

υδροχλωρίου διαλελυμένον εις 40 κέ. οίνοπνεύματος. Τὸ υδροχλωρικὸν ἄλας τῆς βάσεως διηθεῖται διὰ τῆς ἀντλίας καὶ ξηραίνεται ἐπὶ πορώδους πινακίου.

Ἐναγωγή τοῦ υδροχλωρικοῦ ἁλατος τοῦ φαινυλο-α-ναφθυλο-ἀμιλιδομεθανίου. — Ἐντὸς φιάλης μὲ κάθετον ψυκτῆρα προσθέτομεν 16 γρ. τοῦ υδροχλωρικοῦ τούτου ἁλατος, 100 κέ. πυκνοῦ υδροχλωρικοῦ ὀξέος, 25 κέ. ὕδατος καὶ 50 γρ. ἀμαλγάματος ψευδαργύρου παρασκευασθέντος ὡς ἀνωτέρω ἀνεφέραμεν. Ἡ φιάλη θερμαίνεται ἐπὶ ἀμιάντου ὅτε τὸ στερὸν υδροχλωρικὸν ἄλας ὀλίγον κατ' ὀλίγον μεταβάλλεται εἰς ἐλαιῶδες ὑγρὸν. Μετὰ ἕωρον θέρμανσιν παραλαμβάνεται τὸ ἐλαιῶδες προϊόν, ἐκπλύνεται δι' ὕδατος καὶ ζέεται ἐπὶ μίαν ὥραν μετὰ διαλύματος καυστικοῦ νάτρου εἰς φιάλην μὲ κάθετον ψυκτῆρα. Τὸ ληφθὲν προϊόν ἐκχυλίζεται δι' αἰθέρος, ἐκπλύνεται δι' ὕδατος καὶ ἀναταράσσεται δι' ἀραιοῦ υδροχλωρικοῦ ὀξέος, ὅτε ἀποχωρίζεται τὸ μὴ ἀναχθὲν υδροχλωρικὸν ἄλας τῆς βάσεως. Τὸ αἰθεριοῦχον διάλυμα ἐκπλύνεται καλῶς δι' ὕδατος καὶ ξηραίνεται ὑπεράνω χλωριούχου ἀσβεστίου. Μετὰ τὴν ἐξάτμισιν τοῦ αἰθέρος λαμβάνονται 3,2 γρ. ἐλαιώδους προϊόντος, τὸ ὁποῖον μετὰ παρέλευσιν 1-2 ἡμερῶν κρυσταλλοῦται, ὑποβάλλοντες δὲ τοῦτο εἰς ἀπόσταξιν εἰς θερμοκρασίαν 340-350° λαμβάνομεν ἐλαιῶδες ὑγρὸν, τὸ ὁποῖον ἀφιέμενον εἰς ξηραντῆρα ὑπεράνωθειοῦ ὀξέος κρυσταλλοῦται καὶ παρέχει 0.7 γρ. στερεοῦ προϊόντος. Ἐνακρυσταλλούμενον τοῦτο ἐξ οἰνοπνεύματος παρέχει καθαρὸν φαινυλο-α-ναφθυλομεθάνιον. ΣΤ 59°.

#### ΧΗΜΕΙΑ. Über die Verteilung der elektrischen Ladungen im Eiweissmolekül\*, von VI. Vlассopoulos. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Α. Χ. Βουρνάζου.

Die Erforschung der genauen Struktur der Eiweissstoffe ist von grösstem Interesse und es sind deshalb Methoden aus allen Gebieten der Chemie und Physik herangezogen worden, um der Lösung dieses Problemes näherzukommen. Unter diesen Methoden befindet sich auch die Dielektrizitätskonstanten (DK)-Messung. Schon von verschiedenen Forschern sind solche Messungen an Kolloiden, und um solche handelt es sich ja bei Eiweissstofflösungen, ausgeführt worden<sup>1</sup>. Die vorliegende Arbeit ist ein weiterer, allerdings noch nicht ganz abgeschlossener Beitrag zu diesem Untersuchungskomplex.

Nach sorgfältiger Elektrodialyse zeigen bekanntlich die Eiweisskörper eine schwache elektrische Leitfähigkeit und sehr geringe Wanderung im elektrischen Feld. Sie sind sogenannte Ampholyte und reagieren in wässriger Lösung als Aminosäuren und als Basen.



