

steigerte Reaktionsfähigkeit (Hydrolysierbarkeit der γ -Glykoside, Entfärbung von Permanganat) bzw. besondere Reaktionsträgheit (unvollständige Verseifbarkeit der Glykosid-acetate) auszeichnet. In den Lösungen der Zucker müßte man wohl Gleichgewichte aller möglichen Strukturformen annehmen^{36a)}, was den Vorteil hätte, daß sich nun Reaktionen wie die ausschließliche Entstehung von Monoaceton-rhamnose $\langle 1,4 \rangle$ aus Rhamnose (s. oben) nicht mehr als unwahrscheinliche chemische Umlagerungen, sondern zwanglos als Gleichgewichtsverschiebungen erklären ließen. Es sei nochmals erwähnt, daß alles von der Mannose gesagte auch für die Rhamnose gilt.

So verlockend es scheint, die Hudsonschen Ergebnisse anzuerkennen, da sie eine völlige Klärung der Strukturchemie der Mannose und Rhamnose bedeuten würden, so darf nicht verhehlt werden, daß sie in der Glucosereihe zu noch schlimmeren Komplikationen führen. Durch ganz analoge Berechnungen sieht sich Hudson genötigt, beide Formen der freien Glucose mit sämtlichen „normalen“ Derivaten (Glucosiden, Acetaten) der $\langle 1,B \rangle$ -, d. h. $\langle 1,4 \rangle$ -Gruppe zuzuzählen. Hudson erwartet zwar von der zukünftigen Gewinnung isomerer Methylglucoside die experimentelle Bestätigung seiner Theorie, gegenwärtig befindet er sich jedoch eingestandenmaßen im Widerspruch mit den Befunden von Haworth¹³⁾ und Hirst¹⁵⁾, ebenso mit den Ergebnissen der von Levene betriebenen Konstitutionsforschung der Aldonsäure-lactone, der wir uns jetzt zuzuwenden haben.

Vor einem Jahre erkannte Levene³⁷⁾ bei der polarimetrischen Verfolgung der durch die Lactonisierung verursachten Mutarotation der Aldonsäuren, daß hierbei zwei Vorgänge nebeneinander herlaufen: ein $\delta \langle 1,5 \rangle$ -Lacton bildet sich rasch, aber in nur geringer Menge, da das Gleichgewicht Säure \rightleftharpoons Lacton für diese Strukturform bei etwa 20% Lacton liegt, während gleichzeitig eine viel langsamere, aber bis zu 80% iger Umsetzung fortschreitende $\gamma \langle 1,4 \rangle$ -Lactonbildung stattfindet. Die Möglichkeit, das eine oder das andere Lacton aus der wässerigen Lösung kristallinisch zu isolieren, hängt nicht so sehr von der sogenannten „Stabilität“ des Lactons wie von seiner Löslichkeit ab. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß die von Haworth¹³⁾ benutzte Verschiedenheit im optischen Verhalten der isomeren Tetramethylaldonsäure-lactone nur ein Spezialfall der allgemeineren Regel darstellt. In Bestätigung der Versuche von Haworth findet auch Levene³⁸⁾, daß die Tetramethylglucosäure und ebenso die Trimethylglucosäure aus den normalen Glucosiden 1,5-Lactone bilden, während die aus der γ -glucosidischen Monoaceton-glucose erhaltene Trimethyl-glucose ein 3,5,6-Trimethylglucosäure-1,4-lacton ergibt. Im Gegensatz zu Haworth betont Levene jedoch, daß hieraus keine Schlüsse auf die Struktur der freien Glucose gezogen werden können, da keine Sicherheit über die Identität der Ringformen von Zucker und Glykosid besteht.

