabelle 6

Desaminoedestin. Grundlösung: 0,5 g Subst. in 50 ccm 0,05 n-NaOH

	c in g/Liter	η_{sp}	η_{sp}/c
Messungen 52 Stunden nach Auflösung	8,8	0,220	0,025
	4,4	0,142	0,032
	2,2	0,092	0,042
	1,1	0,068	0,062
	0,55	0,036	0,065
	0,275	0,030	0,109

Bei dem Vergleich der Tab. 2, 3, 4, 5 und 6 ist zu sehen, daß im Gebiet von $c = 0,1$ —2 g/Liter alle untersuchten Desaminoproteine fast die gleichen Viscositätszahlen von 0,04—0,1 haben. Diese Werte bleiben auch in einer größeren Zeitperiode konstant, und nur bei sehr alten Lösungen, wo die Zersetzung durch Einwirkung von Mikroben nicht ausgeschlossen ist, ist wieder weitere Erniedrigung der Viscosität zu beobachten. Allen untersuchten Desaminoproteinen gemeinsam ist auch die Erniedrigung der Viscositätszahlen mit der Konzentration, die im Gebiet von $c = 0,2$ bis 10,0 g/Liter festgestellt wurde.

Um den vermuteten Abbau in Lösungen der Desaminoproteine mit der Zeit zu verfolgen, wurden die Lösungen mit Aceton titriert. 2,0 ccm der Lösung wurden mit Aceton bis zur beginnenden Trübung titriert, und die Werte der Fällbarkeit (γ^*) nach der bekannten Beziehung $\gamma^* = \frac{v}{v_0 + v}$ berechnet ($v =$ für die Fällung verbrauchte Volumen des Acetons, $v_0 = 2,0$ ccm). Bekanntlich besteht im Falle polymerhomologer Reihen eine lineare Beziehung zwischen γ^* und der Molekülgröße: mit steigendem Abbau bzw. mit Erniedrigung der Molekülgröße sollen die γ^* -Werte sich erhöhen⁶⁾. Einige Ergebnisse solcher Fällungstitrationsen sind in Tab. 7 angeführt.

Tabelle 7
Fällungstitrationsen einiger Lösungen der Desaminoproteine

	Titriert gleich nach Herstellung der Lösungen			Nach 1—2 Tagen	
	c ‰	γ^*	η_{sp}	γ^*	η_{sp}
Desaminoalbumin	1,0	0,765	1,262	0,718	0,622
0,5 g in 50 ccm	0,5	0,797	0,720	7,792	0,408
0,02 n-NaOH	0,25	0,818	0,450	0,830	0,270
Desaminocasein	0,8	0,718	2,90	0,765	1,27
0,5 g in 50 ccm	0,4	0,770	1,43	0,792	0,752
0,03 n-NaOH	0,2	0,785	0,722	0,800	0,444
Desaminocasein	1,0	0,746	0,958	0,745	0,469
0,5 g in 50 ccm	0,5	0,787	0,570	0,785	0,271
0,05 n-NaOH	0,25	0,792	0,328	0,815	0,155

Im Falle großer c scheinen also die Verhältnisse sehr kompliziert zu sein. Die γ^* -Werte können sich mit der Zeit nicht nur erhöhen, sondern auch erniedrigen. Vergleicht man aber die fett gedruckten Zahlen, die von den Titrationsen verdünnter Lösungen gewonnen worden sind, so ist eine Zunahme der γ^* -Werte mit der Zeit klar ersichtlich. Titriert man noch verdünntere Lösungen, so sind die Unterschiede noch größer. Leider sind dann aber die Trübungspunkte so unscharf, daß die gefundenen Werte nur einen qualitativen Wert haben.

⁶⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **179**, 312 (1937); G. V. Schulz u. B. Jirgensons, Z. physik. Chem. (B) **46**, 105 (1940); E. Husemann, J. prakt. Chem. [2] **158**, 163 (1941); B. Jirgensons, J. prakt. Chem. [2] **161**, 30 (1942).

