

παρουσιάζει τοῦτο, ὅταν εὐρίσκεται ἐν στάσει, εἶναι φαινόμενον ὀφειλόμενον ἀποκλειστικῶς εἰς τὴν περιστροφικὴν κίνησιν τοῦ ἠλεκτρομαγνητικοῦ δεσμικοῦ πεδίου καὶ ὅτι συνεπῶς δὲν παρίσταται ἀνάγκη νὰ ὑποθέσωμεν ὅτι τὸ ἠλεκτρόνιον κέκτηται εἰδικὸν πρὸς τοῦτο ἠλεκτρικὸν φορτίον. Ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει ἡ σταθερὰ  $e$  ἢ εἰσαγομένη εἰς τὰς ἐξισώσεις τῆς προκειμένης μελέτης διὰ τοῦ τύπου τοῦ δίδοντος τὴν μαγνητικὴν ροπὴν τοῦ ἠλεκτρονίου εἶναι ποσότης παράγωγος καὶ δὴ συνάρτησις τῶν χαρακτηριστικῶν στοιχείων τῆς ἠλεκτρομαγνητικῆς δέσμης.

Ἡ θεωρία δὲ αὕτη παρέχει ἀπλουστάτην ἀπόδειξιν τοῦ ὅτι τὰ φωτόνια δὲν κέκτηνται ἠλεκτρικὸν φορτίον, διὰ τὸν λόγον ὅτι ταῦτα δὲν ἔχουσι κινητικὴν ροπὴν περὶ ἄξονα διερχόμενον διὰ τοῦ κέντρου ἀδρανείας των (spin), ὅπως ἀπεδείχθη ἐσχάτως πειραματικῶς.

**ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ. — Über die alkoholytische Eiweisspaltung, Kasein-Gelatine\*, von Anast. Christomanos.** Ἀνεκουώδη ὑπὸ κ. Γ. Ἰωακείμογλου.

Die Eiweisspaltung durch Äthylalkohol bei hohen Temperaturen wurde vor einigen Jahren zum 1. Male von Gränacher<sup>1</sup> versucht, der Äthylalkohol auf Gänsefedern bei 170° einwirken liess. Es erfolgte eine Lösung der Federn, und im Alkoholsat konnte er Diketopiperazin feststellen. Nähere Angaben über die Natur der entstandenen Abbauprodukte sind in der Arbeit jedoch nicht angeführt. Da die alkoholytische Eiweisspaltung ein an sich äusserst interessantes, und bis jetzt wenig untersuchtes Problem ist, haben wir versucht, den Gang der Spaltung, sowie die entstehenden Produkte, bei verschiedenen Eiweisskörpern mit verschiedenen Alkoholen zu studieren. Zu diesem Zwecke wurden als Eiweisskörper Kaseinum puriss. nach Hammarsten und Gelatine von Grüber verwandt, und ihre Spaltung in absolut chemisch reinem Methyl-Äthyl- und Isoamylalkohol bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

METHODIK :

Die Spaltung wurde in Glasröhren mit einer mittleren Weite von 9 mm durchgeführt. Bei den höheren Temperaturen, über 140° wurden zuerst statt der Glasröhren, die die Dampfspannung der Alkohole nicht aushielten, Kupferröhren verwandt, welche im Sauerstoffgebläse zugeschmolzen wurden. Später kamen Glasröhren von 3 mm Wanddicke zur Verwendung. In die Röhren wurden vor dem Zuschmelzen jeweils 0,2 g Kasein, resp.

\* Α. ΧΡΗΣΤΟΜΑΝΟΣ.—Περὶ τῆς ἀλκοολητικῆς διάσπάσεως τοῦ λευκώματος. Καζεΐνη-Γελατίνη.

<sup>1</sup> CH. GRÄNACHER, *Helvetica chim. Acta.* 8, 1925, 784.

