

REAKCIA TANÍNU SO ŽELATÍNOU

V. ZITKO, J. ROSÍK

ČSAV, Chemický ústav Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Pri tanín—želatínovom čerení ovocných štiav a vína významnú úlohu má elektrický náboj komplexov vznikajúcich pri reakcii tanínu so želatínou [1, 2]. V literatúre (napríklad [3—8]) nachádzame mnoho prác venovaných reakcii rastlinných trieslovín so želatínou, kolagénom, prípadne s inými látkami bielkovinového charakteru.

Donedávna najrozšírejšou teóriou, vysvetľujúcou reakciu tanínu so želatínou, bola teória H. R. Proctera a J. A. Wilsona. Podľa tejto teórie reakcia tanínu so želatínou spočíva v neutralizácii kladného náboja molekúl želatíny zápornými nábojmi molekúl tanínu a vo vyvločkovaní takto vzniknutých nenabitých komplexov [8]. Hydrolyzovateľné triesloviny obsahujú karboxylové skupiny s pK 4,23 [3]; nemajú však koloidný charakter, ktorý predpokladá uvedená teória. Hydroxylové skupiny trieslovín disociujú až pri hodnotách pH okolo 8 [7], kde však už množstvo trieslovín viazaných želatínou prudko klesá [6]. W. Grassmann ukázal, že triesloviny sa kvantitatívne zrážajú kondenzačnými produktmi močoviny a formaldehydu, kde jediným druhom reaktívnych skupín je peptidická skupina $—CO—NH—$ [6]. K podobným záverom o dominantnej úlohe peptidickej skupiny v reakcii látok bielkovinového charakteru s rastlinnými trieslovinami prichádza K. H. Gustavson pri sledovaní väzby rastlinných trieslovín na polyamid. Z toho usudzuje, že pri reakcii tanínu so želatínou sa molekuly tanínu viažu na peptidické skupiny želatíny vodíkovými mostíkmi prostredníctvom vodíkových atómov fenolických hydroxylových skupín [6].

V predloženej práci sledujeme závislosť elektroforetickej pohyblivosti komplexov tanínu a želatíny od ich váhového pomeru v sústave, a to pri hodnotách pH ležiacich mimo oblasti flokulácie na kyslej, ako aj na alkalickú stranu izoelektrického bodu želatíny (pH 4,75). Pretože nedochádza k flokulácii, priebeh reakcie sledujeme i meraním relatívnej viskozity. Použitý tanín a želatínu sme okrem iného charakterizovali stanovením počtu disociovateľných skupín a ich disociačných konštánt. V oblasti flokulácie sme určili závislosť množstva tanínu viazaného želatínou od pH stanovením voľného tanínu.

Experimentálna časť

V práci sa použila želatína pre potravinárske účely „super extra“ s obsahom 84,24 % sušiny, 18,0 % celkového dusíka a 2,18 % popola. Demineralizácia sa uskutočnila metódou J. H. Northrupa a M. Kunitza [9]; získaný produkt mal 79,90 % sušiny, 17,1 % celkového dusíka a 0,054 % popola.

Použitý tanín bol preparát „Gerbsäure rein Pulver DAB 6“, vyrobený VEB Berlin-Chemie, Berlin Adlershof. Preparát mal 90,2 % sušiny a 0,09 % popola.

Počet disociovatelných skupín a ich disociačné konštanty sa stanovili potenciometrickou titráciou 1 % roztokov v dusíkovej atmosfére. Závislosť pH od množstva pridanej kyseliny, resp. lúhu — titračná krivka — vyhodnotila sa za predpokladu, že všetky disociovatelné skupiny jedného druhu majú rovnakú disociačnú konštantu a že sa vzájomne elektrostaticky neovplyvňujú [10]. Pri titracii roztoku želatíny v kyslej oblasti sa pH meralo antimónovou elektródou, ktorá v tomto prípade poskytovala reprodukovateľnejšie hodnoty než vysokohodnotná sklenená elektróda, ktorá sa použila pri všetkých ostatných meraniach. Merania sa uskutočnili elektrónkovým kompenzačným potenciometrom „Radiometer“.