Die Frage der Konstitution der Glucose und ihrer normalen Derivate ist also noch nicht widerspruchsfrei gelöst. Immerhin deutet Hudson³⁹⁾ einen Weg an, der zur Entscheidung zwischen den Haworthschen Ergebnissen und den seinigen führen müßte: die Überlegungen, die ihn zur Aufstellung der butylenoxydischen Formeln für die Glucoside und die Glucose veranlaßten, behalten

ihre Gültigkeit auch für deren Reduktionsprodukte, die Isorhamnoside und die Isorhamnose. Hirst und Macbeth⁸⁾ haben aber die Methode gefunden, die auf experimentellem Wege Auskunft über die Struktur der Methylpentoside gibt. Die Zuverlässigkeit dieser Methode wird von Hudson ausdrücklich anerkannt, da sie ja bei der Rhamnose zu Ergebnissen führte, die mit den seinigen übereinstimmen. Wir dürfen also hoffen, daß die Experimentierkunst der Schule von St. Andrews in allernächster Zukunft auch zur definitiven Lösung dieses wichtigsten Problems der Zuckerchemie, der Konstitution der Glucose, führen wird.

(Fortsetzung folgt.)

Über Katalysatorsysteme aus plasmophilen Stoffen.

Von HUGO HAEHN, Berlin.

Institut für Gärungsgewerbe.

(Eingeg. 19. Juni 1926.)

Die Enzyme der lebenden Zellen werden bekanntlich als Katalysatoren betrachtet, und es sind bereits eine Anzahl recht bemerkenswerter Arbeiten erschienen, die zeigen, wie man mit rein anorganischen katalysierenden Stoffen Zellreaktionen nachbilden kann. Erinnert sei an die älteren, epochemachenden Untersuchungen über die „Anorganischen Fermente“ von G. Bredig, der z. B. mit einer Lösung von kolloidalem Platin die Reaktion der Katalase nachahmte. Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Klarlegung der kinetischen Verhältnisse. Systeme anorganischer Oxydasen haben z. B. J. Wolff und de Stöcklin aufgestellt, H. Wieland reproduzierte mit Hilfe von Palladium und gewissen Akzeptoren Oxydations-Reduktionsprozesse, und die in jüngster Zeit erschienenen ausgezeichneten Arbeiten von O. Warburg über die Sauerstoffaktivierung durch Eisen, Modellversuche zur Atmung mit Hilfe von eisenhaltiger Blutkohle, sind so bekannt, daß diese kurze Erwähnung genügt.

Ogleich uns diese Versuche eine gewisse Aufklärung über das Wesen der Enzyme bringen, so ist uns bis heute der chemische Aufbau dieser Zellkatalysatoren noch sehr rätselhaft. Man wartet mit großem Interesse auf die chemischen Individuen, die sich aus den reinen Enzympräparaten v. Eulers und Willstätter isolieren lassen werden. Heute muß vom chemischen Standpunkte aus gesagt werden, daß es mit Hilfe der bekannten Methoden der organischen Chemie unmöglich erscheint, die chemische Aufklärung der Enzyme zu erkunden. Es ist deshalb bis heute als großer Fortschritt zu betrachten, wenn man aus dem Enzymkomplex wirksame Bestandteile abtrennen und sie durch chemisch genau definierte Stoffe ersetzen kann. So konnte z. B. C. Neuberg¹⁾ die Wirkung des Ko-Enzyms der Hefe teilweise durch ein Gemisch der Alkalisalze der α -Ketonsäuren mit Phosphaten nachbilden, während A. Harden²⁾ denselben Effekt mit dem Kaliumsalz der Brenztraubensäure in Gegenwart einer passenden Konzentration eines Phosphates oder durch Acetaldehyd und Kaliumphosphat erzielte. Meine Untersuchungen lehrten, daß eine Komponente des Enzyms Tyrosinase³⁾ der Kartoffelknolle rein anorganischer Natur und durch Neutralsalze wie Calciumchlorid, Magnesiumchlorid und Zinksulfat vollkommen

^{36a)} Vgl. auch Böeseken, R. 45, 491 [1926].

³⁷⁾ Levene u. Simms, J. Biol. Ch. 65, 31 [1925].

³⁸⁾ Levene u. Simms, J. Biol. Ch. 68, 737 [1926].

³⁹⁾ Hudson, Am. Soc. 48, 1442 [1926].

¹⁾ C. Neuberg, Bioch. Z. 71, 135 [1915].

²⁾ A. Harden, Bioch. Journ. 11, 64–70.

