

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **II**, 6.

EXPERIMENTALUNDERSØGELSER
OVER
GNIDNINGSELEKTRICITETENS
OPRINDELSE. VII

AF

C. CHRISTIANSEN

OG

JOHANNE CHRISTIANSEN



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1919

Om amphotere Stoffers Balloelektricitet.

Fra Institut for alm. Patologi.

HENSIGTEN med at undersøge amphotere Stoffers balloelektriske Forhold var at faa at vide, om disse Stoffers ejendommelige Forhold til Syrer og Baser viste sig ogsaa balloelektrisk. Da C. CHRISTIANSEN¹ har fundet, at en Elektrolyt, naar den i vandig Opløsning bringes sammen med visse ikke ledende Stoffer, f. Ex. Alkohol, giver et meget stærkt balloelektrisk Udslag, kunde man tænke sig den Mulighed, at der i en Række af f. Eks. Æggehvideopløsninger med samme Concentration Æggehvide, men stigende Mængde Syre eller Base, vilde begynde at optræde særlig stærk Balloelektricitet i Nærheden af det Punkt, hvor Æggehviden var mættet med Syre eller Base, saaledes at der i Opløsningen begynder at optræde hydrolyseret eller fri Syre.

Da disse Punkter paa anden Maade er kendelige, f. Ex. ved Optræden af et Viscositetsmaximum² og Reaktion paa fri Syre (Günzburgs Reaktion)³, var der Mulighed for, at saadanne balloelektriske Kurver, »Ballogrammer«, kunde give interessante Oplysninger.

¹ C. CHRISTIANSEN. Experimentalundersøgelser over Gnidningselektricitets Oprindelse IV. Det kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandling 1912. No. 5.

² W. PAULI u. HANDOVSKI. Biochem. Zeitschr. 18. 340. 1909.

³ JOHANNE CHRISTIANSEN. Biochem. Zeitschr. 47. 226. 1912.

Serumalbumin.

Den første Undersøgelserække foretog vi med dialyseret Hestenserum, og det viste sig strax, at det balloelektriske Udslag forandrede sig i meget høj Grad med Concentrationen af den tilsatte Syre eller Base, men ganske vist paa en helt anden Maade, end vi paa Forhaand havde ventet. Den følgende Tabel 1 viser en Sammenstilling af det balloelektriske Udslag med Viscositet og Reaktion af samme Opløsning. Der undersøgtes fire Æggehvideconcentrationer, nemlig 0,48%, 0,8%, 1,6% og 2,4% Serumalbumin (Concentrationen bestemt ved Multiplication af Kvælstofprocenten med 6,25). Viscositeten bestemtes kun for Concentrationen 1,6% og angives i Secunder. Den bestemtes ved 20° i Vandbad med et Viscosimeter, der for Vand gav Værdien 32,5 Sek. Reaktionen bestemtes kun groft ved Hjælp af Kongopapir (K). Positiv Reaktion paa dette betyder, at Brintionexponenten er $< 4,6$, negativ, at den er $> 4,6$ ¹. Om der var fri Saltsyre tilstede eller ej, bestemtes ved Hjælp af Günzburgs Reagens (G). Balloelektriciteten bestemtes paa den af C. CHRISTIANSEN² tidligere angivne Metode. Til Sammenligning benyttedes altid en Kontrol, bestaaende af lige Dele 2 mol. Alkohol og $n/10$ KCl, saaledes at Udslaget af denne Vædske altid sattes lig 50. I 1. Colonne er for hver Albuminconcentration angivet Opløsningens Concentration af Saltsyre.

Tabel 1 og den tilhørende Fig. 1 viser, at Balloelektriciteten, der i Begyndelsen er positiv, ved Tilsætning af ganske smaa Mængder Saltsyre bliver først aftagende indtil 0, derefter negativ, naar et Minimum, for derefter atter at stige jævnt indtil positive Værdier.

¹ JOHANNE CHRISTIANSEN. Bestemmelse af fri og bunden Saltsyre i Maveindhold 1912.

² l. c.

Tabel 1. Serumalbumin.

0.48 % Serumalb.			0.8 % Serumalb.			1.6 % Serumalb.			2.4 % Serumalb.				
$10^2 \cdot C_{HCl}$	Ballo- elektr.	Reak- tion	$10^2 \cdot C_{HCl}$	$10^2 \cdot C_{NaCl}$	Ballo- elektr.	Reak- tion	$10^2 \cdot C_{HCl}$	Ballo- elektr.	Visco- sitet	Reak- tion	$10^2 \cdot C_{HCl}$	Ballo- elektr.	Reak- tion
0	8	..	0	0	8,7	..	0	10	35,4	..	0	11,2	..
0,05	4,2	÷ K	0,2	0	÷ 4,5	÷ K	0,2	÷ 0,2	0,4	÷ 1,3	..
0,1	÷ 4,9	+ K	0,25	0	÷ 6,2	+ K	0,3	÷ 3,3	0,5	÷ 1,8	..
0,15	÷ 6	..	0,3	0	÷ 5,1	..	0,4	÷ 4	0,6	÷ 2,4	÷ K
0,2	÷ 5,8	..	0,5	0	0,2	..	0,5	÷ 4,5	0,7	÷ 2,2	+ K
0,3	÷ 2,2	..	1	0	10,9	..	0,6	÷ 3,3	0,8	÷ 1,3	..
..	0	5	2,4	..	0,8	1,8	0,9	÷ 0,6	..
..	0,25	5	5,8	..	1	6,7	39,5	..	1	+ 1,1	..
..	0,5	5	14,3	..	1,5	10,8	49,5
..	2	17,6	..	÷ g
..	2,2	20,9	..	+ g
..	2,4	23,6
..	2,6	25
..	2,8	27
..	3	28,4	47,9
..	4	31
..	5	32	45

Viscositeten viser en jævnt stigende Kurve, der naar Maximum i det Punkt, hvor der optræder fri Syre, hvor altsaa netop al Æggehviden har forbundet sig med Saltsyre. Da Saltsyreconcentrationen ved dette Maximum er $0,02 n$,

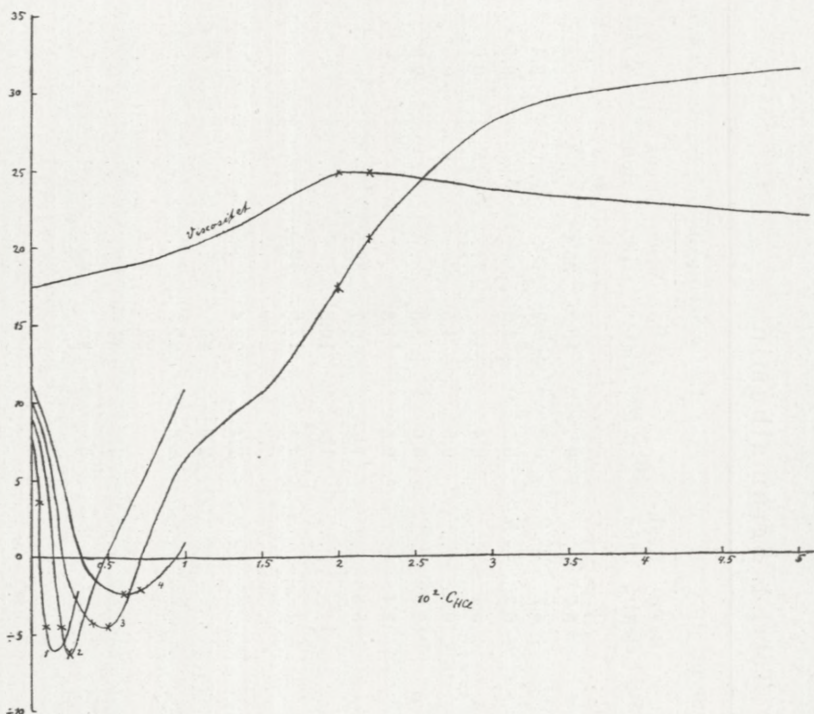


Fig. 1. Serumalbumin.

maa dette altsaa ogsaa betragtes som den omtrentlige Normalitet af $1,6\%$ Serumalbumin, hvis Molekyle altsaa bliver et Multiplum af $16 : 0,02 = 800$.

Svarende til dette Viscositetsmaximum ses ingen Discontinuitet i den tilsvarende balloelektriske Kurve (for $1,6\%$ Serumalbumin, Kurve 3 paa Figuren), kun bliver Stigningen i Nærheden af dette Punkt noget mindre brat.

Det interessante ved Kurverne knytter sig altsaa ikke, som ventet, til den Saltsyreconcentration, hvor Serum-

albumin er mættet med Saltsyre, men derimod til det højst ejendommelige første Forløb af Ballogrammerne.

Det Synspunkt, der naturligvis strax paatrængte sig, var Muligheden af, at det isoelektriske Punkt af Serumalbumin var Aarsagen til den stærke Svingning fra positiv til negativ Balloelektricitet. Til at bedømme dette var Reaktionen paa Kongopapir en ganske god Vejledning. Omslaget hermed ligger nemlig ved $pH = 4,6$, mens det isoelektriske Punkt for Serumalbumin efter MICHAËLIS og DAVIDSOHN¹ ligger omtrent ved $pH = 4,7$.