Pri vyhodnocovaní titračných kriviek sa vychádzalo z rovnice

$$\frac{r}{A} = kn - kr, \quad (1)$$

kde r = množstvo viazaných iónov H^+ , resp. OH^- v ekv./g,

n = počet centier asociácie,

k = konštanta asociácie,

A = koncentrácia voľných iónov H^+ , resp. OH^- , ktorá sa určila zo vzťahu $A = a/f$,

a = potenciometricky stanovená aktivita H^+ , resp. OH^- ,

f = aktivitný koeficient.

Aktivitné koeficienty v prípade kyseliny soľnej sa brali z tabuliek [11], v prípade hydroxydu sodného z tabuliek [12]. Množstvo viazaných iónov sa určilo podľa vzťahu

$$C = c_a - A, \quad (2)$$

kde C = množstvo viazaných iónov,

c_a = analytická koncentrácia iónov.

Molekulová váha želatíny sa stanovila viskozimetricky na základe údajov G. Scatcharda a spolupracovníkov [13]. $\bar{M}_n = 53\,000$.

Molekulová váha tanínu sa vypočítala z hodnoty difúzneho koeficienta. Tento sa stanovil v prístroji pre mikroelektroforézu Kern LK 30 pre 1 % roztok tanínu vo veronalovom tlmivom roztoku o pH 2,27 metódou H. Labharta a spolupracovníkov [14]. Takto určená molekulová váha tanínu je 1100.

Na určenie množstva tanínu viazaného pri reakcii so želatínou sa stanovilo množstvo voľného tanínu v roztoku po vyvločkování komplexov tanínu a želatíny. Stanovenie sa vykonalo meraním extinkcie vhodne zriedeného roztoku pri vlnovej dĺžke 275 mμ na základe kalibračnej krivky. Na meranie sa použil spektrofotometer UVISPEC Hilger.

Elektroforetické sledovanie reakcie tanínu so želatínou sa uskutočnilo prístrojom Kern LK 30 vo veronalovom tlmivom roztoku. Pred meraním sa vzorky 24 hodín dialyzovali proti základnému tlmivému roztoku.

Relatívna viskozita sa merala Ubbelohdeho viskozimetrom pri 20 °C.

Výsledky a diskusia

1. Závislosť náboja molekúl želatíny a tanínu od pH

Charakteristiky disociovatelných skupín želatíny stanovené potenciometrickou titráciou sú uvedené v tab. 1. Pre porovnanie sa tu uvádzajú i hodnoty určené inými autormi [15, 16], ako aj počet disociovatelných skupín

Tabuľka 1
Disociovateľné skupiny želatíny

Skupina	Počet		pK	Katz—Maurer [15]		Combet [16]		Ward [17]	Ozna- čenie
	ekv. g · 10 ⁵	ekv. mól		ekv. g · 10 ⁵	pK	ekv. g · 10 ⁵	pK	ekv. mól	
karboxyl	87 24,7	46 13	3,60 5,21	113	4,35	113	4,28	65	n_1, k_{n_1} n_2, k_{n_2}
imidazol	—	—	—	7,5	6,70	4,5	6,90	3	
α -amino	—	—	—	1,9	8,20	—	—	2	
ε -amino	49,5	26	9,70	38	—	39	9,82	21	m_1, k_{m_1}
guanidín	37,8	20	—	46	—	—	—	30	m_2, k_{m_2}

podľa údajov A. G. Warda [17] o obsahu aminokyselín v želatíne po prepočítaní na molekulovú váhu 53 000.

Rozdiel medzi stanoveným počtom karboxylových skupín a ich počtom podľa [17] možno pripísať prítomnosti niektorých karboxylových skupín vo forme amidov. Imidazolové a α -aminoskupiny sa pri potenciometrickej titracii stanovili spolu s ε -aminoskupinami. Guanidínové skupiny v dôsledku vysokej hodnoty pK nie je možné titračne stanoviť. V ďalších výpočtoch sa za základ brala hodnota pK = 12 [18] a ich počet sa stanovil z experimentálne určenej hodnoty náboja molekuly želatíny pri pH = 7,0. (Z rovnice (3) vyplýva, že pri pH = 7,0 je náboj molekuly želatíny určený práve počtom guanidínových skupín.)