³⁾ H. HaeHN, Bioch. Z. 105, 169 [1920], Kolloid-Zeitschr. 29, 125 [1921].

zu ersetzen ist. W. Biedermann⁴⁾ hat über einen ähnlichen Befund in bezug auf die Zusammensetzung der Speicheldiastase berichtet.

Das wesentliche Merkmal der Katalysatoren der lebenden Zelle besteht darin, daß sie in der Zelle bei relativ niederen Temperaturen (bis etwa 37°) ganz energisch reagieren und auch keinen erhöhten Druck, der ja bei vielen rein chemischen Katalysen Bedingung ist, benötigen. Obgleich die Mehrzahl der studierten Reaktionen solche mit positiver Wärmetönung sind, so erscheint dennoch die Wirkung der Enzyme in Anbetracht ihrer enormen Leistung äußerst merkwürdig.

Es war deshalb von jeher im höchsten Grade anreizend, Enzymreaktionen, wenigstens im Modell, durch bekannte chemische Stoffe nachzubilden. So wichtig die bisherigen Versuche zur Aufklärung des Enzymproblems auch waren, so hatten sie den Nachteil, daß sie mit chemischen Stoffen oder Systemen ausgeführt wurden, deren Komponenten zellfremd sind. Es kam nun darauf an, wirksame Systeme zu finden, deren Bestandteile in der lebenden Zelle vorkommen und deshalb mit plasmophil bezeichnet werden können. Nach gelegentlichen, vergeblichen Versuchen gelang es, geringe Mengen von Stärke durch Neutralsalze allein zu verzuckern und ein System auszubauen, das das Stärkemolekül etwa mit derselben Intensität hydrolysiert wie die Amylase des Kartoffelsaftes.

I. Abbau der Stärke durch ein System Neutralsalze + Aminosäuren + Pepton.

Bei dem Studium der Zerlegung der Kartoffelamylase in das Zymogen und in Neutralsalze wurde die seltsame, eben erwähnte Beobachtung gemacht, daß man mit Hilfe von Neutralsalzen allein schon, also ohne organische Komponente, den Abbau der Stärke bis zum Zucker bewerkstelligen kann. Da der Befund so unerwartet erschien, so wurden eine sehr große Anzahl von Versuchen in verschiedenster Richtung angesetzt, um nicht einer Täuschung zum Opfer zu fallen. Heute liegen bereits zwei größere Arbeiten⁵⁾ im Druck vor, so daß an dem Ergebnis nicht mehr zu zweifeln ist.

Von dem Gedanken ausgehend, daß in der Natur oft Salzgemische reagieren, wurde nach den ersten Beobachtungen eine künstliche Salzlösung hergestellt, die aus einer Mischung von gleichen Teilen $\frac{\text{molar}}{10} = \text{Chlor-}$ kalium, $\frac{\text{molar}}{10} = \text{Chlorcalcium}$ und $\frac{\text{m}}{10} = \text{Chlornatrium}$ bestand. Diese Salzkombination ist in der Lage, eine verdünnte Lösung sogenannter löslicher Stärke bei physiologischen Temperaturen so weit abzubauen, daß mit Jod keine Blaufärbung mehr eintritt. Je nach der Menge der Stärkelösung und dem Aufwand an Zeit erhält man mit Jod eine rotbraune, braune oder hellgelbe Färbung. Dieses Resultat wurde etwa zur gleichen Zeit von W. Biedermann⁶⁾ und Iljin⁷⁾ bestätigt. Der Stärkeumsatz ist außerordentlich klein, wenn wir ihn mit dem der Speichelamylase vergleichen.

Es war nun unser Bestreben, die Reaktion intensiver zu gestalten. Aus der Lehre von der Katalyse ist bekannt, daß man die Wirkung eines Katalysators durch