0,2 g. Gelatine und 10 ccm des zum Spaltversuch gebrauchten Alkohols mit einer Glasperle zum Durchschütteln gebracht. Diese Röhren kamen in ein eisernes Siedehitzrohr, welches seinerseits in einem Glycerinbad von konstanter Temperatur lag. Die Dauer jedes Versuches betrug 10 Stunden, während welcher die Röhren auf der bestimmten Temperatur gehalten wurden. Nach dem Erkalten wurden die Röhren herausgenommen. Der Inhalt wurde durch ein gehärtetes Filter filtriert unter grösstmöglicher Vermeidung von Verdunstung. Vom Filtrat wurden jeweils 0,5- 1 ccm zur N-Bestimmung nach Kjeldahl, zur Bestimmung der Acidität resp. der Carboxylgruppen nach Waldschmidt-Leitz<sup>1</sup> unter Verwendung von n/50 KOH und Phenolphthalein entnommen<sup>2</sup>, und bei einigen Versuchen eine nephelometrische Gesamt-S-Bestimmung angeschlossen. Ein adaequater Teil des Filtrates wurde in einer Glasschale zuerst auf dem Wasserbad verdunstet, dann im Exsiccator im Vakuum getrocknet und gewogen. Hierdurch wurde die Gesamtmenge der Spaltprodukte mit Ausnahme des etwa flüchtigen Anteils bestimmt. Im Rückstand wurde gleichfalls eine N-Bestimmung vorgenommen. Die Differenz der beiden N-Bestimmungen ergeben den in flüchtigen Substanzen gebundenen Stickstoff. Der Rückstand wurde ausserdem, nach Lösung in 5 ccm 30% Alkohol, zur Anstellung der Biuret-, Xantoprotein-, Millon-, und Ehrlich-Neubauerschen Reaktion verwandt. Gleichzeitig wurde in derselben Lösung die fällende Wirkung von Phos-

*Methylalkohol*

TABELLE I

Temperatur	Druck mm.	N-Gehalt mg %	Acidität mg %	Rückstand mg %	Verhältnis R : N	Farbe des Alkoholisates.
65°	760	0,8	—	10	12,0	Farblos
80°	1250	3,3	—	40	12,0	Farblos
100°	2621	10,0	19,5	80	8,0	Farblos, Stich ins Gelbliche
110°	3561	14,2	31,7	120	8,5	Farblos, Stich ins Gelbliche
120°	4751	29,2	—	220	7,4	Leicht Gelblich
130°	6242	51,3	53,7	320	6,2	Leicht Gelblich
140°	8071	75,7	89,0	620	8,1	Leicht Gelblich
180°	18000	200,0	—	1580	7,5	Gelblich braun

phorwolframsäure und gesättigter wässriger Pikrinsäurelösung untersucht.

<sup>1</sup> ABDERHALDEN, Arbeitsmethoden, und *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **54**, 1921, s. 2988.

<sup>2</sup> Die Werte für die Acidität sind in mg % KOH angegeben.

Schliesslich wurde die Prikrinsäurereaktion von Abderhalden und die Nitroprussidreaktion auf Diketopiperazine angestellt.

Die Resultate dieser Untersuchungen sind in den I, II und III Tabellen für jeden der drei Alkohole zusammengestellt.

### *Aethylalkohol*

TABELLE II

Temperatur	Druck mm.	N-Gehalt mg %	Acidität mg %	Rückstand mg %	Verhältnis R : N	Farbe des Alkoholsates
78,3°	760	0,2	—	5	25,0	Farblos
100°	1694	1,4	28,5	20	14,0	Farblos
110°	2367	5,3	30,3	25	4,7	Stich ins Gelbliche
120°	3231	13,4	33,8	125	4,6	Stich ins Gelbliche
130°	4323	21,0	46,3	185	8,8	Gelblich
140°	5674	40,8	53,4	295	7,2	Gelblich
160°	9366	78,1	67,7	735	9,3	Bräunlich gelb
180°	17000	181,6	—	1360	7,9	Dunkelbraun

### *Isoamylalkohol*

Infolge der niedrigeren Dampfspannung des Amylalkohols konnten die Versuche bis zu höheren Temperaturen ausgedehnt werden.

