

Zur Kenntnis des Gleichgewichtes zwischen Maltose und Dextrose

von

Dr. C. Pomeranz.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. März 1902.)

Vor einiger Zeit veröffentlichte Croft Hill¹ eine Untersuchung über die Wirkung von Maltose auf Dextrose- und Maltoselösungen, deren Ergebnis für den Chemiker wie für den Physiologen von ganz besonderem Interesse ist. Die Versuchsanordnung, deren Hill sich beim Studium dieser Enzymreaction bediente, war folgende: Zuckerlösungen von verschiedener Concentration wurden nach vorhergegangener sorgfältiger Sterilisation mit dem Enzym versetzt und mit Toluol überschichtet in einem Thermostaten mehrere Monate sich selbst überlassen. Um den Fortschritt der Reaction zu verfolgen, wurden von Zeit zu Zeit den Lösungen Proben entnommen und in denselben das Verhältnis von Traubenzucker und Maltose bestimmt. Diese Bestimmung ließ sich titrimetrisch und polaristrobometrisch ausführen, da sowohl das Drehungs-, als auch das Reduktionsvermögen gegen alkalische Kupferlösung der beiden Zuckerarten beträchtlich differieren.

Die nach beiden Methoden ausgeführten Messungen stimmen untereinander recht gut überein.

Hill stellte nun fest, dass die Hydrolyse der Maltose praktisch erst dann eine vollständige ist, wenn die Maltoselösungen sehr verdünnt — etwa einprocentig — sind. In

¹ J. of chem. Soc., 1898, Mai.

concentrierteren Lösungen bleibt immer unangegriffene Maltose zurück, deren Menge um so größer ist, je concentrierter die ursprüngliche Maltoselösung war.

Es kommt daher die Reaction zum Stillstande, bevor noch alles in der Lösung vorhandene Disaccharid hydrolysiert ist; was auf die Umkehrbarkeit dieses Vorganges und somit auch der Enzymwirkung hindeutet. Auf den unvollständigen Verlauf der Enzymreactionen hatten vor Hill schon mehrere Forscher, namentlich Tamman¹ hingewiesen, doch gelang es erst Hill, einen exacten Beweis für die Umkehrbarkeit eines derartigen Processes zu erbringen. Zu diesem Zwecke versetzte er zwei gleich concentrirte Lösungen von Maltose und Dextrose (40procentig) mit dem Ferment und bestimmte, nachdem die Reaction zum Stillstande gekommen war, das Verhältnis von Maltose und Dextrose; dasselbe wurde in beiden Fällen gleich groß — etwa wie 15 : 85 — gefunden.

Dieser Befund ist eine der wichtigsten Stützen der Annahme, dass der hier besprochene enzymatische Process reversibel ist.

Bei der principiellen Wichtigkeit der hier behandelten Frage erscheint es daher von Interesse, wenn für die Richtigkeit der obigen Annahme noch ein weiterer Beweis erbracht wird, der ebenso schlagend ist wie der erste.

Ist nämlich die Hydrolyse der Maltose ein reversibler Vorgang, so muss die Reaction nach folgendem Schema verlaufen:



Für den Fall des Gleichgewichtes folgt aus dem Guldberg-Waage'schen Massenwirkungsgesetz.

$$k_1 C_{\text{Maltosehydrat}} = k_2 C_{\text{Dextrose}}^2,$$

daher

$$\frac{C_{\text{Dextrose}}^2}{C_{\text{Maltosehydrat}}} = \frac{k_1}{k_2} = K.$$

In den vorhergehenden Gleichungen bedeutet C die Concentration der Dextrose, respective Maltose (Gramm-Molecüle im Liter).

¹ Tamman, Zeitschr. für physik. Chemie, 16, 271.

Diese Beziehung habe ich nun an den Versuchsdaten, die in der citierten Abhandlung enthalten sind, geprüft und, wie die nachstehende Tabelle zeigt, ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment mit Rücksicht auf die Schwierigkeit der Messungen eine ausgezeichnete. In der Tabelle sind die Zahlen der Spalte I und II der Hill'schen Arbeit entnommen, diejenigen der drei übrigen Spalten sind von mir berechnet.

I	II	III	IV	V
Die zu Beginn des Versuches in 100 cm^3 Lösung enthaltene Maltosemenge in Grammen	Dextrosemenge nach Eintritt des Gleichgewichtes in Procenten der ursprünglichen Zuckermenge	Concentration der Dextrose nach Eintritt des Gleichgewichtes	Concentration der Maltose nach Eintritt des Gleichgewichtes	$K = \frac{C^2_{Dextrose}}{C_{Maltosehydrat}}$
39·23	85	1·85	0·163	20·9
20·00	90·5	1·006	0·052	19·8
10·00	94·5	0·525	0·015	18·4
4·00	98	0·2176	0·0022	21·3
2·00	99	0·1099	0·0006	20·1
				Mittel = 20·3

Von den fünf in der Tabelle angeführten Versuchen, aus denen die Constante K berechnet ist, wurden die ersten drei bei einer Temperatur von 36° C., die beiden letzten bei 40° C. ausgeführt. Es scheint daher auf den ersten Blick unzulässig, die Constante aus den drei ersten Versuchen der aus den zwei letzten gleichzusetzen, da ja im allgemeinen K von der Temperatur abhängig ist.

Nach der von van t'Hoff in seiner chemischen Dynamik entwickelten Formel

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

ist die Veränderlichkeit der Gleichgewichtsconstante K mit der Temperatur von der Wärmetönung der Reaction Q abhängig.

Ist $Q = 0$, so wird auch $\frac{d \ln K}{dT} = 0$, daher K unabhängig von der Temperatur.

Nun ist nach den Messungen von Stohmann und Langbein die Verbrennungswärme von einem Gramm-Molecul Dextrose gleich 430 Calor und die von einem Gramm-Molecul Maltosehydrat gleich 867 Calor.; die Wärmetönung beim Übergange von zwei Moleculen Dextrose in ein Molecul Maltosehydrat beträgt daher

$$860 - 867 = -7 \text{ Calor.}$$

Diese Wärmetönung ist so gering, dass sie innerhalb der Versuchsfehlergrenzen liegt, und daher kann die Constante K im vorliegenden Falle als von der Temperatur unabhängig — wenigstens innerhalb der Grenzen, zwischen denen die Versuche ausgeführt wurden — angesehen werden.