einen oder mehrere Promotoren erheblich verstärken kann (Zweistoffkatalysatorsystem). So werden z. B. Eisen und Nickel durch die Promotoren Aluminiumoxyd, Chromoxyd und Vanadinpentoxyd bei gewissen Katalysen ganz enorm aktiviert. Daß sich die lebende Zelle auch der Promotoren bedienen müsse, war von vornherein klar, denn eine chemische Reaktion, die bei gewöhnlicher Temperatur ohne Druck vor sich gehen soll, braucht ein besonders fein abgestimmtes Katalysatorsystem. In den Aminosäuren wurden nun tatsächlich Stoffe erkannt, die den Abbau des Stärkemoleküls sehr förderten. Bekanntlich geben diese Stoffe mit Neutralsalzen nach P. Pfeiffer Doppelverbindungen, und weil auf diese Art einmal eine Vergrößerung der Moleküle zustande kommt, dann aber auch auf diese Weise das Salz in den Kolloidzustand übergeführt wird — wässrige Aminosäurelösungen zeigen ja das Tyndallphänomen — so war eine Möglichkeit gegeben, eine Erklärung für die Wirkung dieser Ampholyte zu finden. Als günstiges Aminosäuregemisch hatte sich ein gleiches $\frac{\text{molar}}{10} = \text{Gemenge von Alanin und l-Leucin}$ ergeben.

Bemerkt sei, daß das Aminosäuregemisch allein keine hydrolysierende Wirkung ausübt. Läßt man dagegen das Salz-Aminosäuregemisch 43 Stunden lang bei 45° mit verdünnter Stärkelösung stehen, so erfolgt totaler Abbau des Stärkemoleküls (Jodreaktion : gelb).

Es war interessant, zu erfahren, ob auch andere Aminosäuregemische eine ebensolche Wirkung ausüben. Mit den folgenden zwei Kombinationen Glykokoll + Tyrosin und Leucin + Isoleucin + Glykokoll + Alanin + Tyrosin konnten trotz Variation der Versuche keine Erfolge erzielt werden. Diese noch wenig befriedigenden Resultate mit dem Neutralsalz-Aminosäuregemisch erweckten den Wunsch, noch andere Promotoren in das Bereich der Untersuchungen zu ziehen. Es war naheliegend, an niedere Polypeptide, Peptone und Albumosen zu denken. Am besten fielen die Versuche mit Wittes Pepton aus, weshalb meistens mit dem System Neutralsalz + Aminosäuren + Pepton gearbeitet wurde.

Die natürlich vorkommenden Amylasen (Diastasen) haben in bezug auf die Wasserstoffionenkonzentration ein verschiedenes Optimum. So wird für die Malzdiastase ein p_H -Wert von 4,7, für Pankreasamylase $p_H = 8,5$ und für die Speichelamylase $p_H = 6,4$ angegeben. Da Wasserstoffionen allein schon Stärke zu hydrolysieren vermögen, so mußte die Reaktion um den Neutralpunkt vorgenommen werden. Die elektrische Messung ergab, daß unser System Neutralsalz + Aminosäure + Pepton einen p_H -Wert von 7,4 lieferte, so daß also die Reaktion in ganz schwach alkalischer Reaktion vor sich ging.

Sollen derartige Abbauversuche angestellt werden, so muß das Hydrolysesystem genau nach der Vorschrift, die im Original zu finden ist, präpariert werden. Da die Versuche meistens 24 Stunden laufen, so liegt die Gefahr einer Infektion nahe. Die Methodik der Bakteriologie, mit sterilen Lösungen und Gläsern zu arbeiten, versagt hier, da die Wärme die Wirksamkeit des Systems stark herabsetzt bzw. gänzlich zerstört. Man ist hier zur Fernhaltung der Keime auf Chemikalien angewiesen. Am besten ist Jodoform geeignet, da es dank seiner Schwerlöslichkeit die Lösungen der Komponenten fast nicht beeinflusst. Auch mit Thymol sind positive Erfolge zu verzeichnen. Wie quantitative Versuche lehrten, verhinderte Jodoform die Hydrolyse der Stärke nicht, Thymol wirkte etwas hemmend. Die Versuche mit oberflächenaktiven

⁴⁾ W. Biedermann, Fermentforschung IV, 158 [1920]; s. a. H. Haehn, Bioch. Z. 135, 587 [1923].

⁵⁾ H. Haehn und H. Berentzen, Z. Chemie der Zelle und Gewebe 12, 286 [1925].

⁶⁾ W. Biedermann, Bioch. Z. 135, 282 [1923].

⁷⁾ Iljin, Bioch. Z. 145, 14 [1924].