TABELLE III

Temperatur	Druck mm.	N-Gehalt mg %	Acidität mg %	Rückstand mg %	Verhältnis R : N	Farbe des Alkoholsates	S-Gehalt mg %
110°	—	1,9	8,2	15	8,0	Stich ins Gebliche	—
140°	760	4,2	—	70	16,0	Geblich	—
150°	1400	42,0	—	330	7,8	Hell Gelbbraun	38,0
160°	1856	75,6	—	610	8,0	Hell Gelbbraun	50,1
170°	2305	132,4	37,8	850	6,4	Hell Gelbbraun	57,5
180°	2761	172,2	—	1280	7,4	Gelbbraun	58,4
200°	3581	240,6	44,6	1660	7,8	Gelbbraun	59,9
210°	4030	240,8	—	1820	7,5	Dunkelbraun	—
220°	4450	236,6	57,9	1790	7,5	Dunkelbraun	—

### *Versuche mit Gelatine*

Als zweiter Eiweisskörper wurde Gelatine (puriss, Grübler) zu den Spaltungsversuchen benutzt. Ebenso wie beim Kasein wurden auch hier je 0,2 g Gelatine mit je 10 cm<sup>3</sup> Isoamyl- bzw. Aethylalkohol in die Glas

röhren eingeschmolzen. Die gefundenen Werte sind in nachstehender Tabelle IV zusammengestellt.

	Temperatur	Druck mm.	N-Gehalt mg %	Acidität mg %	Rückstand mg %	Verhältnis R : N	Farbe des Alkoholysates
Isoamylalkohol	20°	—	0	0	0	0	Farblos
	140°	760	13,9	—	35	2,5	Farblos
	180°	2700	31,6	33,8	100	3,1	Hellgelb
	210°	4500	283,3	53,5	1430	4,9	Gelblich braun
Methylalkohol	125	3800	8,3	—	45	5,4	Farblos

#### RESULTATE

Es ist aus den Tabellen I bis III ersichtlich, dass die Spaltung des Kaseins, gemessen am Gesamt-N-Gehalt und der Aciditäts-Zahl, sowie der Menge des Verdampfungsrückstandes des Alkoholysats, beim Methylalkohol bei den tiefen und mittleren Temperaturen grösser ist, als beim Aethylalkohol und bei diesem wieder grösser als beim Isoamylalkohol. Bei den hohen Temperaturen strebt jedoch der Spaltungsgrad bei allen drei Alkoholen dem gleichen Endwert, der vollständigen Spaltung, zu. So ist beispielshalber die Menge des Verdampfungsrückstandes resp. die Menge der Spaltprodukte bei 180° beim Methylalkohol 1580 mg, beim Aethylalkohol 1360 mg und beim Isoamylalkohol 1280 mg.

Dieses zeigt, dass die Spaltungsgeschwindigkeit bei den tieferen und mittleren Temperaturen verschieden ist, und zwar ist diese grösser beim Methylalkohol als beim Aethylalkohol, grösser als beim Isoamylalkohol. Obwohl die Dampfspannung des Methylalkohols grösser ist, als die des Aethylalkohols und grösser als die des Amylalkohols, ist diese für den stärkeren Grad der Spaltung bei den mittleren Temperaturen nicht verantwortlich zu machen, da bei diesen Temperaturen ja noch kein Gleichgewichtszustand erreicht ist und der Druck bekanntlich in der Reaktionskinetik nicht als Variabel auftritt. Die grössere Spaltungsgeschwindigkeit beim Methylalkohol gegenüber dem Aethylalkohol und dem Amylalkohol ist demnach einer Wirkung der drei Alkohole als Lösungsmittel oder als Reaktionspartner zuzuschreiben.

