

# Untersuchungen über lösliche Fermente.

Von

**Dr. John Jacobson.**

(Zum Theil als Dissertation erschienen.)

(Der Redaction zugegangen am 7. Januar 1892.)

Die Fähigkeit der wasserlöslichen Fermente, Wasserstoff-superoxyd zu zerlegen, ist in den grundlegenden Arbeiten Schönbein's<sup>1)</sup> über diese Körperklasse gewissermassen als Reaction der Fermente angesprochen. Die Arbeiten aber, welche seither über Fermente erschienen sind, beschäftigen sich sämmtlich<sup>2)</sup> unter Vernachlässigung der Wasserstoff-superoxyd zerlegenden Fähigkeit mit der specifischen Fermentwirkung, wohl weil die Autoren nach Vorgang Schönbein's annehmen, dass beide Kräfte parallel verlaufen und verschwinden. Letzterer spricht in einer seiner Abhandlungen über Fermente<sup>3)</sup> geradezu den Satz aus:

Die Erfahrung lehrt, dass keinem der bekannten Fermente das Vermögen fehlt, nach Art des Platins Wasserstoff-superoxyd zu zerlegen, und es ist Thatsache, dass der Verlust ihres Vermögens, Gährungen zu erregen, auch denjenigen ihrer Fähigkeit nach sich zieht, Wasserstoff-superoxyd zu katalysiren, so dürfen wir aus dem Zusammengehen und Verschwinden dieser Wirksamkeiten wohl schliessen, dass beide von der gleichen Ursache herrühren, .... worin dieser Grund auch immer liegen mag.

Es erschien nun der Mühe werth, diesen Satz auf seine Richtigkeit hin zu prüfen, zumal er sich nur auf die Erfahrung und nicht auf zuverlässige Experimente stützt.

---

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 75 u. ff.

<sup>2)</sup> O. Nasse macht hiervon eine Ausnahme, indem er angibt, bei einer Reihe von Stoffen eine Beeinflussung der  $H_2O_2$  zerlegenden Fähigkeit der Fermente in günstigem und ungünstigem Sinne constatirt zu haben. Pflüg. Arch., Bd. 11.

<sup>3)</sup> L. c., Bd. 89, S. 334.

Durch vielfache Versuche sind für die Fermente die Temperaturen, bei welchen sie aufhören, Fermentwirkungen zu äussern, die sogenannten Tödtungstemperaturen, bekannt geworden. Ueber Schwächung und Tödtung der Fähigkeit der Fermente, Wasserstoffsuroxyd zu zerlegen, sind Daten<sup>1)</sup> — soweit mir bekannt — nicht veröffentlicht worden, wohl weil man bisher der Meinung war, dass gleiche Temperaturgrade auf die beiden Fermentwirkungen, die spezifische und die Wasserstoffsuroxyd zerlegende Kraft in gleicher Weise einwirken.

Um nun zu ergründen, ob die Tödtungstemperaturen für beide Kräfte dieselben seien, und um bei verschiedenem Verhalten der beiden Kräfte gegen Hitzegrade die Tödtungstemperatur für die Wasserstoffsuroxyd zerlegende Kraft zu ermitteln, wurden eine Reihe von Versuchen angestellt<sup>2)</sup>.

#### Versuchsreihe A<sup>3)</sup>.

50 ccm. Mandelemulsion<sup>4)</sup> wurden im verschlossenen Kölbchen mit je 2 gr. Amygdalin der Reihe nach im Wasserbade auf 51°, 57°, 60°, 63°, 69° und 72° erhitzt. Nach einer Stunde wurden die Kölbchen herausgenommen und in ein zweites Wasserbad eingetaucht, welches die für Emulsin

<sup>1)</sup> Schönbein gibt, l. c., S. 325, ganz allgemein für Emulsin, Myrosin und Hefe die Siedehitze an.