Stoffen zeigten, daß lösliche Desinfektionsmittel sehr stark verzögern. Ausführliches über diese äußerst wichtige Frage lese man in den beiden zitierten Abhandlungen des Verfassers nach.

Um eine Infektion fernzuhalten, kann man auch kurzfristige Versuche anstellen. Man verwendet hierzu eine Stärkelösung nach der Vorschrift von W. Biedermann, die so labil ist, daß man innerhalb weniger Stunden eine totale Hydrolyse erzielt. Biedermann löst zu diesem Zweck 1g Kartoffelstärke in 100 ccm Wasser auf dem Wasserbade bei 80°, gießt die Lösung in einen Zylinder und überschichtet mit Toluol. Nach dem Absitzen des Amylopektins wird die klare Amyloselösung mit der Pipette abgehoben und mit der $1\frac{1}{2}$ fachen Menge Wasser verdünnt. Von dieser Lösung, die 0,01% Stärke enthält, werden 5 ccm zum Ansatz gebracht, nachdem sie mit 1,5 ccm des Hydrolysesystems versetzt worden ist. Im Wasserbad bei 40° gehalten, beobachtet man bereits nach 2 Stunden auf Jodzusatze eine rotbraune Farbe der Stärke, die nach 3 Stunden in braungelb, nach 4 Stunden in gelb übergegangen ist. Hieraus geht deutlich hervor, daß der Abbaueffekt nicht durch Mikroorganismen, sondern durch das Amylasesystem verursacht wird.

Zur Aufklärung der Reaktion war vor allem notwendig, die Spaltstücke der Stärke kennen zu lernen. Das Ausbleiben der Jodreaktion sagt bekanntlich nur, daß das Stärkemolekül verschwunden ist, gibt aber keinen Aufschluß über die Produkte der Hydrolyse. Diese wurden einmal mit Hilfe von Fehlingscher Lösung, dann aber auch durch Vergären mit verschiedenen Hefenrassen als Zucker charakterisiert. Zu diesem Zwecke wurden die Hefe *Saccharomyces cartilaginosa*, die nach P. Linder Maltose und Glucose vergärt und Hefe *Logos*, die Maltose, Glucose und niedere Dextrine gut spaltet, gewählt. Aus 12,07 g löslicher Stärke wurden erhalten:

- 1,3640 g eines reduzierenden und vergärbaren Zuckers, wahrscheinlich Maltose,
- 2,4213 g vergärbare Dextrine,
- 6,1997 g unvergärbare, hochmolekulare Dextrine.

Die Menge reduzierender Stoffe, die durch Fehlingsche Lösung bestimmt wurde, war ein wenig größer als die durch Vergärung gemessenen Zuckerarten, woraus zu schließen wäre, daß auch unvergärbare, reduzierende Spaltprodukte entstanden sein müssen. Dies sei nur deshalb mit angeführt, um darauf hinzuweisen, daß die Reaktion längst noch nicht vollständig erforscht ist. Der enge Rahmen dieses Berichtes gestattet leider nicht, alle Klippen anzuführen, die bisher umschifft werden mußten. Auch kann hier leider keine genaue Vorschrift zur Nachprüfung der Versuche angegeben werden.

Zum Schluß sei noch ein Hauptergebnis mitgeteilt: Der Stärkeabbauprozess durch das Amylasemodell ist eine echte katalytische Reaktion, denn mit dem System konnte die mehrfache Menge an Substrat, also an Stärke, hydrolysiert werden. Dadurch wird die Brücke geschlagen zu einer enzymartigen Reaktion, denn das Modell besteht nur aus solchen chemischen Stoffen, wie sie in der lebenden Zelle heimisch sind (plasmophil). Das System kann daher mit Recht als Amylasemodell, wenn auch als einfachste Form, angesprochen werden. Die Umsätze bei der Reaktion sind zur Zeit noch so gering, daß an eine praktische Ausnutzung nicht zu denken ist. Zu dem Enzymsystem der lebenden Zelle gehören sicher zum Teil andere Komponenten und kolloidale Trägersubstanzen.