Betragter man de fire Kurver paa Fig. 1, hvor Grænserne for Kongoomslaget er angivet ved Kryds, under dette Synspunkt, ser man, at Kongoomslaget for de stærkeste Concentrationer (1,6 og 2,4⁰%, henholdsvis Kurve 3 og 4) ligger i Nærheden af Minimum. medens det ved de to laveste Concentrationer Kurve 1 og 2 ligger noget til venstre for dette. Da det isoelektriske Punkt som nævnt ligger ved en noget lavere Brintionconcentration end Kongoomslaget, kan det efter disse Forsøg ikke falde sammen med Minimum af Ballogrammerne. Derimod kunde det tænkes at falde sammen med Kurvernes første Skæringspunkt med Abscisseaxen, der jo er et balloelektrisk Neutralpunkt, og dette vilde jo ogsaa være teoretisk bedre forstaaeligt.

Ved de senere Forsøg med Ægalbumin og Aminosyrer rettedes derfor Opmærksomheden særlig mod dette Punkt.

Før vi omtaler Forsøg med andre Stoffer, skal imidlertid for Fuldstændigheds Skyld anføres spredte Forsøg af anden Art, der foretoges med det samme Serumalbumin.

Ved Tilsætning af Natron i voxende Concentration til 1,6⁰% Serumalbumin steg Balloelektriciteten jævnt fra 10 til 12. Den højeste undersøgte Natronconcentration var 0,05 n.

¹ Biochem. Zeitschr. 33. 456. 1911.

Ved Tilsætning af Natriumchlorid til 1,6% Serumalbumin sank Balloelektriciteten meget hurtig ned til 3, hvor den holdt sig konstant ved Concentrationer mellem 0,005 og 0,05 *n NaCl*.

I Forsøgene med 0,8% Serumalbumin tilsattes i nogle Tilfælde, som det ses af Tabel 1, foruden Saltsyre ogsaa Natriumchlorid. Det viste sig, at Natriumchlorid, der som ovenfor omtalt formindskede Udslaget af det neutrale Serum, i betydelig Grad forøger Udslaget af det sure Serum.

I andre Forsøg (Tabel 2) tilsattes til 1,6% Serumalbumin Svovlsyre eller Eddikesyre i Stedet for Saltsyre.

Tabel 2. 1.6% Serumalbumin.

$10^2 \cdot C_{H_2SO_4}$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	5
Balloelektr.	9,5	3,8	÷ 0,5	÷ 0,8	÷ 0,3	2,8	8,4	14,2	18	22	24	25	27,4
Reaktion	+K	+K	÷g	÷g
$C_{C_2H_4O_2}$	0	0,02	0,05	0,2	0,4	0,62	1,25	2,5
Balloelektr.	6	15,6	÷ 6,4	÷ 6	1,2	30	38	37
Reaktion	÷K	+K

Svovlsyre giver lignende Resultater som Saltsyre, men Kurven forløber noget fladere. Kongo-Omslaget ligger meget nær ved det første Skæringspunkt med Nullinien.

Forsøgene med Eddikesyre gav ejendommelige Resultater, idet Balloelektriciteten ved Tilsætning af smaa Mængder Eddikesyre først stiger til et Maximum, derefter falder til 0, saa bliver negativ og tilsidst atter stiger. Kongo-Omslaget ligger nærmest ved Maximum. Denne Kurve er utvivlsomt delvist betinget af, at Eddikesyren selv er et stærkt hyperballisk Stof¹, og dens Kurve er derfor endnu vanskeligere at tyde end Ballogrammerne med de aballiske Syrer.

¹ C. CHRISTIANSEN I. c.

Witte-Pepton.

Det næste Stof, der undersøgtes, var Witte Pepton (Tabel 3). Dette Stof gav i sig selv et ualmindelig stort balloelektrisk Udslag, nemlig i 2% Opløsning 57, mens 2% Serumalbumin (interpoleret af Værdierne i Tabel 1) gav Balloelektriciteten 10,6 og 2% Ægalbumin (extrapoleret af senere omtalte Forsøg) gav et Udslag paa ca. 7.

Tabel 3. 2% Witte-Pepton.

$10^2 \cdot C_{HCl}$	0	1	1,5	2	3	3,5	4	4,5	5	..
Balloelektr.	57	69	73	76	77	85	86	91	94	..
$10^2 \cdot C_{NaOH}$	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
Balloelektr.	63	72	77	82	85	86	91	93	95	97
$10^2 \cdot C_{NaCl}$	1	2,5
Balloelektr.	78	92

Tabellen viser, at Tilsætning af Saltsyre og Natron til 2% Witte Pepton giver jævnt stigende balloelektriske Værdier, og noget Minimum findes ikke. De faa Forsøg med Natriumchlorid, der findes i Tabellen, viser, at ogsaa Salt forøger Witte Peptonets Balloelektricitet og det i endnu højere Grad end Saltsyre og Natron.

Witte-Pepton undersøgtes kun i denne ene Concentration (2%), og det er derfor — i Analogi med de følgende Æggehvideundersøgelser — ikke udelukket, at et Minimum maaske ved stærkere Fortynding vilde være paaviseligt. Yderligere Forsøg med dette Stof var dog paa Grund af dets Urenhed ikke af stor Interesse.

Æg-Albumin.

Det næste Stof, der toges i Arbejde, var det af Professor S. P. L. SØRENSEN fremstillede rene Æggehvide-Albumin, som han velvilligt overlod os en Portion af. Det var nemlig

Tabel 4. S. P. L. SØRENSENS Æggehvide:

0,1—25 cc			0,4—25 cc			0,8—25 cc.		
0,0179 ‰ Ægalb.			0,0715 ‰ Ægalb.			0,143 ‰ Ægalb.		
$10^3 \cdot C_{H_2SO_4}$	Ball.	P_H	$10^3 \cdot C_{H_2SO_4}$	Ball.	P_H	$10^3 \cdot C_{H_2SO_4}$	Ball.	P_H
0	7,6	..	0	6,25	5,16	0	5,8	5,1
0,08	1,8	..	0,08	2,6	4,77	0,08	0,9	4,85
0,16	÷ 4,1	..	0,16	÷ 6	..	0,16	÷ 4,7	4,7
0,24	÷ 4,3	..	0,24	÷ 6,3	..	0,32	÷ 5,1	..
0,32	÷ 3,4	..	0,32	÷ 6,1	..	0,48	÷ 4,6	..
0,48	÷ 2,3	..	0,48	÷ 4,5	..	0,64	÷ 3,8	..
..	0,8	÷ 3,5	..
..
..
..
..

med Henblik paa Muligheden af balloelektrisk at kunne paavise det isoelektriske Punkt af stor Interesse at arbejde med et Stof, der var ganske frit for Urenheder, der eventuelt kunde mætte den tilsatte Syre. Det isoelektriske Punkt er jo blandt andet ejendommeligt derved, at det for forskellige Concentrationer af Ampholyten kræver ganske samme Syremængde for at naa den for Punktet karakteristiske Brintionconcentration. De herpaa rettede Forsøg havde for Serumalbumin givet utilfredsstillende Resultater, idet der, som Fig. 1 viser, for de fire anvendte Fortyndinger maatte anvendes forskellige Syremængder for at naa begge de Punkter (det negativt balliske Minimum og det balloelektrisk neutrale Skæringspunkt), der kunde være Tale om at udpege som isoelektrisk Punkt, og da dette muligvis kunde skyldes Urenheder, foretoges de følgende Forsøg med det rene Æg-Albumin.

Ifølge Meddelelse fra Carlsberg Laboratoriet inde-

$0.5113 nN = 4,48 \text{ ‰ } \text{Æggehvide (Faktor 6,25)}.$

2—25 cc			4—25 cc			10—25 cc		
0,359 ‰ Ægalb.			0,718 ‰ Ægalb.			1,79 ‰ Ægalb.		
$10^3 \cdot C_{H_2SO_4}$	Ball.	P_H	$10^3 \cdot C_{H_2SO_4}$	Ball.	P_H	$10^3 \cdot C_{H_2SO_4}$	Ball.	P_H
0	4,7	4,92	0	4,5	4,83	0	6	4,82
0,25	÷ 1,8	4,69	0,5	1,2	4,55	0,5	5,4	4,7
0,5	÷ 2,8	..	2	0,6	..	2	4,7	4,42
2	÷ 1,4	..	4	1,3	..	4	4,7	..
4	0,6	..	8	2,6	..	8	4,7	..
16	2,6	..	16	3,9	..	16	5,6	..
$10^3 \cdot C_{NH_3}$	32	4,8	..	32	7,6	..
0,5	8,3	..	$10^3 \cdot C_{NH_3}$	$10^3 \cdot C_{NH_3}$
2	9,6	..	0,5	7	5,09	0,5	6,2	4,92
4	9,6	..	2	9,8	..	2	7,6	..
..	4	10,1

holdt dette 4,48 ‰ Æggehvide (Concentrationen beregnet efter Kvælstofmængden, multipliceret med 6,25) og som eneste Urenhed $11,64 \cdot 10^{-3}$ mol. $(NH_4)_2 SO_4$. 6 Concentrationer undersøgte balloelektrisk, nemlig 0,0179 ‰, 0,0715 ‰, 0,143 ‰, 0,359 ‰, 0,718 ‰ og 1,79 ‰; disse er paa Figurerne mærket 1—6. Som Syre benyttedes Svovlsyre. Resultaterne findes i Tabel 4 og Fig. 2—3, hvor Ordinaten betyder Balloelektriciteten, Abscissen Svovlsyreconcentrationen. Enheden for Abscissen er i Fig. 3 50 Gange mindre end i Fig. 2 for at tillade Tegning af Kurverne 4—6 i fuld Udstrækning.