Závislosť náboja molekúl želatíny od pH sa odvodila na základe rovnice (1). (Pod nábojom rozumieme množstvo disociovaných skupín v ekvivalentoch na 1 mól želatíny.) Asociáciou iónov H⁺, resp. OH⁻ sa neutralizuje náboj príslušného centra asociácie, preto počet nabitých skupín je $n-r$, pričom tieto hodnoty sa vzťahujú na 1 mól. Pre počet nábojov platí:

$$q = m_1 + m_2 - n_1 - n_2 + \sum_j \frac{\alpha_{H^+}}{k_j + \alpha_{H^+}} j - \sum_p \frac{\alpha_{H^+}}{k_p + \alpha_{H^+}} p, \quad (j = n_1, n_2 \quad p = m_1, m_2) \quad (3)$$

kde m_i, n_i = počet disociovateľných skupín podľa označenia v tab. 1,
 k_{m_i}, k_{n_i} = príslušné kyslé disociačné konštanty.

Závislosť náboja molekuly želatíny od pH je znázornená na diagrame 1. Rovnica (3) vystihuje experimentálne stanovený priebeh v rozmedzí hodnôt pH 3—10.

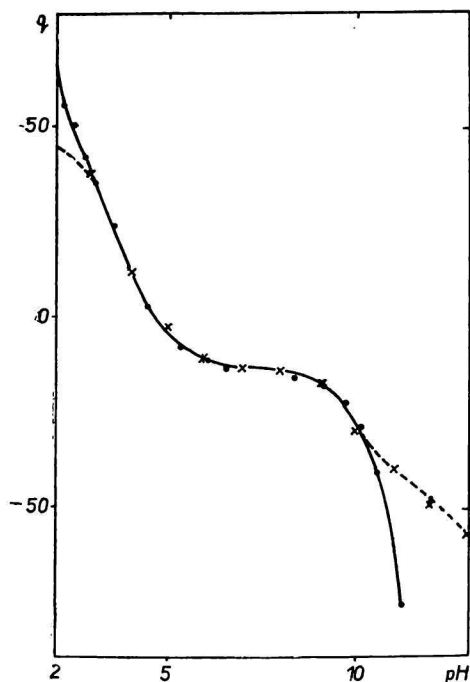


Diagram 1. Závislosť náboja molekuly želatíny od pH.

na osi úsečiek: pH

na osi poradníc: náboj q

(počet disociovaných skupín v $\frac{\text{ekv.}}{\text{mól}}$)

... stanovené hodnoty

xxx hodnoty vypočítané z rovnice (3)

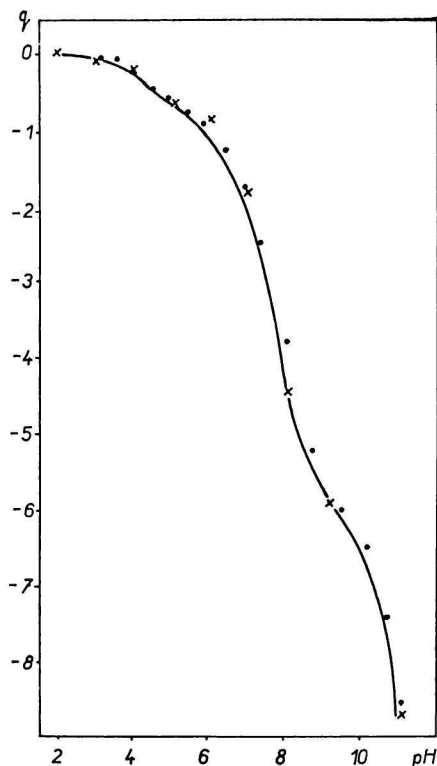


Diagram 2. Závislosť náboja molekuly tanínu od pH.

na osi úsečiek: pH

na osi poradníc: náboj q

(počet disociovaných skupín v $\frac{\text{ekv.}}{\text{mól}}$)

... stanovené hodnoty

xxx hodnoty vypočítané z rovnice (4)

Charakteristiky disociovatelných skupín tanínu sú uvedené v tab. 2.

Tabuľka 2
Disociovatelné skupiny tanínu

Skupina	Počet		pK	Označenie
	$\frac{\text{ekv.}}{\text{g}} \cdot 10^5$	ekv./mól		
karboxyl	70	0,77	4,33	n_1, k_{n_1}
fenol	470	5,17	7,60	n_2, k_{n_2}
fenol	350	3,86	10,60	n_3, k_{n_3}

Pre počet nábojov platí:

$$q = -n_1 - n_2 - n_3 + \sum_j \frac{\alpha_{H^+}}{k_j + \alpha_{H^+}} \quad (4)$$

$(j = n_1, n_2, n_3)$

Závislosť náboja molekuly tanínu od pH je vyjadrená na diagrame 2.