Infolge der geringeren Dampfspannung des Isoamylalkohols konnten wir bei diesem, wie schon erwähnt, auch die Wirkung höherer Tempera-

turen untersuchen. Hierbei zeigte sich, dass sich bei 180° ca. die Hälfte des Kaseins und bei 200° sogar wie alles Kasein gelöst hatte. Bei den Temperaturen über 200° ist die Gesamt-N-Menge des Alkoholysates, sowie seines Rückstandes vermindert, wahrscheinlich durch Bildung gasförmiger Spaltprodukte. Diese Annahme ist berechtigt, da beim Öffnen der entsprechenden Glasröhren sich ein höherer Druck, sowie Ammoniak- und Skatolgeruch bemerkbar machten.

Der Gang der Spaltung des Kaseins in Methyl-, Aethyl- und Isoamylalkohol verläuft, wie aus dem Verhältnis von Alkoholysat-Rückstand (R) zum Gesamt-N zu ersehen ist, nicht gleichmässig. Das Verhältnis R:N fällt von höheren Werten auf 6,5 bzw. 4,6 ab, was auf reichliche Abspaltung N-haltiger Produkte hinweist. Später verläuft die Spaltung gleichmässiger, indem der Gesamt-Rückstand und Gesamt-N gleichmässig zunehmen.

Bei der Gelatine fängt die Spaltung erst bei höheren Temperaturen an und das Verhältnis R:N bleibt viel gleichmässiger als beim Kasein.

Ein Teil der N-haltigen Spaltprodukte von Kasein und Gelatine ist bei Zimmertemperatur flüchtig. Dieser Anteil beträgt beim Kasein 6,5% des Gesamt-N. Ein weiterer, grösserer Anteil ist bei 100° flüchtig und zwar bei Kasein 22,0 bis 24% des Gesamt-N, bei Gelatine eine weit geringere Menge, nämlich 2,2%. Dieser leichtflüchtige Anteil besteht wahrscheinlich aus  $\text{NH}_3$  oder Alkylaminen, da die frischen Alkoholysate mit Nesslerischem Reagenz eine schwach positive Reaktion gaben.

In den Spaltprodukten wurde das Vorhandensein verschiedener Aminosäuren durch ihre Farbreaktionen festgestellt. Es ergab sich, dass die Biuret-Reaktion in den meisten Fällen schwach positiv war, während die Abderhaldensche Diketopiperazin-Reaktion mit Pikrinsäure sehr frühzeitig positiv ausfiel. Bemerkenswert ist, dass das Tyrosin durch die Millonsche Reaktion erst bei vorgeschrittener Spaltung festgestellt werden kann; dagegen war die Xanthoprotein-Reaktion und die Ehrlich-Neubauersche Tryptophan-Reaktion in den ersten Stadien der Spaltung positiv.

Die Spaltprodukte des Kaseins stellen nach Verdampfen des Alkohols eine gelbliche-glasige Masse dar, welche im kalten Wasser schwer, in siedendem Wasser leichter löslich ist. Dagegen sind sie leicht löslich in absolutem, sowie auch in 60%igem Aethylalkohol. Beim Erkalten einer Lösung in 20%igem Alkohol scheiden sich feine, teilweise unreine, prismatische

Nädelchen ab. Die Spaltprodukte der Gelatine sind im Gegensatz zu denen des Kaseins leicht löslich in Wasser und in Aethylalkohol.

Über die Natur und Konstitution dieser Abbauprodukte wird in einer späteren Mitteilung näher berichtet werden.

#### ZUSAMMENFASSUNG

1. Es wurde die Spaltung von Kasein und Gelatine durch Methyl-, Aethyl- und Isoamylalkohol zwischen den Siedetemperaturen der Alkohole und 220° in zugeschmolzenen Glasröhren untersucht.