Besprechung der Ergebnisse

Bemerkenswert in dieser Arbeit sind drei Befunde:

1. Die Tatsache, daß beim Überschuß von NaOH im Gebiet niedriger Konzentration der Desaminoproteine die Viscositätszahlen (η_{sp}/c) mit wachsender Konzentration sich vermindern. In dieser Hinsicht verhalten sich die Desaminoproteine gleich den Polyacrylsäuren bzw. deren Salzen. Ebenso wie bei den Polyacrylsäuren [a. a. O.⁴⁾] erfolgt die Erniedrigung der Viscositätszahlen in einem breiten Konzentrationsintervall, und bei sehr hoher Konzentration von etwa 80 g im Liter ist wieder eine Zunahme der η_{sp}/c -Werte zu beob-

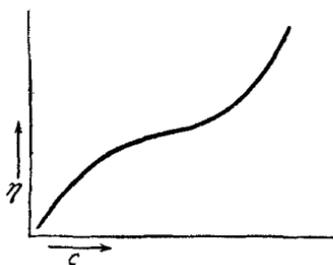


Abb. 5

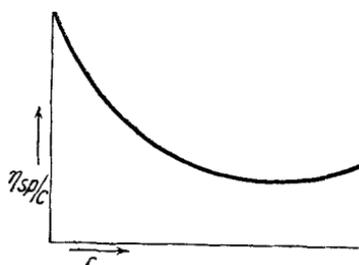


Abb. 6

Abb. 5. Allgemeine Form der Kurve $\eta = f(c)$ für Desaminoproteine
Abb. 6. Allgemeine Form der Kurve $Z_{\eta} = \eta_{sp}/c = f(c)$ für die gesamten Desaminoproteine (c -Intervall 0,01–100 g/Liter)

achten⁷⁾. In einem breiten Konzentrationsintervall von 0,1 bis 80 g im Liter haben also die $\eta_{sp} = f(c)$ -Kurven die in Abb. 5 gezeichnete allgemeine Form und die $\eta_{sp}/c = f(c)$ -Kurven sind denen der Polyacrylsäuren sehr ähnlich⁸⁾ (Abb. 6).

2. Im Gebiet kleiner Konzentration von 0,1–2 g/Liter und bei einem Überschuß von NaOH haben alle untersuchten Desaminoproteine fast die gleiche Viscositätszahl. Auch die Abhängigkeit der Viscosität von der Konzentration sowie von der Zeit ist bei allen Desaminoproteinen die gleiche. (Mehrere

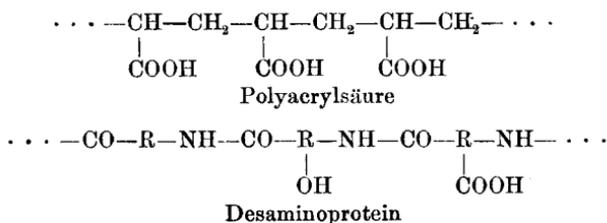
⁷⁾ Diese Versuche mit sehr hohem c sind in dem Versuchsteil nicht angeführt.

⁸⁾ Vgl. H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, 2. Aufl. S. 104 (1941), sowie W. Philippoff, Viscosität der Kolloide, 1942, besonders 8. und 12. Kapitel.

Versuchsreihen, die das bestätigen, sind wegen des Raum- mangels nicht angeführt.)

3. Bei einem Überschuß von OH' vermindert sich die Viscosität mit der Zeit. Im Gebiet niedriger Konzentration (*c*) sind die Änderungen aber in der Zeitperiode von einigen Tagen sehr gering. Mit Hilfe der Fällungstitration wurde bewiesen, daß auch beim OH'-Überschuß keiner oder nur ein geringer Abbau stattfindet.

Außerdem wurde in dieser sowie schon in den früheren Arbeiten [a. a. O. ^{1, 2, 3}] gefunden, daß die Viscosität der Desaminoproteine 10—100-mal höher ist als die Viscosität der unveränderten Proteine. Es wurde schon früher die Schluß- folgerung gezogen, daß die Sphäroproteine bei der Desami- nierung in Linearproteine verwandelt werden. Der Befund (1) ist als eine neue Bestätigung dieser Schlußfolgerung anzusehen. Beide Stoffgruppen, die Polyacrylsäuren und die Desamino- proteine bzw. deren Salze, sind linearmakromolekulare Poly- säuren folgender Struktur:



Die Tatsache, daß alle untersuchten Desaminoproteine (bei einem Überschuß von OH' und kleiner *c*) fast gleiche Viscositätszahlen haben, kann man in der folgenden Weise zu erklären versuchen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei der Desaminierung, und weiter bei der Auflösung im Natrium- hydroxyd die Moleküle der Sphäroproteine bis zur bestimmten Stufe desaggregiert werden. Falls nur eine Entrollung und keine Spaltung der Ketten erfolgte, dann sollte die Viscosität z. B. von Desaminoalbumin viel kleiner sein als die Viscosität des Desaminoedestins, denn Albumin hat ein Molekular- gewicht (*M*) von 40000, Edestin dagegen 300000. Die grund- legende Untersuchung von The Svedberg und seiner Schule⁹⁾