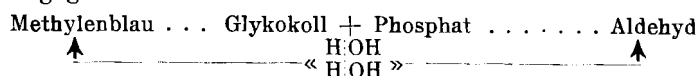
Im Anschluß hieran sei noch ein anderes katalytisches System erwähnt, das von P. Petit⁸⁾ aufgefunden wurde. Es dient zur Verflüssigung des Stärkekleisters und besteht aus $\text{NaCl} + \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Milchsäure}$.

lytisches System erwähnt, das von P. Petit⁸⁾ aufgefunden wurde. Es dient zur Verflüssigung des Stärkekleisters und besteht aus $\text{NaCl} + \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Milchsäure}$.

II. Über ein neues Oxydoreduktionssystem⁹⁾.

(Über die Nachbildung der Schardingerschen Reaktion.)

Mischt man primäres Kaliumphosphat KH_2PO_4 mit sekundärem Salz K_2HPO_4 , und zwar so, daß fast eine neutrale Reaktion auftritt, genauer ausgedrückt, daß eine Wasserstoffionenkonzentration vom $\text{p}_\text{H} = 7,1$ entsteht, und fügt man reines Glykokoll hinzu, Aldehyd und Methylenblau, so wird innerhalb weniger Minuten der blaue Farbstoff reduziert, d. h. entfärbt. Das Phosphat-Glykokollgemisch hat nämlich die Eigenschaft, Wasser in seine Komponenten zu zerlegen, wenn man dafür sorgt, daß ein Wasserstoffakzeptor und ein Sauerstoffakzeptor zugegen sind.



Wir sehen aus dem Reaktionsschema, daß der Wasserstoff an das Methylenblau wandert, und die beiden Hydroxyle unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd an den Aldehyd gehen, der zur Säure oxydiert werden kann. Wir haben hier eine sogenannte Oxydoreduktion vor uns, also einen Oxydationsprozeß, der mit einer Reduktion verknüpft ist. Wenn der Aldehyd fehlt, gelingt die Reaktion nicht. Dann hat die Hydroxylgruppe keinen Anziehungspunkt, und das Wasser wird nicht gespalten. Dieser Prozeß geht bei 70° in wenigen Minuten vor sich. Auch bei Blutwärme, bei 37°, erfolgt baldige Entfärbung des Methylenblaus. Setzt man die Temperatur auf 18° herab, so verläuft der Prozeß sehr langsam, totale Entfärbung tritt selten ein.

Die Versuche sind sehr oft mit Ausgangsmaterial verschiedener Herkunft wiederholt worden, wobei nie ein Fehlschlag beobachtet worden ist. Die Reaktion verläuft in der angegebenen Zeit.

Das zur Anwendung gebrachte Glykokoll war ein Kahlbaumsches Präparat, das bei 236° sich zu bräunen begann und sich bei 243° unter Schwarzfärbung lebhaft zersetzte. Es war nicht ganz frei von Asche, denn die Analysen ergaben etwa 0,06%. Die Stickstoffbestimmung zeigte nahezu den berechneten Wert von 18,66%. Die meistens verwendeten Aldehyde, Acetaldehyd und Propionaldehyd, wurden mit Calciumcarbonat entsäuert und nach dem Destillieren in Reaktion gebracht. Als Methylenblau wurde das gewöhnliche Handelspräparat gebraucht; die Phosphate waren nach Sørensens Vorschrift gereinigt worden.

Die Methylenblaulösung kam meistens in der Konzentration 1 : 20 000 zur Anwendung. Es wurde 1 g Farbstoff in 100 ccm heißem Wasser gelöst, filtriert und hiervon 1 ccm auf 200 ccm aufgefüllt („Gebrauchslösung“).

Um eine Wasserstoffionenkonzentration vom $\text{p}_\text{H} = 7,1$ zu erhalten, haben wir das primäre Kaliumphosphat mit sek. Natriumphosphat im Verhältnis 3 : 7 gemischt, und zwar die $\frac{1}{8}$ Molargewichte für 1 l Wasser, z. B. 0,24 g $\text{KH}_2\text{PO}_4 + 0,79$ g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 50 ccm Wasser. Glykokoll wurde auch in $\frac{1}{8}$ mol. Lösung verwendet. Bei allen Versuchen bedienten wir uns ausschließlich des destillierten Wassers. Der Normalversuch wird folgendermaßen angesetzt: Man mischt in einem Reagenzglas 2,5 ccm Glykokollösung mit 2,5 ccm der oben beschriebenen Phosphatlösung, fügt 1 ccm der Methylenblaugebrauchslösung und 0,1 ccm Propionaldehyd hinzu. Steht das Reaktionsgemisch im Wasserbad bei 74°, so tritt in etwa

⁸⁾ P. Petit, C. r. 181, 259 [1925].

