

Reversible Absorptionseffekte bei hitzegeschrumpftem Sehnenkollagen.

(Kurze Mitteilung.)

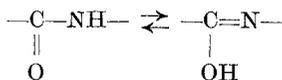
Von

E. Schauenstein und D. Stanke.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der
Universität Graz.

(Eingelangt am 28. Okt. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Nov. 1949.)

In weiteren Untersuchungen über das Kollagen der menschlichen Achillessehne¹ zeigte sich eine mit steigendem pH-Wert gesetzmäßig zunehmende und richtungsabhängige Absorption im Wellenlängenbereich von $\nu' = 3750$ bis 4100 mm^{-1} , ein Effekt, der im wesentlichen auf die Enolisierung eines chromophoren Bindungssystems zurückzuführen ist. In diesem Fall läßt sich die Absorption mit dem Auftreten einer C=N-Bindung erklären, wie sie bei Enolisierung einer einfachen Peptidbindung resultiert^{2, 3}.



Behandelt man mit dem Mikrotom geschnittene Kollagenfolien von der ursprünglichen Länge L_0 etwa 10 Sekunden lang mit heißem Wasser⁴ (> 70 bis 72°C), so verkürzen sie sich stark in Richtung der Faserachse (auf L_1) und dehnen sich beim Abkühlen wieder um ein Weniges aus (auf L_2). Bei abermaligem Erhitzen ziehen sich die Filme wieder auf L_1 zusammen, um sich beim Abkühlen auf L_2 zu strecken, was sich beliebig oft (bis zu zehnmal und mehr) wiederholen läßt.

Tabelle 1.

	I. Präparat	II. Präparat	III. Präparat	IV. Präparat
L_0 mm	19,0	10,8	20,0	13,5
L_1 mm	5,9	3,0	6,1	4,1
L_2 mm	8,9	5,0	9,5	6,1
L_0/L_2	2,14	2,16	2,10	2,22

Parallel mit der Längenabnahme nimmt die Breite der Filme um einen der Schrumpfung entsprechenden Betrag zu. Die Schnitte zeigen ferner

¹ J. O. Fixl, O. Kratky und E. Schauenstein, Mh. Chem. **80**, 439 (1949).

² E. Schauenstein, J. O. Fixl und O. Kratky, Mh. Chem. **80**, 143 (1949).

³ K. Wirtz, Z. Naturforsch. **2 b**, 94 (1947); **3 b**, 131 (1948).

⁴ K. H. Meyer, Die hochpolymeren Verbindungen, Bd. II. Leipzig: Akad. Verlagsges. Becker & Erler, K.-G. 1940.

ein stärkeres Dickenquellungsvermögen als natives Kollagen; der Film geht jedoch — soweit orientierende Versuche bisher zeigten — beim Trocknen wieder auf jene Dicke zurück, die der Trockendicke des nativen Schnittes entspricht⁵.

Bezieht man die um die *Tyndall*-Intensität korrigierte UV.-Absorption dermaßen behandelte Filme auf die Schichtdickeneinheit (Extinktionsmodul), so zeigt sich, daß parallel mit der Schrumpfung eine Abnahme der Absorption im Gebiete zwischen $\nu' = 3750$ bis 4100 mm^{-1} auftritt. Die Absorptionskurve des hitzegeschumpften Kollagens entspricht etwa der eines nativen, jedoch bei $\text{pH} = 1$ gequollenen Filmes. Die Absorption des C=N-Chromophors ist nahezu vollständig zurückgedrängt.

Dehnt man nun den geschumpften Schnitt in Eiswasser^{4, 6} vorsichtig wieder auf die ursprüngliche Länge, so erhält man ein Absorptionsspektrum, das dem eines wassergequollenen normalen Filmes weitgehend wieder entspricht (Ausgangsstadium).