<sup>2)</sup> Zu den Versuchen wurden besonders Emulsin und das in H<sub>2</sub>O lösliche Fermentgemisch der Bauchspeicheldrüse benutzt. Auch Diastaselösung wurde bei einigen Versuchen geprüft. Auf Ausdehnung der Versuche auf Lösungen von Pepsin, Ptyalin und Myrosin wurde verzichtet, da diese Fermente nur geringe Quantitäten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu zersetzen vermögen.

So spalten	Auszüge der Magenschleimhaut . . . . .	17,2%
	Auszüge von Senfsamen . . . . .	2,0%
	Gemischter Speichel . . . . .	26,2%

des abspaltbaren Sauerstoffs ab.

<sup>3)</sup> Alle Versuche, welche mit Emulsin angestellt wurden, erhielten die Bezeichnung A und fortlaufende Ziffern, die Versuche mit Pancreasfermenten die Bezeichnung B, mit Diastase die Bezeichnung C.

<sup>4)</sup> Bereitung der Emulsinlösung: Sorgfältig ausgesuchte, durch Abbeissen von den bitteren getrennte Mandeln wurden mit dem 4fachen Gewicht H<sub>2</sub>O zerquetscht. Nach einstündigem Stehen wurde filtrirt und die Emulsion frisch, d. h. am selben Tage, verbraucht.

optimale Temperatur von 40° besass. Nach 48 Stunden<sup>1)</sup> wurde Schwefelsäure hinzugefügt und destilliert. Die gebildete Blausäure wurde im Destillat titirt<sup>2)</sup> und dabei gefunden, dass beim Erhitzen auf 69° im Durchschnitt noch 90,84% des zugefügten Amygdalins, beim Erhitzen auf 72° im Durchschnitt 41,056% zersetzt war.

Parallel mit diesen Versuchen wurden je 25 ccm. derselben Emulsinlösung mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und ebenfalls eine Stunde den gleichen Temperaturgraden ausgesetzt.

Nach völligem Erkalten wurden 25 ccm. Wasserstoffsperoxydlösung zu jedem Kolben hinzugefügt. Der entweichende Sauerstoff wurde in graduirten Glasröhren aufgefangen.

Es zeigte sich nun, dass nach vorhergehendem Erhitzen auf 69° im Mittel 16,5 ccm. O = 9,525% des zersetzbaren Sauerstoffs aufgefangen werden konnten, dagegen war in beiden Kolben, welche auf 72° erhitzt worden waren, eine Sauerstoffentwicklung nicht mehr vorhanden. Nachstehende kleine Tabelle erleichtert die Uebersicht.

	Emulsion	
	+ Amygdalin.	+ Wasserstoffsperoxyd.
Erhitzt auf 69° . . .	89,7 % (A 17)	17 ccm. O = 9,8 % (A 29)
» » 69° . . .	91,98 » (A 18)	16 » » = 9,27 » (A 30)
» » 72° . . .	40,8 » (A 19)	0 » » = » (A 31)
» » 72° . . .	41,3 » (A 20)	0 » » = » (A 32)

Aus diesen Versuchen ist also ersichtlich, dass beim Erhitzen der wässrigen Emulsinlösung auf 69° sich nur eine geringe Schwächung der specifischen Fermentwirkung zu erkennen gibt, während die Fähigkeit, Wasserstoffsperoxyd-

<sup>1)</sup> Es empfiehlt sich, die Einwirkung von Emulsin auf Amygdalin 48 Stunden dauern zu lassen, da in kürzerer Zeit viel weniger zersetzt ist. Es fanden sich bei 24stündiger Einwirkung (Versuch A 1) nur 40,88% zersetzt.

<sup>2)</sup> Das Erwärmen auf die angeführten Temperaturen geschah stets in zwei Portionen, die eine Portion wurde mit Silbernitrat, die zweite mit Rhodanammonium auf Blausäure titirt. Portion 1 auf 60° erhitzt (A 17) ergab 89,7% der berechneten Menge HCN, Portion 2 (A 18) 91,98%, also im Mittel 90,84% zersetztes Amygdalin.

lösung zu katalysiren, bereits um  $\frac{9}{10}$  gesunken ist. Wird die Erhitzung der Emulsinlösung auf  $72^{\circ}$  gesteigert, so sinkt die spezifische Fermentwirkung um die Hälfte, die Wasserstoff-superoxyd zerlegende Kraft wird aber gänzlich vernichtet<sup>1)</sup>.