⁹⁾ H. Haehn und A. Pölz, Zeitschr. Chemie der Zelle und Gewebe 12, 65 [1925].

8—10 Minuten Entfärbung des Methylenblaus ein. Kräftiges Umschütteln oder Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur bringt in kurzer Zeit die Blaufärbung zurück, worauf die Reduktion in der Wärme von neuem vorgenommen werden kann. Dieses Spiel läßt sich mehrmals wiederholen, jedoch muß nach einiger Zeit der Aldehyd, der anscheinend verbraucht wird, ersetzt werden. Die folgende Tabelle zeigt die Versuchsanordnung mit den Kontrollversuchen.

Nr.	Glykokoll-Lösung $\frac{1}{8}$ mol. 0,46 g auf 50 ccm H_2O	Phosphat-Lösung $\frac{1}{8}$ mol. 0,24 g KH_2PO_4 0,79 $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ 50 ccm H_2O	Methylen- blau-Ge- brauchs- lösung	Zusatz von Propion- aldehyd	t	Entfärbung nach Minuten
	ccm	ccm	ccm	ccm	o	
1	2,5	2,5	1	0,1	74	8
2	2,5	—	1	0,1	74	n. 3 Std.
3	—	2,5	1	0,1	74	nicht
4	2,5	2,5	1	—	74	entfärbt

Nr. 1 ist der Normalversuch, bei dem in 8 Minuten vollständige Entfärbung eintritt. Versuch Nr. 2 sollte die Wichtigkeit des Phosphatzusatzes demonstrieren. Fehlt derselbe, so tritt keine Reduktion ein. Auch Glykokoll ist im System notwendig, denn Versuch 3 lehrt, daß Phosphat mit dem Aldehyd nicht in der Lage ist, die Leukobase zu bilden. Versuch Nr. 4 läßt die Wichtigkeit des Aldehydzusatzes erkennen. Seine Abwesenheit verhindert die Reaktion. Der Normalversuch gelingt natürlich auch bei Anwendung von Acetaldehyd. Jedoch tritt hierbei eine Nebenreaktion ein, bei der das Methylenblau in Mitleidenschaft gezogen wird. Es bildet sich nebenher ein gelber Farbstoff, der mit dem restlichen Blau eine Grünfärbung gibt.

Wenn man rohe Milch von abgekochter unterscheiden will, so bedient man sich unter andern auch der Schar dinger'schen Reaktion. Milch wird in diesem Falle mit Methylenblau und Aldehyd versetzt, auf 70° erwärmt, und nach einiger Zeit hat die rohe Milch das Methylenblau reduziert (entfärbt).

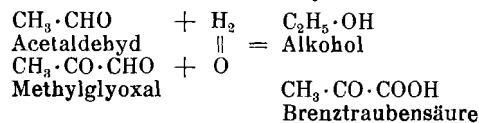
Methylenblau Milchenzym Aldehyd
 \uparrow $\begin{matrix} H.OH \\ \text{« } H.OH \text{ »} \end{matrix}$ \uparrow

Wir sehen, daß dieses Schema mit dem unsrigen große Ähnlichkeit besitzt. An Stelle des Milchenzyms haben wir das Glykokoll-Phosphatgemisch. Da diese Reagenzien in der Milch vorhanden sind, so könnte man geneigt sein, auf diese einfache Weise das Rätsel des Milchenzyms gelöst anzusehen. Jedoch muß erst der exakte Beweis abgewartet werden. Vorläufig gibt es noch einige Unklarheiten aus der Welt zu schaffen. So soll z. B. das Milchferment nach einigen Forschern nicht kochbeständig sein. Ferner gelingt die Schar dinger'sche Reaktion mit Formaldehyd und Acetaldehyd, unsere dagegen bis jetzt nur mit Acetaldehyd und Propionaldehyd. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß unsere Reaktion auch durch Zusatz eines geeigneten Kolloids und von Formaldehyd positiv ausfällt.