Figurerne viser, at alle 6 Kurver har et tydeligt Minimum, men kun for de fire mindst concentrerede Opløsninger viser dette Minimum balloelektrisk negative Værdier. Den lavest liggende Kurve er No. 2; Kurve 1 ligger igen højere end baade No. 2 og 3.

Det interessante Spørgsmaal var, om det første Skærings-

punkt med Abscisseaxen, der jo ved de foreløbige Forsøg med Serumalbumin var udpeget som det mulige isoelektriske Punkt, laa ved samme Syreconcentration for de forskellige Æggehvideconcentrationer, saaledes som det teoretisk kræves af det isoelektriske Punkt. At dette meget nær er Tilfældet,

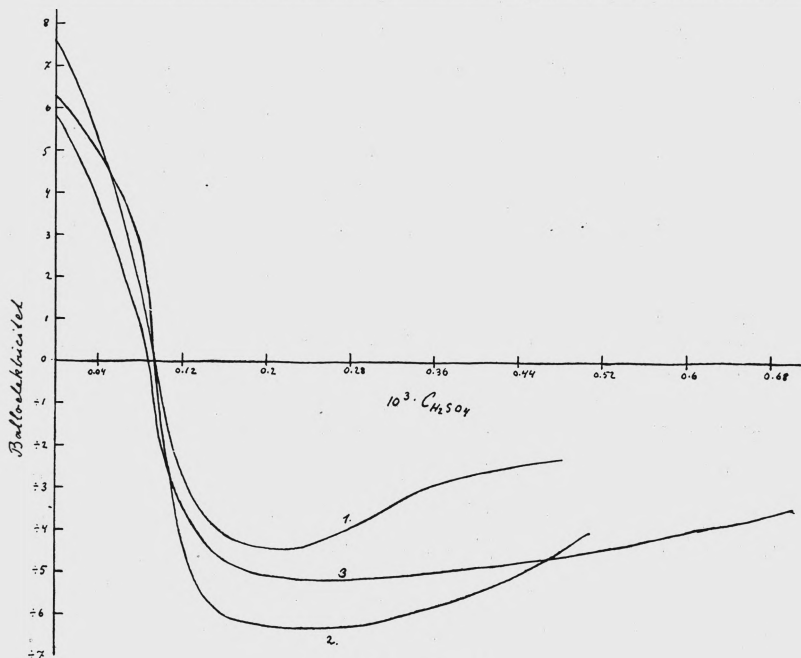


Fig. 2. Ægalbumin.

ses af Kurverne 1—3 paa Fig. 2; skønt Æggehvideconcentrationen her varierer tidobbelt (fra 0,0179—0,143%), saa ligger de omtalte Skæringspunkter meget nær ved hinanden, nemlig ved $10,4 \cdot 10^{-5}$, $10,4 \cdot 10^{-5}$ og ved $9,2 \cdot 10^{-5} n H_2 SO_4$. Hvad de øvrige 3 Kurver angaar (No. 4—6), da ligger Skæringspunktet for Kurve 4 et eller andet Sted mellem 0 og $25 \cdot 10^{-5}$, men kan ikke angives nærmere paa Grund af manglende Bestemmelser. Kurve 5 og 6 skærer overhovedet ikke Abscisseaxen; dette er et Forhold, der ved

balloelektriske Forsøg ofte gentager sig; kun ved ret stærke Fortyndinger kommer de karakteristiske Kurver frem, muligvis fordi Indflydelsen af tilstedeværende Salte eller andre Urenheder herved elimineres.

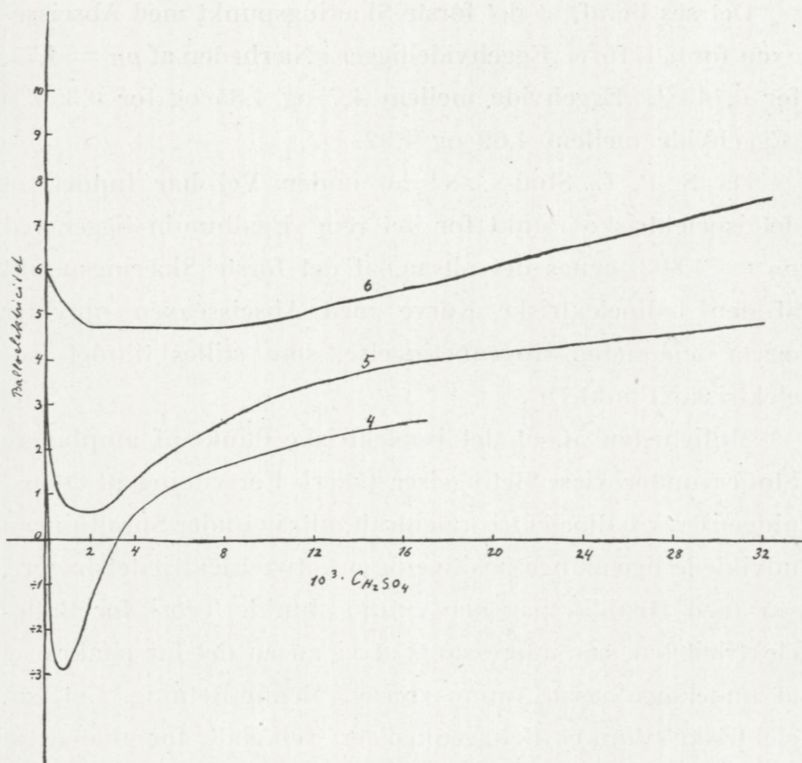


Fig. 3. Ægalbumin.

Det andet karakteristiske Kendetegn for det isoelektriske Punkt er, at det for forskellige Æggehvideconcentrationer ligger ved samme Brintionconcentration. Undersøgelsen af Brintionconcentrationen af disse Opløsninger har vi ikke selv foretaget, men paa Grundlag af de paa Carlsberg Laboratoriet udførte Brintionconcentrationsmaalinger af Blandinger af ammoniumsulfatholdige Ægalbuminopløsninger og lidt Svovlsyre eller Ammoniak kunde Brintion-

concentrationen grafisk, om end ikke bestemmes nøjagtigt, saa dog skønnes i en Del af de benyttede Opløsninger. De paa denne Maade tilnærmelsesvis fundne Værdier for p_H findes angivne i Tabel 4.

Det ses heraf, at det første Skæringspunkt med Abscisse-axen for 0,0715% Æggehvide ligger i Nærheden af $p_H = 4,77$, for 0,143% Æggehvide mellem 4,7 og 4,85 og for 0,359% Æggehvide mellem 4,69 og 4,92.

Da S. P. L. SØRENSEN¹ ad anden Vej har fundet, at det isoelektriske Punkt for det rene Ægalbumin ligger ved $p_H = 4,803$, synes det altsaa, at det første Skæringspunkt af den balloelektriske Kurve med Abscisseaxen opfylder ogsaa den anden Hovedbetingelse, som stilles til det isoelektriske Punkt.

Muligheden af, at det isoelektriske Punkt af amphotere Stoffer under visse Betingelser (stærk Fortynding af Opløsningen) var balloelektrisk neutralt, altsaa under Sprøjtningen udviklede lige mange positive og negative Elektricitetsbærere, var med Henblik paa den endnu dunkle Teori for Balloelektriciteten saa interessant, at vi ansaa det for paakrævet at undersøge ogsaa Aminosyrerne i denne Retning. Det isoelektriske Punkts Beliggenhed er velkendt for mange af disse, og ved samtidige Brintionconcentrationsbestemmelser og balloelektriske Bestemmelser var det derfor sandsynligt, at man kunde opnaa interessante Resultater.

Der optraadte imidlertid under dette Arbejde store tekniske Vanskeligheder, da Opløsninger af Aminosyrer viste sig stærkt foranderlige i balloelektrisk Henseende ved mindste Spor af Urenheder. Balloelektriciteten af en Opløsning af *n* Glycin stiger saaledes ved Berøring med Filtrerpapir fra 5,5 til 12,5. Forholdet var altsaa ganske som det tidligere

¹) Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet. Bd. 12. 1915—17.

er paavist for Vandets Vedkommende af C. CHRISTIANSEN¹. Under de samme Forhold steg nemlig Balloelektriciteten af Ledningsevnevand fra 11,5 til 20; en Opløsning af $n/_{10}$ NaCl gav derimod baade før og efter Berøring med Filtrerpapir ganske samme Balloelektricitet ($\div 0,5$).

Endvidere maatte man tage Hensyn til følgende Muligheder for Fejlkilder: 1) Luftens Kulsyre 2) Glasalkalier 3) det til Fortyndingerne anvendte Vand.

Det viste sig nemlig at spille en meget stor Rolle, om Opløsningerne var fremstillet med alm. destilleret Vand, med kulsyre-frit destilleret Vand eller med dobbelt destilleret Ledningsevnevand, og det viste sig, at saavel Balloelektricitet som Brintionconcentration forandrede sig ved Henstand i almindelige Reagensglas, medens dette ikke var Tilfældet, naar der anvendtes Reagensglas af Jenaglas.

Efter en stor Mængde indledende Forsøg, der maatte kasseres, foretoges derfor Opløsningen af de rene Stoffer i Vand, der var destilleret først med Kaliumpermanganat og Svovlsyre gennem Svalerør af Jenaglas, derefter med Barytvand gennem Svalerør af Sølv og tilsidst udkøgt og kulsyre-frit opbevaret i damprensede Jenakolber med tilhørende Buretteer af Jenaglas. Ledningsevnen af dette Vand var $1 \cdot 10^{+6}$.