\* Ἀνεκοινώθη κατὰ τὴν συνεδρίαν τῆς 28 Ἰανουαρίου 1932.

<sup>1</sup> Vgl. MARINESCO, *Journ. de Chimie Physique*, 28, 1931, s. 51. VLASSOPOULOS UND BLANK, *Kolloid-Zeitschrift*, 56, 1931, s. 176.

tiven Eiweissionen)  $\text{COOH} \cdot \text{R} \cdot \text{NH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{COOH} \cdot \text{R} \cdot \text{NH}_3^+ + \text{Cl}^-$  (Bildung von positiven Eiweissionen). Das Wichtigste ist, dass das Eiweissmolekül nicht nur eine, sondern viele mit Säure reaktionsfähige  $\text{NH}_2$ -Gruppen und auch mehrere mit Alkali reaktionsfähige  $\text{COOH}$ -Gruppen zur Verfügung stellt, wenn wachsender Säure-oder Laugenzusatz stattfindet, wodurch die Ladungszahl der einzelnen Eiweissionen bis 40 ansteigen kann (Pauli)<sup>1</sup>. Durch Zusatz von HCl beim Protein wird dieses unter Ammonsalzbildung reagieren, wobei die Ionenbildung und der stromleitende Anteil, sowie die Aktivität des Proteinsalzes wachsen, bis die Proteinionen ziemlich ihre ganze Ladungszahl erreicht haben. Diese Eiweissionisation kann durch Zugabe von HCl nicht weiter erhöht werden, doch nimmt dagegen im Felde der positiven Eiweissionen die Chlorionenkonzentration und damit auch die elektrostatische Wechselwirkung zu. Durch letztere werden wiederum mehr Chlorionen inaktiviert und endlich vom Protein unter Dehydratation ganz festgehalten, wobei das dehydratisierte Eiweiss ebenso wie z. B. ein positives Eisenhydrasylsol im Überschuss eines Chlorids ausgefällt wird. Dieses ist die Eiweisskoagulation durch starke Säuren.

Da diese Reaktionen an Ladungserscheinungen, diese weiter an bestimmte Gruppen gebunden sind, so liegt es nahe, sie durch parallellgehende elektrische Messungen zu verfolgen und zu versuchen, auf diese Art weitere Aufschlüsse über den Aufbau der Eiweisskörper zu gewinnen. Von den elektrischen Methoden scheint nun die Bestimmung des Dipolmomentes für diese Zwecke am geeignetsten. Auf dem Gebiete der einfacheren organischen und anorganischen Chemie ist bekanntlich diese Methode<sup>2</sup> bereits zu einem wichtigen Hilfsmittel bei Strukturbestimmungen geworden.

Im Falle der viel komplizierteren Eiweisskörper ist allerdings eine so einfache Deutungsmöglichkeit der Messresultate kaum zu erwarten. Auf die prinzipiellen Schwierigkeiten solcher Messungen, wie auch auf die Methodik ist in einer früheren Arbeit<sup>3</sup> etwas näher eingegangen worden. Dort wurde die DK von Serumalbuminlösungen in Wasser, rein und bei Laugen- resp. Säurezusatz untersucht.

Im folgenden soll über ähnliche Messungen am Hämoglobin berichtet

<sup>1</sup> Wo. PAULI UND VALKO, Elektrochemie der Kolloide, (1929).

<sup>2</sup> Vgl. P. DEBYE, Polare Molekeln. Leipzig, (1929).—H. SACK: Dipolmoment und Molekularstruktur.—C. T. SMYTH: Dielectric constant and molecular structure, 1931, u. a.

<sup>3</sup> VL. VLASSOPOULOS UND F. BLANK, *Kolloid-Ztschr.* **56**, 1931, 176.

werden. Die Apparatur und die Messmethode blieben die gleichen; es wurde aber nur nach der ersten Methode gearbeitet.

Der Brechungsindex zeigt keine Anomalie ( $n=1,34275$  für 4,75% Konzentration,  $n=1,33743$  für 2,37%). Die DK der zwei Konzentrationen reines Hämoglobin ist von der des Wassers nicht zu unterscheiden. Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu denen Marinescos<sup>1</sup>, die eine starke Erniedrigung angeben. Marinesco erklärt das Verhalten durch eine starke Bindung von Wasser und berechnet unter verschiedenen Annahmen die Zahl der gebundenen und «elektrisch gesättigten» Wassermoleküle. Wie weit die gemachten Angaben allerdings so sicher sind, dass sie quantitativ verwertet werden können, scheint uns noch diskutierbar. Die Diskrepanz zwischen unseren Messungen und denen Marinescos ist noch nicht erklärlich.