2. Der Grad der Spaltung wurde gemessen durch Bestimmung des Gesamt-N Gehaltes, der Acidität und der Gesamt-Menge des festen Rückstandes des Alkoholysats.

3. Der Spaltungsgrad strebt bei allen drei Alkoholen bei den hohen Temperaturen über 180° dem gleichen Endwert zu. Bei den niederen und mittleren Temperaturen ist der Spaltungsgrad und damit die Spaltungsgeschwindigkeit bei Methylalkohol grösser als bei Aethylalkohol, grösser als bei Isoamylalkohol.

4. Ein Teil der gebildeten N-haltigen Verbindungen ist leicht flüchtig und zwar beträgt dieser Anteil beim Kasein bis 24%, bei der Gelatine jedoch nur 2,2% des Gesamt-N der Spaltprodukte.

5. Der Gang der Spaltung ist, nach dem Verhältnis von Gesamt-Rückstand zu Gesamt-N-Gehalt beurteilt, beim Kasein nicht gleichmässig. Der Anfang der Spaltung kennzeichnet sich beim Kasein durch Abspaltung stark N-haltiger Produkte aus.

6. Das Alkoholysat gibt meist in den späteren Stadien der Spaltung eine schwache Biuret-Reaktion, dagegen ist die Reaktion auf Diketopiperazine bereits im Anfang der Spaltung positiv.

#### ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Είς τήν παροῦσαν μελέτην ἐξετάσθη ἡ ταχύτης τῆς διασπάσεως τῆς καζεΐνης καὶ γελατίνης ἐν μεθυλικῷ, αἰθυλικῷ καὶ ἰσοαμυλικῷ πνεύματι μεταξὺ τῶν σημείων ζέσεως τῶν ἐν λόγῳ πνευμάτων καὶ 200° C. Ἡ ταχύτης τῆς διασπάσεως ἐμετρεῖτο διὰ τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ διασπασθέντος ἀζώτου, τῆς ὀξύτητος καὶ τῆς ποσότητος τῆς ὀλικῶς διασπασθείσης οὐσίας. Εἰς τὰς χαμηλὰς καὶ μεσαίας θερμοκρασίας ἡ ταχύτης τῆς διασπάσεως καὶ συνεπῶς ἡ διάσπασις εἶναι μεγαλύτερα εἰς τὴν μεθυλικὴν παρὰ εἰς τὴν αἰθυλικὴν, παρὰ εἰς τὴν ἰσοαμυλικὴν ἀλκοόλην. Αἱ καμπύλαι τῆς διασπάσεως τῆς καζεΐνης εἰς θερμοκρασίας ἀνωτέρας τῶν 180° C συντείνουν πρὸς ἓν ὠρισμένον σημεῖον. Μέρος τῶν διασπασθεισῶν ἀζωτούχων οὐσιῶν εἶναι πτητικὸν ἀνερχόμενον

διὰ τὴν καζεΐνην μὲν εἰς 24 % διὰ τὴν γελατίνην δὲ εἰς 2,2 % τοῦ ὀλικοῦ ἄζωτου. Εἰς τὴν ἀρχὴν τῆς ἀλκοολυτικῆς διασπάσεως ἀποσπῶνται ἐκ τῆς καζεΐνης πλουσιώτερα εἰς ἄζωτον προϊόντα. Ἡ ἀντίδρασις τῆς διουρίας δίδεται ἀσθενῶς ὑπὸ τῶν προϊόντων τῆς ἀλκοολυτικῆς διασπάσεως, ἐνῶ τούναντίον ἡ ἀντίδρασις τῶν δικετοπιπεραζινῶν εἶναι ἰσχυρά.

ΠΑΝ. ΖΕΠΟΥ. — *Συνταγμάτιον νομικὸν Ἀλεξάνδρου Ὑψηλάντη Βοεβόδα*<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Θὰ δημοσιευθῇ εἰς τὰς Πραγματείας τῆς Ἀκαδημίας.