Alle Maalekolber, Pipetter osv., der benyttedes til Fremstillingen og Opbevaringen af Opløsningerne var af Jenaglas. Til de balloelektriske Forsøg konstruerede C. CHRISTIANSEN et særligt lille Ballometer, fuldstændig af Jenaglas og Platin og indrettet saaledes, at den samme Vædskemængde under Undersøgelsen stadig cirkulerede i Apparatet og bagefter kunde benyttes til Bestemmelse af

¹ C. CHRISTIANSEN: Experimentalundersøgelser over Gnidningselektricitetens Oprindelse III. Det kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandling. 1911. No. 3.

Brintionconcentrationen. Ved de sædvanlige Ballometre gaar nemlig Vædsken til Spilde, men af Hensyn til de nævnte Fejlkilder var det ved de planlagte Undersøgelser af stor Vigtighed, at baade Balloelectriciteten og Brintionconcentrationen kunde bestemmes paa samme Vædske.

Apparatet, som ses paa Fig. 4, var indrettet paa følgende Maade: A er Sprøjterøret, der er indsmeltet i den større

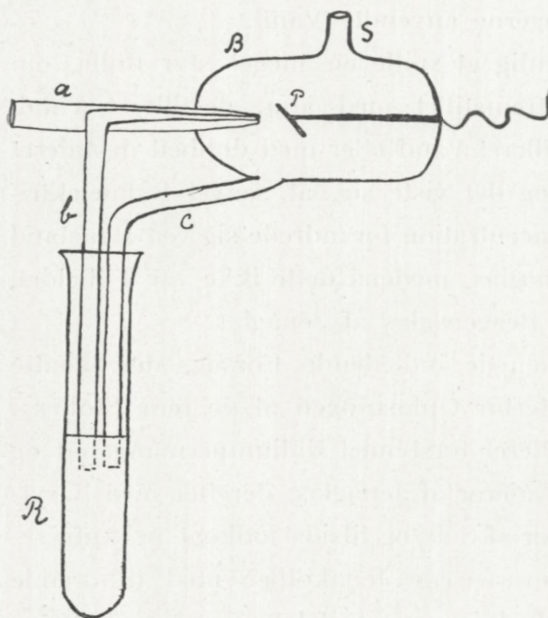


Fig. 4.

Beholder, B, der indeholder Platinpladen, P, som er i ledende Forbindelse med Kvadrantelektrometret. S er Skorstenen, hvorigennem de fraspaltede Elektricitetsbærere undviger. Gennem Røret, b, opsuges den Vædske, der skal undersøges, af den gennem a passerende Luftstrøm, og

efter at have sprøjtet mod Platinpladen dryppes den atter tilbage gennem Røret C. Reagensglasset, R er af Jenaglas og indeholder 10 cc. af den Opløsning, der skal undersøges. Umiddelbart efter den balloelektriske Undersøgelse foretages kolorimetrisk Brintionconcentrationsbestemmelse ad modum S. P. L. SØRENSEN¹.

Elektrometrisk Brintionconcentrationsbestemmelse var umulig paa Grund af Vædskernes minimale Ledningsevne,

¹ Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet. 1909. Bd. 8.

og det var heller ikke tilraadeligt at tilsætte Stødpuder eller Salte, da disse forandrer Vædskens balloelektriske Forhold meget stærkt. Da Vædskerne kun bestod af en Opløsning af en Ampholyt, tilsat en ringe Mængde Syre eller Base, er de vundne Tal for Brintionconcentrationerne næppe saa sikre, som det var at ønske.

Glycin $CH_2(NH_2) \cdot COOH$.

Den første Aminosyre, der undersøgtes, var Glycinet, hvis isoelektriske Punkt ligger ved $pH = 6,1^1$, og der mødte os strax den Skuffelse, at Ballogrammet var af en helt anden Karakter end de tidligere omtalte Ballogrammer for Æggehvdestoffer. Det viste ingen bratte Svingninger fra positiv til negativ Balloelektricitet, og stigende Syretilsætning bevirkede kun en jævn Synken af den balloelektriske Kurve henimod Nullinien. Forsøgene gentoges talrige Gange med de følgende Fortyndinger af Glycinet: $n/_{1600}$, $n/_{400}$, $n/_{100}$, $n/_{20}$ og $n/_{2}$ og med forskellige Syrer (Saltsyre, Eddikesyre, Phosphorsyre, Borsyre) uden at der opdagedes nogensomhelst Uregelmæssighed i Kurverne.

Tabel 5 indeholder nogle af disse Forsøg med Saltsyre- og Natron-Tilsætning og de tilhørende Brintionexponenter,

Glycinopløsningerne alene uden Tilsætninger viste følgende Balloelektricitet: $2n : 11$, $n : 12,8$, $n/_{2} : 17$, $n/_{4} : 18,6$, $n/_{16} : 12,5$, $n/_{32} : 26$, $n/_{64} : 26$, $n/_{128} : 12,5$, $n/_{1024} : 10$; Lednings-
evnevand : 12. Der findes altsaa et Maximum ved omtrent $n/_{50}$ Glycin.

Det er bekendt fra C. CHRISTIANSENS tidligere Undersøgelser, at Syrer, Baser og Salte nedsætter Vandets Balloelektricitet stærkt, saaledes at den ved en vis — ret varierende

¹ L. MICHAELIS. Biochem. Zeitschr. 47. 250. 1912.

— Concentration bliver 0 og ved højere Concentration bliver svagt negativ.

Vand kan jo opfattes som et amphotert Stof, og parallelle Undersøgelser foretoges derfor ogsaa med Glycinet. Vi fandt, at $n/_{100}$ Glycin gav balloelektrisk Neutralitet med henholdsvis $n/_{256}$ HCl , $n/_{32}$ $NaOH$ og $n/_{32}$ $NaCl$, og $n/_{2}$ Glycin med $n/_{64}$ HCl , $n/_{8}$ $NaOH$ og $n/_{32}$ $NaCl$. Det synes altsaa, som om den Syre- og Base-Concentration, der giver balloelektrisk Neutralitet, er noget afhængig af Glycin-Concentrationen, men at Natriumchlorid-Concentrationen er uafhængig af denne.

Indeholder Glycinopløsningen saa meget Salt, at dens Balloelectricitet ligger i Nærheden af Neutralpunktet, har Tilsætning af Syre eller Base ingensomhelst Indflydelse.

Da C. CHRISTIANSEN tidligere har vist, at Alkoholtilsætning til visse Stoffer har stor balloelektrisk Virkning, prøvedes dette overfor Glycin.

En Tilsætning til $n/_{10}$ Glycin af lige Dele 2 n Alkohol forøgede Balloelectriciteten af $n/_{20}$ Glycin fra 10,6 til 23,6; ogsaa sure og alkaliske Glycinopløsninger fik en stærk Forøgelse af deres Balloelectricitet ved Tilsætning af Alkohol.

Tabel 5.

0,01 n Glycin						0,01 n Alanin					
$10^3 \cdot C_{HCl}$	Ball.	p_H	$10^3 \cdot C_{NaOH}$	Ball.	p_H	$10^3 \cdot C_{HCl}$	Ball.	p_H	$10^3 \cdot C_{NaOH}$	Ball.	p_H
0	17,8	6,75	0,1	13,9	7,6	0	23,5	6,53	0,1	21	7,6
0,1	14,9	5,44	1	9,4	8,1	0,05	13,7	5,5	0,2	20	7,6
0,2	10,6	4,30	2	6,7	8,8	0,1	8,4	4,9	0,3	17,5	7,6
0,5	6,1	3,95	5	3,9	9,16	0,15	6,1	4,5	0,4	15,6	8,1
5	0,3	2,9	50	$\div 0,4$	> 16	0,2	5,6	4,3	10	0,6	8,1
50	0	1,53	0,3	4,4	4,05	8,1
..	0,5	3,4	3,95	8,1
..	1	0,7	3,65	8,1

Alanin. $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$.

Heller ikke Alaninets isoelektriske Punkt kunde opdages balloelektrisk. Der undersøgtes Alaninconcentrationerne: $n/_{1000}$, $n/_{500}$, $n/_{100}$, $n/_{40}$ og $n/_{20}$, og baade Saltsyre, Eddikesyre, Phosphorsyre og Borsyre prøvedes, men Resultaterne var omtrent som ved Glycin. Tabel 6 viser en af Forsøgsrækkerne.

Tilsætning af Alkohol til en Concentration af 0,2 *n* Alkohol forøgede Udslaget af baade neutrale, sure og alkaliske Blandinger til over det dobbelte.

Salt nedsætter Alaninets Balloelektricitet.

 β -Alanin. $CH_2(NH_2) \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Dette Stof undersøgtes kun i Concentrationen $n/_{100}$ og kun med Phosphorsyre og Natron. Det gav meget smaa Udslag, idet den rene $n/_{100}$ β -Alanin-Opløsning, der gav det største Udslag, kun havde Balloelektriciteten 3, og dette nedsattes yderligere af saavel Syre som Base.

 α -Amino-Smørsyre. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$.

Ballogrammet af dette Stof for Concentrationen 0,01 *n* ses paa Fig. 5. Den Kurve, der er mærket: Alkohol, er forskellig fra den anden derved, at der foruden Aminosyre og Saltsyre ogsaa er 0,02 *n* Alkohol tilstede i alle Blandingerne. Abscissen forestiller p_H , Ordinaten det balloelektriske Udslag.