2. Množstvo tanínu viazaného želatínou

Pri viacerých hodnotách pH v oblasti flokulácie sme stanovili množstvo tanínu viazaného želatínou. Sledovali sme rôzne váhové pomery tanínu a želatíny pri konštantnej koncentrácii želatíny 0,1 g/100 ml.

Získané hodnoty sú znázornené na diagrame 3 ako závislosti množstva tanínu viazaného 1 g želatíny $\left(\frac{T}{Z}\right)_{\text{viaz.}}$ od pH pri konštantných hodnotách celkového váhového pomeru tanínu a želatíny $\left(\frac{T}{Z}\right)$.

Diagram 3. Závislosť množstva viazaného tanínu od pH.

na osi úsečiek: pH

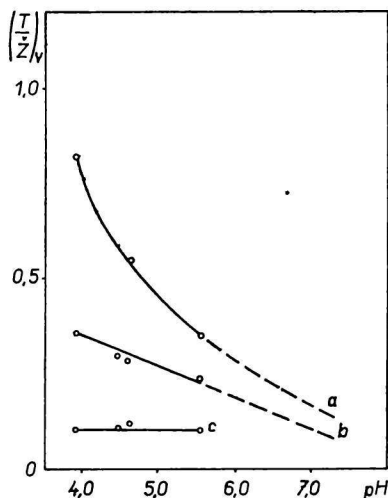
na osi poradí: množstvo tanínu viazaného

1 g želatíny $\left(\frac{T}{Z}\right)_{\text{viaz.}}$

Krivka a: $\left(\frac{T}{Z}\right) = 1,0$;

krivka b: $\left(\frac{T}{Z}\right) = 0,5$;

krivka c: $\left(\frac{T}{Z}\right) = 0,2$.



3. Elektroforetické sledovanie priebehu interakcie

Merania sa uskutočnili vo veronalových tlmivých roztokoch o pH 2,27 a 7,33 pri koncentrácii želatíny 0,25 g/100 ml. Želatína i komplexy želatíny s tanínom vznikajúce pri interakcii sa pohybujú ako jedna zóna. Závislosť elektroforetickej pohyblivosti od $\frac{T}{Z}$ je uvedená na diagrame 4. Pohyblivosť 1 % roztoku tanínu pri pH 7,33 je $17,50 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, pri pH 2,27 je $+ 0,45 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$.

Interakcia sa súčasne sledovala meraním relatívnej viskozity systému. Výsledky merania sú uvedené na diagrame 5.

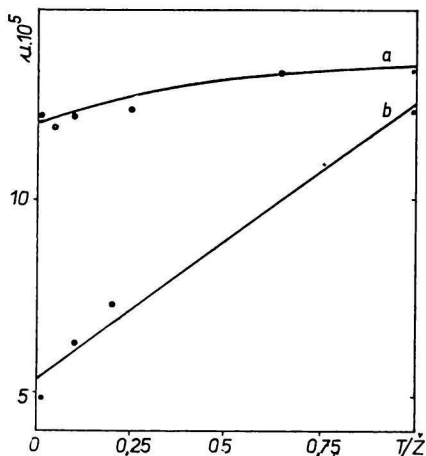


Diagram 4. Pohyblivosť komplexov tanínu a želatíny od hodnoty pomeru $\frac{T}{Z}$.

na osi úsečiek: váhový pomer tanínu k želatíne $\frac{T}{Z}$

na osi poradníc: elektroforetická pohyblivosť

$$u \cdot 10^5 \frac{\text{cm}^2}{\text{V} \cdot \text{s}}$$

Krivka *a*: interakcia pri pH 2,27; smer pohybu ku katóde, krivka *b*: interakcia pri pH 7,33; smer pohybu k anóde.