Von der Annahme ausgehend, daß im nativen, in 0,2%iger HCl gequollenen Kollagenschnitt praktisch 0% der Peptidbindungen in der Enolform vorliegen, in Natronlauge rund 100%, so folgt für das in Wasser gequollene Stadium ein Prozentgehalt von 19% enolisierter Peptidgruppen. Für das nach elastischer Dehnung in der Kälte erreichte Stadium erhält man einen Wert von 14%. Man ersieht daraus, daß bei vorsichtiger Hitzeschrumpfung von Sehnenkollagen ohne Zweifel ein reversibler Vorgang abläuft, der im Sinne unserer Betrachtungsweise als eine reversible Verminderung von C=N-Gruppen gedeutet wird. Die Reversibilität von Hitzeschrumpfung und nachfolgender Dehnung ist auf röntgenographischem Wege bereits festgestellt worden⁷. Untersuchungen über die Reißfestigkeit⁴ zeigen ein ähnliches Absinken mit der Schrumpfung, bzw. ein Wiederansteigen dieser Eigenschaft bei der anschließenden Dehnung. Die nachstehende Tabelle 2 zeigt eine Gegenüberstellung der verschiedenen Eigenschaften von Sehnenkollagen bei Schrumpfung und Dehnung.

Tabelle 2.

	Länge mm	Reißfestigkeiten bei $5 \text{ mm}^2 \square$ kg/mm^2	Absorptions- Modul bei $\nu' = 4000 \text{ mm}^{-1}$	% C=N- Absorption
Sehne nativ.....	13,5	11,0	363	19
„ geschumpft ...	6,0	3,0	195	0
„ gedehnt	12,6	10,6	302	14

⁵ W. Graßmann, Kolloid-Z. 77, 205 (1936).

⁶ E. Cherbuliez, J. Jeannerat und K. H. Meyer, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 255, 241 (1938).

⁷ K. H. Meyer, Biochem. Z. 214, 253 (1924).

Der beobachtete spektrale Effekt soll vorläufig dahingehend gedeutet werden, daß bei der Hitzeschrumpfung des Sehnenkollagens zwischenmolekulare Wasserstoffbrücken zwischen C=O- bzw. N—H-Gruppen der Peptidbindungen unter gleichzeitiger Faltung der Ketten gelöst werden. Bei vorsichtigem Dehnen in der Kälte ist es aber möglich, die wiedergestreckten Ketten in eine solche Lage zu bringen, daß die erwähnten Wasserstoffbrücken einschnappen können, wodurch das ursprüngliche Kettengerüst wieder hergestellt wird.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt und an anderer Stelle ausführlich publiziert werden.

Wir danken Herrn Doz. Dr. *Ratzenhofer* (Pathol. Inst. der Universität Graz) für die liebenswürdige Beistellung der Präparate.

Über die Viskosität als Kriterium für ideale und beschränkt-ideale Mischungen.

(Kurze Mitteilung.)

Von

L. Ebert und H. Tschamler.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 14. Nov. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Nov. 1949.)

Die dynamische Viskosität *keines einzigen* zu den beiden Systemklassen gehörigen Systems erfüllt bei einer *bestimmten* Temperatur die einfache Mischungsregel ($x = \text{Molenbruch}$):

$$\eta_M = x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2. \quad (1)$$

Die meist unteradditiven Abweichungen sind in beiden Systemklassen von etwa gleicher Größe¹, so daß isotherme Werte von η_M hiernach kein Kriterium für ideales bzw. nichtideales Verhalten abgeben.

Nach *A. H. Nissan* und Mitarbeitern² hat sich für Überlegungen über den Zusammenhang der Viskosität von flüssigen Reinstoffen mit ihrer Konstitution die Verwendung der *reduzierten* Temperatur T/T_s ($T = \text{Versuchstemp.}$, $T_s = \text{Siedetemp. in } ^\circ\text{K}$) bewährt. Wir haben die Mischungsregel (1) auf Vertreter beider Systemklassen *bei gleichen reduzierten Temperaturen* der einzelnen Mischungen, deren T_s bekannt sind, angewandt. In den Tabellen ist die Temperatur in $^\circ\text{C}$, die Viskosität in cP angegeben.

¹ *L. Ebert* und *H. Tschamler*, Mh. Chem. **80**, 475 (1949); Tabellen 1 und 2, letzte Spalte.

² *A. H. Nissan*, *L. V. W. Clark* und *A. W. Nash*, J. Inst. Petrol. **26**, 155 (1940).