Figuren viser det højst mærkelige Forhold, at de to Kurver med og uden Alkohol skærer hinanden paa Nul-linien ved $p_H = 4,6$. Før dette Punkt forøger Alkoholen den positive, efter det forøger den den negative Balloelektricitet. For nærmere at oplyse dette interessante Fænomen, gennemførtes Bestemmelser af samme Art ogsaa i Concen-

trationerne: 0,015, 0,005, og 0,002 *n* Amino-Smørsyre. Resultaterne er samlede i Tabel 6. Det viste sig, at den mest fortyndede af disse Opløsninger (0,002 *n*) ikke skar Nullinien ved nogen af de anvendte Syreconcentrationer,

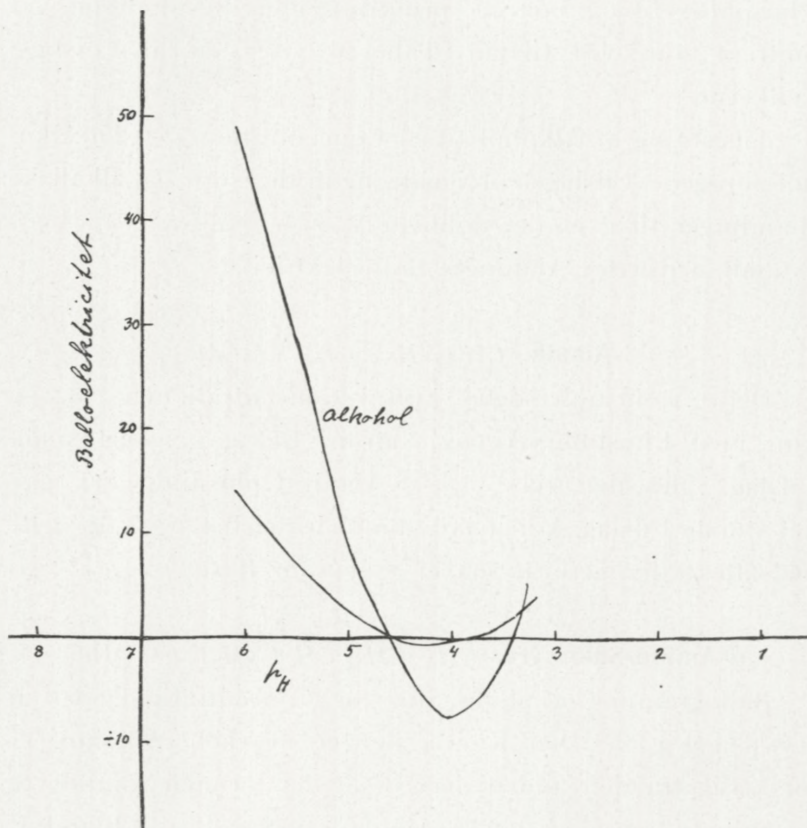


Fig. 5. Amino-Smørsyre.

hvorimod Kurven for 0,015 *n* Amino-Smørsyre skærer ved $pH = 5$, dens tilsvarende Alkoholkurve ved 4,9, og Kurven for 0,005 *n* Amino-Smørsyre berører Nullinien ved $pH = 4,3$, mens dens tilsvarende Alkoholkurve skærer ved 4,15. Disse Punkter, der for Concentrationen 0,01 *n* Amino-Smørsyre faldt fuldstændig sammen, ligger altsaa ogsaa for disse Concentrationer saa nær hinanden, at Forskellen utvivlsomt

Tabel 6. Amino-Smørsyre.

0,002 n A.-S.			0,005 n A.-S.			0,01 n A.-S.			0,015 n A.-S.					
uden Alkohol	m. 0,2 n Alkohol		uden Alkohol	m. 0,2 n Alkohol		uden Alkohol	m. 0,2 n Alkohol		uden Alkohol	m. 0,2 n Alkohol				
Ball. PH	Ball. PH	$10^4 \cdot C_{HCl}$	Ball. PH	Ball. H	$10^4 \cdot C_{HCl}$	Ball. PH	Ball. PH	$10^4 \cdot C_{HCl}$	Ball. PH	Ball. PH	$10^4 \cdot C_{HCl}$			
0	11,2	6,9	36	6,8	0	13,1	6,12	45	6,12	0	10	6,24	41	6,24
0,6	11,2	6,2	14,4	5,5	0,5	4,8	5,15	24	5,35	0,5	5	5,31	26	5,44
0,8	4,2	5,1	11,2	5,4	1	1,2	4,6	10,6	4,7	1	1	4,8	9,1	5,03
1	3,4	4,6	9,4	4,4	2	0	4,3	0,6	4,3	2	-0,6	4,35	-3,1	4,45
2	1,6	4,3	5,9	3,9	4	0,5	3,85	-0,9	3,85	4	0	4,05	-7,8	4,05
5	0,9	3,7	4,6	3,7	10	0,6	3,65	-5	3,68
..	20	3,8	3,22	5	3,3
..	40	5,3	3	15	3

falder indenfor den anvendte Metodes Fejlgrænser. Alkohol synes altsaa ikke at paavirke Amino-Smørsyren i dens første balloelektriske Nulpunkt. Denne Egenskab kunde meget vel tænkes at være karakteristisk for det isoelektriske Punkt, da andre Undersøgelser af C. CHRISTIANSEN har vist, at modsat ladede Complexer (her positive og negative Amino-Smørsyre-Joner) ofte giver modsat balloelektrisk Udslag ved Tilsætning af Alkohol. Imod Antagelsen af, at dette Skæringspunkt svarer til det isoelektriske Punkt taler selvfølgelig den noget forskellige Beliggenhed ved forskellige Concentrationer af Amino-Smørsyre.

Amino-iso-Smørsyre. $(CH_3)_2 \cdot C(NH_2) \cdot COOH$.

Denne undersøgtes i to Concentrationer: nemlig 0,015 og 0,01 normal, med Saltsyre, og med og uden Alkohol. Resultaterne findes i Tabel 7.

Tabel 7. Amino-iso-Smørsyre.

0,01 n A.-i.-S.					0,015 n A.-i.-S.						
		uden Alkohol		m. 0,2 n Alkohol				uden Alkohol		m. 0,2 n Alkohol	
$10^4 \cdot C_{HCl}$	Ball.	p_H	Ball.	p_H	$10^4 \cdot C_{HCl}$	Ball.	p_H	Ball.	p_H		
0	15	6,12	55	6,12	0	16,9	6,2	52,5	6,2		
0,5	3,4	5,31	26	5,4	0,5	8,8	5,31	25	5,31		
1	÷ 1,6	4,83	8,4	4,9	1	1,1	4,95	5,6	4,95		
2	÷ 2,4	4,5	÷ 3,8	4,5	1,5	÷ 1,9	4,74	÷ 4,4	4,74		
4	÷ 0,6	4,1	÷ 7,5	4,1	10	2,5	3,9	÷ 8,8	3,9		
10	1,2	3,7	÷ 4,4	3,7		
20	5,3	3,37	4,4	3,4		
40	7,5	3	16	3		

Kurverne er ikke optegnede, da de fuldstændig ligner Kurven for Amino-Smørsyren. Skæringspunkterne med Nul-

linien ligger for 0,015n Amino-iso-Smørsyre ved $pH = 4,8$ baade med og uden Alkohol, for 0,01n ved $pH = 5$ uden, ved 4,7 med Alkohol. Ogsaa her synes Alkoholen altsaa i

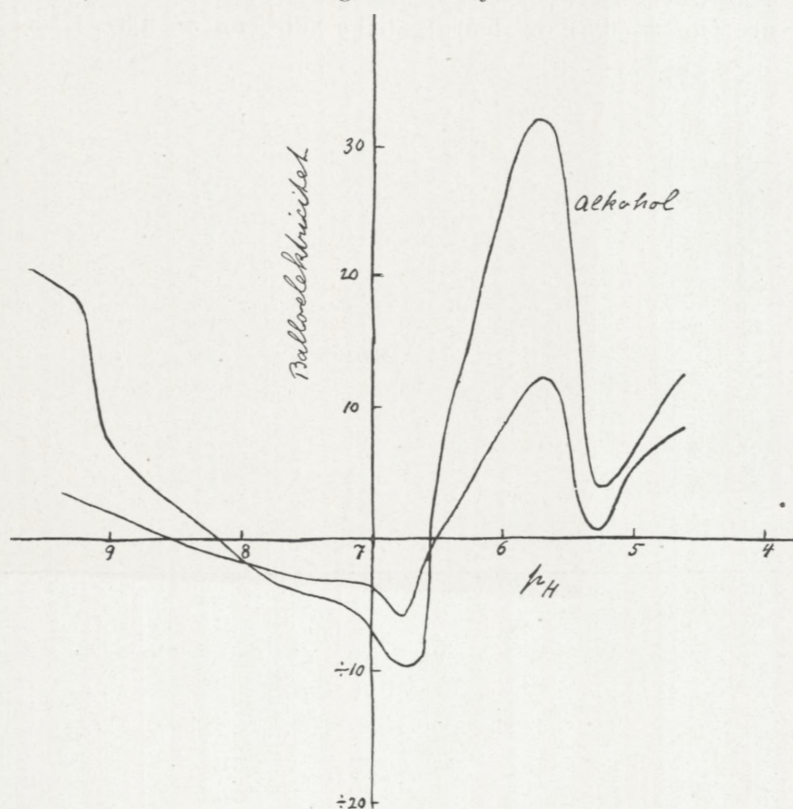


Fig. 6. δ -Amino-Valerianesyre.

Nærheden af det formodede isoelektriske Punkt at være uden Virkning, mens den før og efter dette stærkt forøger henholdsvis det positive og negative balloelektriske Udslag.

δ -Amino-Valerianesyre. $CH_2(NH_2)CH_2CH_2CH_2 \cdot COOH$.