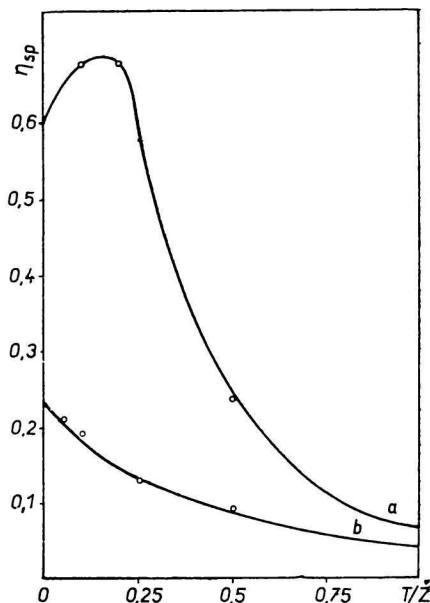


Diagram 5. Závislosť špecifickej viskozity od hodnoty pomeru $\frac{T}{Z}$.

na osi úsečiek: váhový pomer tanínu k želatíne $\frac{T}{Z}$

na osi poradníc: špecifická viskozita η_{sp}

Krivka *a*: interakcia pri pH 7,33, krivka *b*: interakcia pri pH 2,27.

4. Vyhodnotenie experimentálnych údajov

Z výsledkov meraní elektroforetickej pohyblivosti vyplýva rozdiel medzi interakciou tanínu so želatínou pri hodnotách pH vyšších a nižších než pH izoelektrického bodu želatíny. Pri interakcii na kyslej strane izoelektrického bodu (pH 2,27) sa elektroforetická pohyblivosť, a teda v prvom priblížení i náboj komplexov tanínu a želatíny v podstate nelíši od elektroforetickej pohyblivosti, resp. náboja samotnej želatíny. Pri interakcii na alkalicknej strane izoelektrického bodu želatíny záporný náboj vznikajúcich komplexov vzrastá s rastúcou hodnotou $\frac{T}{Z}$.

Náboj komplexu vznikajúceho pri interakcii tanínu so želatínou sa môže líšiť od pôvodného náboja želatínovej molekuly, ak molekuly tanínu pri interakcii neutralizujú náboje niektorých disociovaných skupín želatíny alebo ak molekuly tanínu vnášajú do vznikajúcich komplexov vlastný náboj. V prvom prípade by bol náboj komplexov tanínu a želatíny pri interakcii na kyslej strane izoelektrického bodu nižší než pôvodný náboj želatínovej molekuly. Získané výsledky poukazujú na druhý možný mechanizmus interakcie. Molekuly tanínu sa viažu vodíkovými mostíkmi na peptidické skupiny v molekule želatíny. Ak sú molekuly tanínu bez náboja (interakcia pri pH 2,27), náboj vznikajúcich komplexov je rovnaký ako pôvodný náboj želatínovej molekuly. Ak sú molekuly tanínu nabité záporne (interakcia pri pH 7,33), záporný náboj komplexov tanínu a želatíny vzrastá úmerne s počtom viazaných molekúl tanínu.

Kvantitatívne vyhodnotenie zmien elektroforetickej pohyblivosti pri interakcii tanínu so želatínou je komplikované súčasne prebiehajúcimi zmenami viskozity a polomeru častíc. Je však možné predpokladať, že sa tieto zmeny do určitej miery kompenzujú. Z diagramov 4 a 5 vidieť, že pri nízkych hodnotách $\frac{T}{Z}$ v prípade interakcie pri pH 7,33 súčasne vzrastá elektroforetická pohyblivosť i viskozita prostredia. Možno preto položiť

$$u \doteq C \cdot q, \quad (5)$$

kde u = elektroforetická pohyblivosť,

C = konštanta úmernosti,

q = náboj molekuly.

Pri pH 7,33 je náboj molekúl želatíny a tanínu (pozri diagram 1 a 2) $q_z = -13$, resp. $q_t = -2,65$ a pre náboj komplexu vznikajúceho pri interakcii bude platiť:

$$q = -13 - 2,65 \cdot \left(\frac{T}{Z}\right)_{\text{viaz.}}^m, \quad (6)$$

kde $\left(\frac{T}{Z}\right)_{\text{viaz.}}^m$ = počet mólov tanínu viazaných na 1 mól želatíny.

Úpravou rovníc (5) a (6) dostávame:

$$\left(\frac{T}{Z}\right)_{\text{viaz.}} = 0,102 \cdot \left(\frac{u_k}{u_0} - 1\right), \quad (7)$$

kde $\left(\frac{T}{Z}\right)_{\text{viaz.}}$ = počet gramov tanínu viazaných 1 g želatíny,

u_k = pohyblivosť komplexu tanínu so želatínou,

u_0 = pohyblivosť želatíny.