⁹⁾ The Svedberg u. K. O. Pedersen, Die Ultrazentrifuge, 1940.

fürten zu der Erkenntnis, daß die M der Proteine Vielfache von etwa 17600 sind. Außerdem wurde von dem soeben genannten Forscher mit Hilfe der Ultrazentrifuge gezeigt, daß die Proteinmoleküle verhältnismäßig leicht in kleinere Bruchstücke von $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{8}$ des ursprünglichen Gewichtes zerfallen können. Es ist nun möglich, daß bei der Desaminierung sowie bei der Auflösung im NaOH eine Spaltung z. B. bis zum $M = 17600$ sich vollzogen hat und Desaminoalbumin, Desaminoedestin u. a. fast die gleiche Kettenlänge haben¹⁰⁾. Bekanntlich hat auch die Ladung und die Hydratation einen Einfluß auf die Viscosität. Die Ladung wird durch die Dissoziation der Carboxyle bestimmt. Die Desaminoproteine haben aber nicht den gleichen Gehalt von Aminodicarbonsäuren, so daß auch die Anzahl der freien Carboxylgruppen verschieden sein muß¹¹⁾.

Auch der Befund (3.) steht mit den oben angeführten Schlußfolgerungen in guter Übereinstimmung. Bei der Auflösung der Desaminoproteine in der Lauge erfolgt eine Aufladung und Hydratation der Teilchen. Sie quellen und gehen langsam in Lösung. In dieser, besonders z. B. im Gebiet von $c = 5-20$ g im Liter sind die Moleküle noch nicht frei beweglich. Durch fortschreitende Einwirkung der Lauge werden die sich teilweise zusammenhängenden Molekülaggregate mit der Zeit vollständig aufgelöst und gegenseitig befreit. Die innere Strukturierung wird somit nach einer gewissen Zeitperiode aufgehoben. So ist auch die Erniedrigung der Viscosität mit der Zeit verständlich. Im Falle sehr verdünnter Lösungen ($c = 0,1$ bis 1 g im Liter) sind die Moleküle schon bald nach der Auflösung und Verdünnung frei beweglich, und da fast keine Änderungen der Kettenlänge und Ladung eintreten, bleibt die Viscosität fast konstant.

Zusammenfassung

Die Abhängigkeit der Viscosität von Lösungen des Desaminocaseins, Desaminoalbumins, Desaminohämoglobins und

¹⁰⁾ Allerdings ist die Schlußfolgerung, daß die Moleküle der Desaminoproteine aus einzelnen Peptidketten bestehen, noch nicht streng bewiesen. Es besteht auch die Möglichkeit, daß die in Lösungen befindlichen Teilchen Kettenbündel sind.

¹¹⁾ Diese Frage wird in einer besonderen Arbeit näher erörtert.

Desaminoedestins von der Konzentration und von der Zeit wurde untersucht. Es wurde festgestellt, daß im Gebiet niedriger Konzentration und beim Überschuß von Natriumhydroxyd die Viscositätszahlen η_{sp}/c mit wachsender Konzentration sich vermindern. In dieser Hinsicht sind die Desaminoproteine gleich den Polyacrylsäuren.

Im Gebiet kleiner Konzentration und beim Überschuß von Lauge haben alle untersuchten Desaminoproteine fast die gleichen Viscositätszahlen. Auch die Abhängigkeit der Viscosität von der Konzentration sowie von der Zeit ist in allen Fällen sehr ähnlich.

Bei einem Überschuß von OH' vermindert sich die Viscosität mit der Zeit. Im Gebiet niedriger Konzentration sind die Änderungen aber in der Zeitperiode von einigen Tagen sehr gering. Mit Hilfe der Fällungstitration wurde bewiesen, daß in dieser Zeitperiode die Ketten fast gar nicht, oder nur wenig abgebaut werden.

Durch diese Ergebnisse wird die früher ausgeführte Schlußfolgerung über Umwandlung der Sphäropoteine in Linearproteine bei Desaminierung bestätigt und präzisiert.

Dem Vorstand des Analytischen Laboratoriums Herrn Prof. Dr. M. Straumanis danke ich für das große Entgegenkommen, das er mir während der Ausführung dieser Arbeit zeigte.