Denne Aminosyre undersøgtes kun i Concentrationen $n/100$, men baade med Saltsyre og Natron og med Alkoholtilsætning (Tabel 8). Ballogrammet er højst ejendommeligt, idet Stoffet selv i Modsætning til alle de andre Stoffer gav

negativt balloelektrisk Udslag og først ved Tilsætning af Syre eller Base blev positiv balloelektrisk. Ballogrammet skærer derfor, som Fig. 6 viser, Nullinien baade paa den sure ($p_H = 6,5$) og den alkaliske Side ($p_H = 8,3$). I Nær-

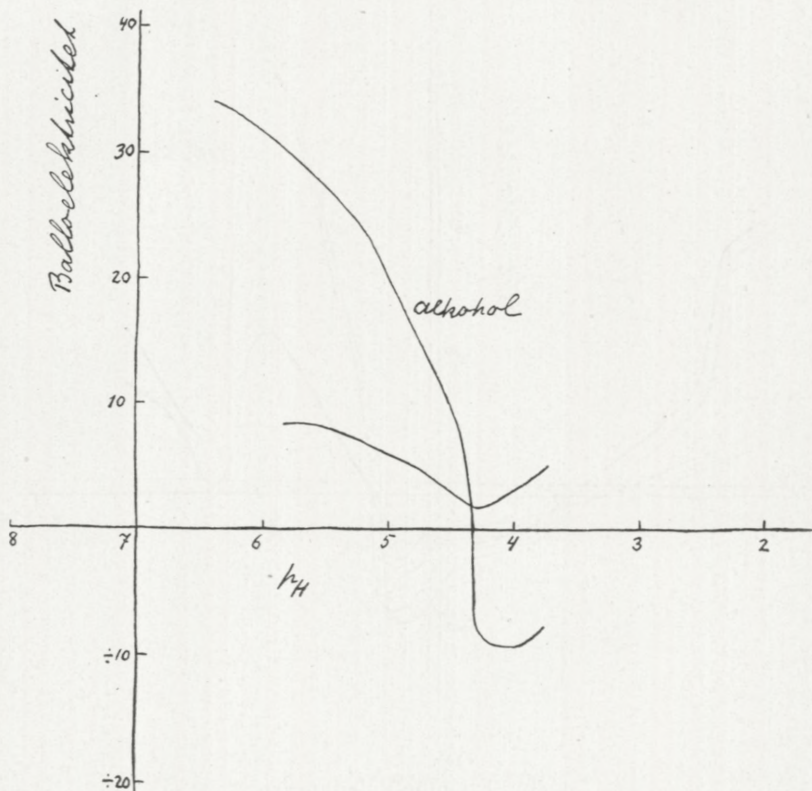


Fig. 7. 0,015 *n* Amino-iso-Valerianesyre.

heden af disse balloelektriske Neutralpunkter har Alkohol ingen eller meget ringe Indflydelse paa Opløsningernes Balloelektricitet, mens det ved andre Concentrationer virker meget stærkt forøgende paa henholdsvis den positive og negative Balloelektricitet.

I to Forsøg tilsattes $\frac{n}{10}$ Natriumchlorid til sure Opløsninger af Amino-Valerinesyre ved $p_H = 5$ og 4,4. Udslaget nedsattes herved henholdsvis fra 4,4 til 1,3 og fra 8,5 til 1,6.

Tabel 8. 0,01 *n* δ -Amino-Valerianesyre.

$10^4 \cdot C_{HCl}$	uden Alkohol		m. 0,2 <i>n</i> Alkohol		$10^4 \cdot C_{HCl}$	uden Alkohol		m. 0,2 <i>n</i> Alkohol	
	Ball.	p_H	Ball.	p_H		Ball.	p_H	Ball.	p_H
0	÷ 2,2	6,65	÷ 8,8	6,65	0	÷ 5,9	6,73	÷ 8,7	6,9
0,5	0,6	6,47	5,1	6,47	0,5	÷ 3,4	6,98	÷ 5,9	7,06
1	4,4	6,24	15,6	6,24	1	÷ 3	7,55	÷ 3,4	7,73
2	8,8	6,00	26	6,00	2	0,3	8,6	2,9	8,6
4	12	5,74	32	5,74	4	2,9	9,09	7	9,09
10	0,7	5,25	3,9	5,25	10	3,4	9,09	12,2	..
20	4,4	5,05	5,6	5,1	20	3,3	9,3	18	9,3
40	8,45	4,65	12,5	4,65	40	3,1	9,63	20	9,63

α -Amino-iso-Valerianesyre $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH \cdot (NH_2) \cdot COOH$ undersøgtes i to Concentrationer, nemlig 0,015 *n* og 0,01 *n* med Saltsyre og med og uden Alkohol. De alkoholfri Ballo-grammer (se Fig. 7) skærer ikke Nullinien; er der 0,2 *n* Alkohol tilstede, ligger der derimod et Skæringspunkt ved $p_H = 4,4$ for 0,015 *n* og ved 4,2 for 0,01 *n* Amino-iso-Valerianesyre. Bestemmelserne findes i Tabel 9.

 Tabel 9. α -Amino-iso-Valerianesyre.

0,01 <i>n</i> Am.-iso-Valerianesyre					0,015 <i>n</i> Am.-iso-Valerianesyre				
$10^4 \cdot C_{HCl}$	uden Alkohol		m. 0,2 <i>n</i> Alkohol		$10^4 \cdot C_{HCl}$	uden Alkohol		m. 0,2 <i>n</i> Alkohol	
	Ball.	p_H	Ball.	p_H		Ball.	p_H	Ball.	p_H
0	9,4	5,82	31,6	5,85	0	8,4	5,82	34	6,4
0,5	6,1	5,1	22,5	5,2	0,5	6,9	5,2	24	5,2
1	3,7	4,8	14,7	4,74	1	4,8	4,74	17,5	4,89
2	1,3	4,3	1,9	4,25	1,5	3,7	4,55	11,2	4,55
4	1,3	4,15	÷ 6,9	4,15	5	1,7	4,3	÷ 7,8	4,3
7	1,6	3,87	÷ 10,6	3,87	7	3	4,05	÷ 9	4,05
10	4,1	3,62	÷ 9,1	3,62	10	5,1	3,74	÷ 7,8	3,8

Leucin. $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$.

Leucin gjordes til Genstand for talrige Undersøgelser, da det viste en meget karakteristisk balloelektrisk Kurve, og da det kunde skaffes til Veje i saa stor Mængde, at det

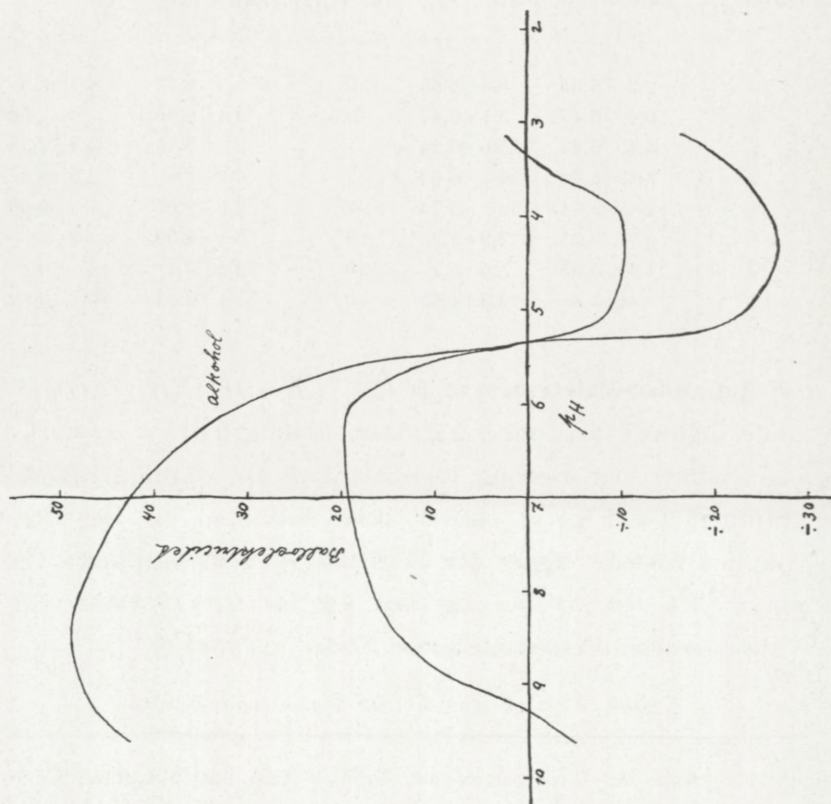


Fig. 8. 0,002 n Leucin.

kunde renses omhyggeligt ved Omkrystallisationer, kontrollerede ved Smeltepunktsbestemmelser.

Paa Fig. 8 med tilhørende Tabel 10 ses dets karakteristiske Ballogram med Saltsyre og Natron med og uden Alkoholtilsætning. Leucinconcentrationen er her 0,002 n. Det ses, at det første Skæringspunkt med Nullinien (isoelektrisk Punkt?) ligger ved $pH = 5,3$ og $C_{HCl} = 10^{-4} \cdot 0,37$.

Tabel 10. 0,002 *n* Leucin.