Z rovnice (7) vypočítané hodnoty $\left(\frac{T}{Z}\right)_{\text{viaz.}}$ pre $\frac{T}{Z} = 0,2; 0,5$ a $1,0$ sú 0,027; 0,069, resp. 0,139.

Keďže zatiaľ nie je vypracovaná metóda umožňujúca stanoviť množstvo tanínu viazaného želatínou pre prípad, že interakcia prebieha mimo oblasti flokulácie, sme nútení porovnať vypočítané hodnoty s hodnotami extrapolovanými zo závislosti množstva viazaného tanínu od pH v oblasti flokulácie (diagram 3). Pre hodnotu $\frac{T}{Z} = 0,5$ a $1,0$ nachádzame dobrú zhodu vypočítaných a extrapolovaných hodnôt. Rozdiel v prípade $\frac{T}{Z} = 0,2$ je zrejme spôsobený tým, že pri nízkych hodnotách pomeru tanínu k želatíne množstvo viazaného tanínu prakticky nezávisí od pH v oblasti flokulácie a začína klesať až pri vyšších hodnotách pH.

Záver

Z údajov potenciometrickej titrácie sme odvodili rovnice (3) a (4), ktoré umožňujú vypočítať náboj molekuly želatíny, resp. tanínu. V prípade známej hodnoty množstva viazaného tanínu je možné pomocou rovnice (6) určiť i náboj komplexu vzniknutého interakciou. Tieto hodnoty sú dôležitým vodidlom pri sledovaní tanín—želatínového čerenia ovocných štiav a vína.

Náboj komplexov vznikajúcich pri interakcii tanínu so želatínou závisí od náboja molekuly želatíny a od počtu viazaných molekúl tanínu a ich náboja. Tento mechanizmus zodpovedá súčasným názorom na interakciu tanínu so želatínou. Molekuly tanínu sa viažu vodíkovými mostíkmi prostredníctvom fenolických hydroxylových skupín na peptidické skupiny v molekule želatíny. Ak molekuly tanínu nemajú vlastný náboj, nelíši sa ani náboj vzniknutého komplexu od pôvodného náboja želatínovej molekuly. Ak sú molekuly tanínu nabité záporne, ich záporný náboj sa prejaví vo výslednom náboji vzniknutého komplexu.

Súhrn

Sledovala sa elektroforetická pohyblivosť komplexov vznikajúcich pri interakcii tanínu a želatíny. Ak interakcia prebieha pri pH 2,27, elektroforetická pohyblivosť komplexov tanínu so želatínou nezávisí od pomeru tanínu k želatíne v sledovanom rozmedzí 0,1—1,0 a v podstate sa nelíši od elektroforetickej pohyblivosti samotnej želatíny. Elektroforetická pohyblivosť komplexov vznikajúcich pri interakcii pri pH 7,33 vzrastá s rastúcim pomerom tanínu k želatíne.

Pri použití tanínu a želatíny sa stanovil počet disociovateľných skupín a ich disociačné konštanty. Uvádzajú sa rovnice pre závislosť náboja tanínu, resp. želatíny od pH.

Na základe stanovenej elektroforetickej pohyblivosti a náboja molekúl tanínu a želatíny sa vypočítalo množstvo tanínu viazaného želatínou pri pH 7,33. Tieto hodnoty pre pomer tanínu k želatíne 0,5 a 1,0 súhlasia s hodnotami stanovenými extrapoláciou závislosti množstva viazaného tanínu od pH v oblasti flokulácie.

РЕАКЦИЯ ТАНИНА С ЖЕЛАТИНОЙ

В. ЗИТКО, Й. РОСИК

ЧСАН, Химический институт Словацкой академии наук
в Братиславе

Выводы

В работе исследовалась электрофоретическая подвижность комплексов, получающихся при интеракции танина и желатины. Если интеракция проходит при pH 2,27, то электрофоретическая подвижность комплексов танина с желатиной не зависит от весового отношения танина к желатине в исследуемых границах значений 0,1—1,0 и в основном не отличается от электрофоретической подвижности самой желатины. Электрофоретическая подвижность комплексов получающихся при интеракции при pH 7,33 возрастает с увеличивающимся отношением танина к желатине.

У применяемого танина и желатины определялось количество групп, способных к диссоциации и их константы диссоциации. Приводятся уравнения показывающие зависимость заряда танина или желатины от pH.