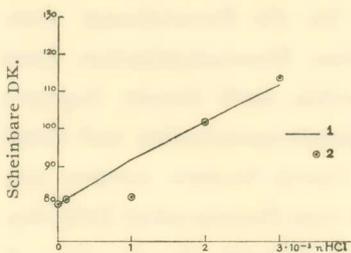


Fig. 1

1. KCl-Lösung, — 2. Hämoglobin

Die Figuren 1 und 2 geben die Messungen bei Säure, resp. Laugenzusatz wieder. Ihre Bedeutung ist die gleiche wie in der früheren Arbeit<sup>2</sup>. Doch scheinen hier Abweichungen der DK von der des Wassers ausserhalb der Messfehler zu liegen. Aus äusseren Gründen war es nicht möglich, die Messungen so weit zu ergänzen, dass noch die effektiven Werte der DK angegeben werden können. Wir müssen uns also darauf beschränken zu konstatieren, dass besonders der Laugenzusatz eine Änderung in der DK hervorruft.

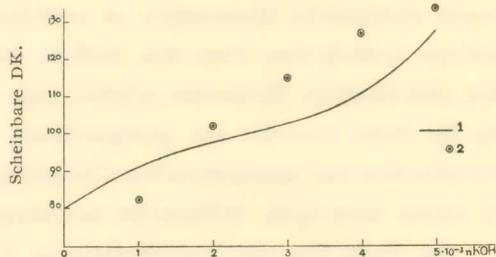


Fig. 2.

1. KCl — 2. Hämoglobin.

Ob es sich um eine Änderung der elektrischen Symmetrie des Moleküls handelt oder ob noch andere Erscheinungen mitspielen, konnte noch nicht festgestellt werden. Vielleicht würden Messungen mit anderen Frequenzen darüber Aufschluss geben können.

Es darf nämlich bei diesen Messungen nicht ausser Acht gelassen werden, dass man sich infolge der bedeutenden Grösse der Teilchen viel-

<sup>1</sup> N. MARINESCO, *Journ. de Chimie Physique*, **28**, 1931, s. 51.

<sup>2</sup> VLASSOPOULOS UND BLANK, *Kolloid-Ztschr.* **56**, 1931 s. 176.

leicht schon in einem Gebiete der «anomalen Dispersion»<sup>1</sup> befinden kann, d. h. dass die Frequenz bereits so hoch ist, dass die trägen Teilchen dem Feldwechsel nicht mehr zu folgen vermögen. Man würde dann das Moment durch die DK-Messung nur noch teilweise oder überhaupt nicht mehr erfassen und alle Schlüsse von den gemessenen Daten auf die Struktur der untersuchten Substanz wären illusorisch. Andererseits aber stehen Messungen bei geringer Frequenz (und solche müssten in erster Linie herangezogen werden) wegen der relativ grossen Leitfähigkeit bedeutende Schwierigkeiten entgegen.

Es möge noch bemerkt werden, dass wir also in keinem der beiden untersuchten Fälle einen so ausgesprochenen Gang der DK mit der PH-Konzentration gefunden haben, wie es z. B. Marinesco angibt<sup>2</sup>. Eine Diskussion ist erschwert durch das Fehlen einer Angabe, wie die Leitfähigkeit in seinen Messungen kompensiert wurde.

ZUSAMMENFASSUNG. — Um Schlüsse auf die Verteilung der reaktionsfähigen Gruppen, Amino- und Karboxylgruppen, an der Oberfläche des Eiweissmoleküls zu ziehen, wurde die DK von Hämoglobinlösungen bei einem Zusatz von Säure bezw. Lauge untersucht. Es wird gezeigt, dass die DK des Hämoglobins gleich der des Wassers ist.

Es wird darauf hingewiesen, dass die vorliegenden Messungen noch nicht ausreichen, um eindeutige Schlüsse ziehen zu können<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Vgl. z. B. P. DEBYE, Polare Molekeln. Leipzig, 1929.

<sup>2</sup> loc. cit.

<sup>3</sup> Die im Physikalischen Institut Leipzig angefangenen Versuche über die Dielektrizitätskonstante von Eiweissstoffen, Aminosäuren, Polypeptiden und andere Substanzen werden in Athen fortgesetzt.