$10^4 \cdot C_{HCl}$	uden Alkohol		m. 0,2 <i>n</i> Alkohol		$10^4 \cdot C_{NaOH}$	uden Alkohol		m. 0,2 <i>n</i> Alkohol	
	Ball.	p_H	Ball.	p_H		Ball.	p_H	Ball.	p_H
0	19,4	6,2	41,5	6,2	0,5	17	7,45	43	7,45
0,2	7,5	5,5	23	5,5	1	16,6	7,9	47,5	7,9
0,3	0,4	5,4	7,8	5,5	2	14,4	8,4	48	8,4
0,4	÷ 1,6	5,2	÷ 22	5,2	3	12,8	8,75	49	8,55
0,6	÷ 7,5	5,15	÷ 19	5,2	4	10	8,85	48	8,8
0,8	÷ 9,7	4,5	÷ 23,4	4,55	10	2,2	9,16	47	9,16
1	÷ 10,3	4,45	÷ 22,8	4,45	20	+ 4,7	9,63	43	9,6
1,5	÷ 10,3	4	÷ 28,5	4	50	÷ 7,8	>10	33,5	>10
6	÷ 2,5	3,53	÷ 24	3,53	100	÷ 5	..	27	..
8	÷ 0,3	3,37	÷ 21	3,37	500	÷ 1,5	..	31,2	..
10	1,6	3,22	÷ 17	3,22

Forsøgsrækker med andre Leucinconcentrationer og andre Syrer gav de følgende Resultater med Hensyn til Beliggenheden af det hypotetiske isoelektriske Punkt:

Tabel 11.

C_{Leucin}	Syrers Art	Skæringspunktets	
		p_H	$C_{Syrer} \cdot 10^{\div 5}$
0,04 <i>n</i>	Saltsyre	5,05	27
0,02	—	5,05	11
0,015	—	5,15	9
0,01	—	5	7,3
0,01	—	5,1	7,2
0,002	—	5,1	7
0,002	—	5,3	3,7
0,01	Eddikesyre	5,05	10
0,002	—	4,9	9
0,01	Phosphorsyre	5,13	8,3
0,002	Trichloreddikesyre	4,4	8

Alle Syreconcentrationerne er beregnede molekylært, og det ses af Resultaterne, hvoraf nogle er fremgaaet af Dobbeltsforsøg, anstillede til forskellige Tider med samme Concen-

trationer, at Syreconcentrationerne med to Undtagelser ligger ret nær hinanden.

Det omdebatterede Punkts p_H ligger for næsten alle Forsøgsrækker mellem 5 og 5,3; kun Trichloreddikesyren og tildels Eddikesyren viser her et afvigende Forhold, men dette skyldes vistnok, at disse Syrer i sig selv har meget ejendommelige balloelektriske Virkninger¹.

Ogsaa Citronsyre og Vinsyre undersøgtes og gav lignende Resultater, som dog ikke skal meddeles, da Teknikken ved disse Forsøgsrækker ikke var ganske korrekt.

Virkningen af Tilsætning af Borsyre prøvedes ogsaa, men gav fuldstændig afvigende Resultater. Det tilsattes i Concentrationer indtil 0,25 mol. og p_H varierede mellem 6,2 og 5,25, men Udslaget var stadig positivt og omtrent uforandret det samme som af den rene $n/_{100}$ Leucin.

Forsøgene med Leucin viste, hvor overordentlig stor Betydning Indførelsen af de tidligere nævnte Forsigtighedsregler ved Fremstillingen og Fortyndingen af Aminosyrerne havde. Det var de uregelmæssige Forsøgsresultater under Undersøgelsen af dette Stof, der oprindeligt gav os Anledning til at foretage de nævnte Forbedringer i Teknikken og de følgende Tal, der fandtes før disse Forbedringer, viser, naar man sammenligner dem med Tallene paa S. 27, at der i ikke helt rene Opløsninger kræves betydeligt større Syremængder for at naa det hypotetiske isoelektriske Punkt.

Tabel 12.

C_{Leucin}	Syrens Art	$C_{\text{Syre}} \cdot 10^{\div 5}$ v. Skæringsp.
0,0156 <i>n</i>	Saltsyre	30
0,01 -	Eddikesyre	100
0,01 -	Phosphorsyre	27
0,01 -	Citronsyre	17
0,01 -	Vinsyre	17

¹ C. CHRISTIANSEN I. c.

Selve Kurveforløbet og Størrelsen af Udslagene synes at være ens for de forskellige Syrer (undtagen Borsyre og Trichloreddikesyre) og kun at afhænge af Brintionconcentrationen.

Naar $\frac{n}{100}$ Leucin er mættet med henholdsvis Syre og Base ($\frac{n}{100}$ Saltsyre eller $\frac{n}{100}$ Natron) giver det Balloelektriciteten resp. $+ 13,4$ og $\div 13,4$. Tilsættes lige Dele 2 mol. Alkohol, bliver baade det sure og det alkaliske Salt stærkt positive, det sidste stærkest. Indeholdt $\frac{n}{100}$ Leucin $\frac{n}{4}$ Saltsyre, var Balloelektriciteten 9,4; indeholdt $\frac{n}{100}$ Leucin $\frac{n}{4}$ Natron, var Balloelektriciteten $\div 1,8$.

Hvad Balloelektriciteten af elektrolytfri Leucinopløsninger angaar, da stiger denne med Leucinconcentrationen, som det ses af den følgende lille Tabel, der ogsaa indeholder Forsøg med Tilsætning af Alkohol.

Tabel 13.

x		x blandet med lige Dele ¹		
$\frac{n}{20}$ Leucin	Vand	Balloelek.	Vand Balloelek.	2 n Alkohol Balloelek.
0	10	8,8	14	28,2
0,5	9,5	11,6	11	42,5
1	9	13	11	49,4
2	8	18,5	13,4	60,6
4	6	33,4	17,8	74,6
6	4	48,7	23,4	89
8	2	62,5	32,5	92,5
10	0	76,6	42	95

Tabellen viser, at Alkohol forøger Balloelektriciteten af fortyndede Leucinopløsninger til det tre- eller firedobbelte, mens de stærkere concentrerede Opløsninger ikke paavirkes nær saa stærkt.

Der foretoges foruden de nævnte ogsaa en Del Forsøg under Tilsætning dels af Alkohol, dels af Natriumchlorid ved forskellige Brintionconcentrationer. Disse Forsøgsrækker

anstilledes saaledes, at Concentrationen af Leucin og af Alkohol eller Natriumchlorid var konstant i den enkelte Række, mens C_H varieredes ved Tilsætning af Saltsyre eller Natron. Den grafiske Fremstilling af disse Forsøgsrækker viste, at Alkohol gav langt stejlere, Natriumchlorid langt fladere Ballogrammer end de simple Blandinger, mens Grundformen dog var den samme for dem alle. Alle Kurverne havde eet fælles Punkt, nemlig det omtalte Skæringspunkt, hvis Beliggenhed er mellem $p_H = 5$ og 5.3 .

Med Alkohol fremstilledes kun den i Fig. 8 grafisk optegnede Forsøgsrække. Alkoholconcentrationen var $0,2 n$ Skæringspunktet ligger ved $p_H = 5,3$ og $C_{HCl} = 3,8 \cdot 10^{-5}$.

Med Natriumchlorid fremstilledes de følgende Forsøgsrækker, alle med $0,002 n$ Leucin:

1) $0,001 n NaCl$ gav en Kurve, hvis højeste Punkt var 7, og som skar Nullinien ved $p_H = 5,12$ og $C_{HCl} = 6 \cdot 10^{-5}$.

2) $0,002 n NaCl$: Højeste Punkt: 3,6; Skæringspunkt ved $p_H = 5,1$ og $C_{HCl} = 70 \cdot 10^{-5}$.

3) $0,004 n NaCl$: Højeste Punkt: 2,6; Skæringspunkt ved $p_H = 5,15$ og $C_{HCl} = 18 \cdot 10^{-5}$.

4) $0,01 n NaCl$: Højeste Punkt: 0,9; Skæringspunkt ved $p_H = 5,2$ og $C_{HCl} = 26 \cdot 10^{-5}$.

Leucinets isoelektriske Punkt skal ligge ved $p_H = 6,06^1$, medens det her omtalte Punkt ligger ved $p_H = c. 5,2$. Ikke desto mindre er der meget, der taler for, at det ballolektriske Nulpunkt ved $5,2$ virkelig svarer til Leucinets isoelektriske Punkt. Det er nemlig et for Leucinet absolut karakteristisk Punkt, idet det er uforandret det samme, ligegyldig hvad Leucinconcentration, hvilken Syre, og hvilken Salt- eller Alkohol-Concentration man anvender. Endvidere

¹ Z. f. physikal. Chemie 54. 1906. S. 561.

har Opløsningerne paa begge Sider af dette Punkt modsatte elektriske Egenskaber.

Grunden til, at Punktets p_H findes ved 5,2 og ikke ved 6 kunde maaske tænkes at være den, at Tilsætningen af Indicatordraaben frembragte en konstant Forandring i Brin-
tionconcentrationen af Opløsningerne, idet disse jo er stærkt fortyndede og ganske mangler Stødpuder.

n-Leucin. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$

undersøgtes i Concentrationen $n/100$ og med Phosphorsyre og Natron. Dets Ballogram var omtrent identisk med Leucinet.

Phenylalanin. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$.

Dette Stofs Ballogram fremviser ligesom Leucinet et Punkt, der sandsynligvis maa tydes som det isoelektriske. Det undersøgtes i Concentrationen 0,01 n med Saltsyre og Natron, med og uden Alkohol.

Tabel 14. 0,01 n Phenylalanin.