На основании определяемой электрофоретической подвижности и заряда молекул танина и желатины высчитывалось количество танина связанного желатиной при pH 7,33. Эти значения для весового отношения танина к желатине 0,5 и 1,0 являются сходными со значениями определяемыми экстраполяцией зависимости количества связанного танина от pH в области флокуляции.

Поступило в редакцию 25. 4. 1960 г.

INTERAKTION VON TANNIN MIT GELATINE

V. ZITKO, J. ROSÍK

ČSAV, Chemisches Institut an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften
in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde die elektrophoretische Beweglichkeit von Komplexen, welche bei der Interaktion von Tannin und Gelatine entstehen, verfolgt. Falls diese Interaktion bei einem pH-Wert von 2,27 verläuft, dann hängt die elektrophoretische Beweglichkeit der Komplexe des Tannins mit der Gelatine nicht vom Gewichtsverhältnis des Tannins zur Gelatine im untersuchten Bereich von Werten 0,1—1,0 ab und sie unterscheidet sich im wesentlichen nicht von der elektrophoretischen Beweglichkeit der Gelatine allein. Die elektrophoretische Beweglichkeit der bei der Interaktion beim pH-Wert 7,33 entstehenden Komplexe nimmt mit wachsendem Verhältnis des Tannins zur Gelatine zu.

Bei dem verwendeten Tannin und der Gelatine wurde die Zahl der dissoziationsfähigen Gruppen und ihre Dissoziationskonstanten bestimmt. Es werden die Gleichungen für die Abhängigkeit der Ladung des Tannins, resp. der Gelatine vom pH-Wert angeführt.

Auf Grund der ermittelten elektrophoretischen Beweglichkeit und der Molekülladung des Tannins und der Gelatine wurde die Menge des an die Gelatine gebundenen Tannins beim pH-Wert 7,33 berechnet. Diese Werte für das Gewichtsverhältnis des Tannins zur Gelatine — 0,5 und 1,0 — stimmen mit jenen Werten überein, die durch Extrapolation der Abhängigkeit der Menge des gebundenen Tannins vom pH-Wert im Ausflockungsgebiet bestimmt wurden.

In die Redaktion eingelangt den 25. 4. 1960

LITERATÚRA

1. Rüdiger M., Mayr E., Kolloid-Z. 47, 141—155 (1929). — 2. Ratušnyj G. D., Trudy Krasnodarskogo in.-ta pišč. prom. 18, 65—112 (1958). — 3. Michajlov A. N., *Chimija dubjaščich veščestv i processov dublenija*, Moskva 1953. — 4. Gustavson K. H., *The Chemistry of Tanning Processes*, New York 1956. — 5. Pasynskij A., Popova A., Ž. prikl. chim. 24, 1191—1195 (1951). — 6. Gustavson K. H., J. Polymer Sci. 12, 317—324 (1954). — 7. White T., J. Soc. Leather Trades Chem. 40, 78—88 (1956). — 8. Procter H. R., Wilson J. A., J. Chem. Soc. 109, 1327—1331 (1916). — 9. Northrup J. H., Kunitz M. J., J. Gen. Physiol. 11, 477—479 (1928). — 10. Klotz I. M., *Vzaimodejstvija belkov*; Neurath H., Bailey K., *Belki II, Fizikochimija belkovych veščestv*, Moskva 1956, 521—601.
11. *Fysikálně chemické tabulky II*, Praha 1954, 878. — 12. Hanč O., *Chemická laboratorní příručka*, Praha 1951, 234. — 13. Scatchard G., Oncley J. L., Williams J. W., Brown E. A., J. Am. Chem. Soc. 66, 1980—1981 (1944). — 14. Labhart H., Lotmar W., Schmid P., Helv. Chim. Acta 34, 2449—2457 (1951). — 15. Katz S., Maurer P. H., J. Am. Chem. Soc. 79, 2170—2174 (1957). — 16. Combet S., J. chim. phys. 53, 422—429 (1956). — 17. Ward A. G., Food 20, 255—259 (1951). — 18. Alberty R. A., *Elektrochimičeskije svojstva belkov i aminokislot*; Neurath H., Bailey K., *Belki II, Fizikochimija belkovych veščestv*, Moskva 1956, 431—520.

Do redakcie došlo 25. 4. 1960

Adresa autorov:

Inž. Vladimír Zitko, Inž. Jozef Rosík, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.