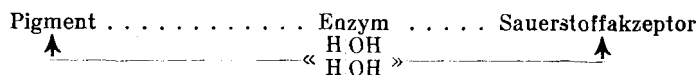
Eine restlose Aufklärung der Schar dinger'schen Reaktion kann jedoch erst die Isolierung und Reinigung des Schar dinger'schen Enzyms bringen. Heute steht fest, daß unser System in der Milch vorhanden ist, und die mit Acet- bzw. Propionaldehyd angestellten Methylenblauversuche wie unsere Oxydoreduktion verlaufen.

Eine Oxydoreduktion in gewissem Sinne ist die Cannizzarische Reaktion, die bekanntlich von C. Neuberg zur Erklärung einiger Phasen des Zuckerzerfalls bei der alkoholischen Gärung herangezogen wurde. Hier

könnte vielleicht unser System eine wichtige Rolle spielen, wenn es mit katalytischer Kraft ausgestattet wäre. Wir hätten dann das biochemische Reagens der Cannizzar'schen Reaktion vor uns. Bei dem Prozeß der alkoholischen Gärung wird der Acetaldehyd mit Hilfe von Wasser zu Alkohol reduziert und ein Molekül Methylglyoxal zu Brenztraubensäure oxydiert.



Ferner könnte man sich gewisse Oxydationsprozesse mit Hilfe von Wasser in Zellen nach der allerdings noch unzureichend bewiesenen Palladinschen Theorie mit Pigmenten vorstellen, wobei dieselben als Wasserstoffacceptoren fungieren:



Das entstandene Wasserstoffsuperoxyd bewirkt die Oxydation. In der zweiten Phase des Prozesses tritt nun erst die Luft in Aktion. Der Sauerstoff oxydiert das reduzierte Pigment, die Leukoverbindung, zum normalen Farbstoff zurück, und der Prozeß kann von neuem beginnen. Die zweite Phase wäre also einzig der aerobe Teil dieser Art von Oxydation. Auch dieses Schema hat mit der neuen Oxydoreduktion große Ähnlichkeit. Ist im Reagensglasversuch das Methylenblau (dem Oxydationspigment vergleichbar) entfärbt, so braucht nur Luft hineingeschüttelt zu werden, und sofort ist das Glas wieder blau. Wird es darauf abermals in warmes Wasser gesetzt, so ist es bald wieder hell. Ein weiteres Umschütteln gibt wieder blauen Farbstoff. Dieses Spiel kann sehr oft wiederholt werden. Man kann also mit kleinen Mengen Methylenblau größere Mengen Aldehyd oxydieren.

Nach A. Harden und R. v. Norris verliert mit kaltem Wasser ausgewaschene Trockenhefe die Fähigkeit, Methylenblau zu reduzieren, jedoch kann durch Zusatz von Aldehyden und Bouillon die Reduktionskraft der Hefe wiedergewonnen werden. Man ist versucht anzunehmen, daß auch hier die oben beschriebene Oxydoreduktion zur Erklärung dieses Vorganges in Frage kommen könnte.

Die hier in dieser Abhandlung beschriebene Oxydoreduktion ist in den Zellen oder deren Sekreten möglich und wird durch Auffindung des noch fehlenden energetischen Aktivators ihre Bedeutung offenkundig dartun.

[A. 164.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Analytische Untersuchungen über das Verhalten von kaustisch gebranntem Kalk und Magnesit bei der Lagerung an der Luft.

Von Dr. ALFRED STETTBACHER, Zürich.

Chemische Abteilung der Schweizerischen landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Oerlikon (Zürich). Vorgetragen am 28. Mai zu Freiburg auf der diesjährigen Jahreshauptversammlung des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker.

(Eingeg. 2. Juni 1926.)

Angesichts der riesigen Mengen gebrannten Kalkes und gebrannten Magnesites, welche jährlich für die Zement- und Steinholzfabrikation erzeugt und verbraucht werden, sollte man glauben, daß die analytische Unter-