$10^4 \cdot C_{HCl}$	uden Alkohol		m. 0.2 n Alkohol	
	Balloel.	p_H	Balloel.	p_H
0	19,7	6,2	52	6,2
1	13,7	4,9	38	4,9
2	5,9	4,55	20,6	4,55
3	÷ 1	4,3	5,1	4,55
4	÷ 3,4	4,2	÷ 5	..
5	÷ 5,2	..	÷ 11,2	..
10	÷ 4,1	..	÷ 21,3	3,7
15	0	3,37	÷ 12	3,37
20	2,2	3,22	÷ 6,7	3,22

Det første Skæringspunkt med Nullinien ligger ved $p_H = 4,33$ for Forsøgsrækken uden Alkohol, og med Alkohol

ligger det ogsaa meget nær herved. Det isoelektriske Punkt for Phenylalanin ligger som bekendt ved 4,5¹.

Tilsætning af Natron virker omtrent paa samme Maade som ved Leucinet, idet der ogsaa paa den alkaliske Side bliver et Skæringspunkt med Nullinien (ved 0,001 *n* NaOH). C_H her blev ikke bestemt.

Endvidere undersøgtes følgende Ampholyter, der gav mindre interessante Resultater:

Asparaginsyre: $COOH \cdot CH(NH_2)CH_2 \cdot COOH$, undersøgtes i $n/_{100}$ Opløsning. Den gav hverken alene eller med Saltsyre eller Natron noget Udslag i Ballometret.

Glutaminsyre: $COOH \cdot CH(NH_2)CH_2)_2 \cdot COOH$ undersøgtes i $n/_{100}$ Opløsning. Den gav intet Udslag, hverken alene eller ved Tilsætning af Phosphorsyre, derimod gav den med Natron et ringe Udslag, der naaede sit Maximum (2,7) ved Neutralisationspunktet af Syren og derefter atter aftog.

α -Amino-Adipinsyre: $COOH \cdot CH(NH_2)(CH_2)_3 \cdot COOH$ undersøgtes i 0,025 *n* Opløsning. Den gav baade alene og med Saltsyre og Natron et ringe Udslag paa omtrent 2.

Lysinchlorid: $NH_2(CH_2)_4 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH + 2 HCl$ undersøgtes i 0,025 *n* Opløsning, men gav intet Udslag, hverken alene, eller ved Tilsætning af Base.

Asparagin: $NH_2 \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot COOH$ undersøgtes i 0,01 *n* Opløsning. Den gav et Udslag paa 8, der langsomt aftog ved Tilsætning af baade Syre og Base.

Serin: $CH_2(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ undersøgtes i 0,01 *n* Opløsning. Den gav et Udslag paa 10,4, der langsomt aftog ved Tilsætning af Phosphorsyre eller Natron.

α -Amino- δ -oxy-Valerianesyre. $CH_2(OH)(CH_2)_2CH(NH_2) \cdot COOH$ undersøgtes i 0,01 *n* Opløsning med Salt-

¹ L. MICHAELIS. Biochem. Zeitschr. 47. 250. 1912.

syre og Natron og med og uden Alkohol. Alene havde det Balloelektriciteten 19. Ved Tilsætning af Saltsyre sank Udslaget langsomt, indtil det blev 0 omtrent ved $p_H = 1,7$ ($0,02 n HCl$); ved Tilsætning af Natron sank det langsomt paa ganske lignende Maade og blev 0 ved omtrent $p_H = 12$ ($0,02 n NaOH$). En Alkoholtilsætning paa $0,2 n$ gav en ganske tilsvarende, men højere liggende Kurve, hvis højeste Punkt svarede til den neutrale Aminosyreopløsning og gav Udslaget 39.

Acetoxim: $(CH_3)_2 \cdot C : N \cdot OH$ undersøgtes i $0,01 n$ Opløsning. Dette gav Udslaget 12,2, som sank langsomt ved Tilsætning af Saltsyre, indtil et Minimum med Balloelektriciteten 4,25 naaedes ved $p_H = 4,05$, hvorefter Udslaget atter blev større. Udslaget forøgedes paa hele denne Strækning baade ved Tilsætning af $0,2 n$ Alkohol og af $0,1 n$ Natriumchlorid til henved det dobbelte. Tilsætning af Natron forøgede Udslaget til omtrent 17 (ved $p_H = 9,3$). Paa den alkaliske Side havde Alkohol forøgende, Natriumchlorid formindskende Virkning paa Udslaget; ved et givet Punkt, nemlig $p_H = 6,6$ var Salttilsætning uden Virkning.

Ogsaa en stærkere Concentration af Acetoxim undersøgtes, nemlig $0,05 n$. I denne Concentration virkede $0,1 n NaCl$ stærkt forøgende paa Udslaget baade paa sur og alkalisk Side.

Amino-Benzoesyre. $C_6H_4(NH_2) \cdot COOH$. Baade *o*, *m* og *p* prøvedes, men gav alle kun minimal balloelektrisk Virkning, baade alene og med Syre eller Base.

Theobromin, $C_5H_2(CH_3)_2 \cdot N_4O_2$ undersøgtes i Concentrationerne $0,0017$, $0,005$ og $0,01 n$ med Saltsyre og med og uden Alkohol. Det balloelektriske Udslag var for alle disse Concentrationer i ren Opløsning omtrent 16, og det sank ved Tilsætning af Saltsyre stærkt, indtil Kurven skærer Nullinien omtrent ved $p_H = 4,05$ for alle Concentrationer,

hvorefter Udslaget blev negativt. Alkoholtilsætning virkede ens baade før og efter dette Neutralpunkt, idet Udslaget ved alle Brintionconcentrationer (undersøgt mellem $p_H = 6,5$ og $3,7$) var stærkt positivt, men alle tre Alkoholkurver viste et udtalt Minimum ved $p_H = 4$.

Ifølge Litteraturen ligger det isoelektriske Punkt for Theobromin ved $p_H = 5,2^1$.

Kakodylsyre, $(CH_3)_2 AsO \cdot OH$; $0,01 n$ Kakodylsyre havde $p_H = 4,74$ og gav i sig selv Balloelectriciteten 10. Ved Tilsætning af Saltsyre aftog Udslaget, indtil Kurven skar Nullinien ved $p_H = 3,85$, hvorefter Udslagene blev negative. $0,02 n$ Kakodylsyre, blandet med $0,02 n$ Saltsyre, var balloelektrisk neutral ($p_H = 2,35$) ligesom ogsaa en endnu surere Opløsning ($p_H = 1,9$).

Alkoholtilsætning bevirkede her ligesom ved Theobromin og Theophyllin positivt Udslag baade før og efter Skæringspunktet ($p_H = 3,85$) af den alkoholfri Kurve, men med et Minimum svarende til dette.

Kakodylsyrens isoelektriske Punkt ligger ved $p_H = 3,9^2$, altsaa meget nær ved det her omtalte Punkt.

Stærkere Kakodylsyreopløsninger ($0,05 n$ og $0,025 n$) var i sig selv svagt negativt balloelektriske og forandredes kun lidt ved Saltsyretilsætning.

Slutning.

Det vigtigste Resultat af de foreliggende Undersøgelser er, at visse Ampholyters isoelektriske Punkt synes at være neutralt i balloelektrisk Henseende, mens dette Punkt for andre Ampholyters Vedkommende ikke kan findes paa Ballogrammet.

Da Serumalbumin og Ægalbumin i udpræget Grad viser

¹ L. MICHAELIS u. H. DAVIDSOHN. Biochem. Zeitschr. 30. 143. 1910. Interessant er det, at Forf. finder Krystallisationsoptimum ved $p_H = 4$.

² Zeitschr. f. physik. Chemie 54. 1906. S. 561.

dette Punkt, og da det fra W. Paulis¹ Undersøgelser er bekendt, at disse Stoffers Joner er stærkt hydratiserede, er det rimeligt at antage, at det er Hydratiseringen af Jonerne, der gør dem balloelektrisk virksomme. Hvis denne Hydratisering indenfor samme homologe Række stiger med Molekylvægten, — analogt med Alkoholers og Fedtsyrers Hydratdannelse², — bliver det forstaaeligt, at Glycin- og Alanin-Jonerne er balloelektrisk uvirksomme, medens Amino-Smørsyre, Amino-Valerianesyre og Leucin frembyder Ballogrammer med karakteristiske Punkter, der med megen Sandsynlighed kan tydes som isoelektriske.

Efterskrift af JOHANNE CHRISTIANSEN.

Forsøgene i ovenstaaende Arbejde er udført allerede i 1914 af min Fader og mig i Forening. Arbejdet blev dengang foreløbig henlagt, da de Forsøgsresultater, vi opnaaede, var vanskelige at tyde, og da vi haabede senere at blive istand til at kunne fortolke dem, naar først visse andre Sider af Balloelektriciteten var opklarede. Navnlig haabede min Fader, at det af ham i 1916—17 konstruerede Kondensatorballometer vilde være en stor Hjælp ogsaa ved Arbejdet med amphotere Stoffer. Ved min Faders Død i 1917 forhindredes Planerne om at vende tilbage til dette Arbejde i Fællesskab, og jeg har derfor anset det for rigtigt at udgive det foreliggende Forsøgsmateriale med en kortfattet Text, da det, selv om det er ufuldstændigt, dog er værdifuldt som Grundlag for fortsatte balloelektriske Forsøg med disse Stoffer.

¹ l. c.

² JOHANNE CRISTIANSEN. Zeitschr. f. physikal. Chemie 92. 257. 1917.

³ C. CHRISTIANSEN. Experimentalundersøgelser over Gnidningselektricitetens Oprindelse VIII. Vid. Selsk. math.-fysiske Meddel. II, 7. 1919.