Demnach ist die Tödtungstemperatur für die Sauerstoff entbindende Kraft der wässrigen Emulsinlösung<sup>2)</sup> zwischen  $70$  und  $72^{\circ}$  zu suchen.

In welcher Weise nicht erhitzte Emulsinlösung Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen vermag, zeigt Versuch A 38, Tabelle 1.

### Versuchsreihe B.

10 ccm. eines Pancreasauszuges<sup>3)</sup> wurden im Kölbchen auf  $53^{\circ}$ ,  $55^{\circ}$ ,  $57^{\circ}$ ,  $60^{\circ}$  und  $62^{\circ}$ <sup>4)</sup> eine Stunde lang erhitzt.

<sup>1)</sup> Markwordt und Hüfner geben im Journ. f. pr. Ch., Bd. 119, S. 194, an, dass eine Lösung von Emulsin in Glycerin bei  $60^{\circ}$  eine Schwächung, bei  $90^{\circ}$  Tödtung der spezifischen Fermentwirkung erleidet.

<sup>2)</sup> Spätere Versuche (A 120 und ff.) ergaben dieselben Temperatur grade auch für eine Glycerinlösung des Emulsins.

<sup>3)</sup> Gewinnung des Pancreasauszuges: Die Bauchspeicheldrüse eines frisch geschlachteten Schweines wurde sorgfältig von Fett und Bindegewebe befreit und die isolirte Drüsensubstanz mit grobem Glaspulver zerstoßen. Nach Zusatz des doppelten Gewichtes Wasser wurde ein klares Filtrat gewonnen.

Es sei hier der Ort, ein Verfahren anzugeben, welches ermöglicht, geringe Quantitäten des Pancreasauszuges schnell und bequem herzustellen. Da die Versuche mit den Fermentlösungen längere Zeit in Anspruch nahmen und der Pancreasauszug schon in kurzer Zeit in Fäulniß überging, so erschien es wünschenswerth, statt des mühsamen Zerstoßens der frischen Drüse ein anderes Verfahren zur bequemen Anfertigung des Auszuges zu ermitteln. Zu diesem Zwecke wurde die möglichst isolirte Drüsensubstanz in dünne Scheiben zerschnitten und an einem trockenen, luftigen Ort während 3—4 Tagen getrocknet. Dann kamen die luft-trockenen Scheiben für 24 Stunden in ein Luftbad von  $36-38^{\circ}$ . Die dann völlig getrockneten Scheiben wurden im Wasser zerrieben und durch ein feines Drahtsieb von dem breit gestossenen Fett und Bindegewebe getrennt. Das gewonnene Pulver ist gut haltbar und erlaubt, in jeder beliebigen Menge durch einfaches Lösen in Wasser und Filtriren einen Auszug zu bereiten, welcher dem aus frischer Drüse bereiteten in Nichts nachsteht.

Die unter B 13 und ff. angeführten Versuche sind mit einer auf diese Weise erhaltenen Pancreaslösung angestellt, während bei Versuch B 1—12 ein Auszug aus der frischen Drüse benutzt wurde.

<sup>4)</sup> Versuch B 3—12.

Beim Erhitzen auf  $60^{\circ}$  war im Kolbeninhalt schon eine starke Trübung, beim Erhitzen auf  $62^{\circ}$  eine flockige Eiweissausscheidung aufgetreten. Nach dem Filtriren gab der Inhalt der Kolben mit Stärkelösung versetzt nach kurzem Stehen bei  $40^{\circ}$  noch eine kräftige Reduction der alkalischen Kupferlösung zu erkennen.

Die Sauerstoffentwicklung war jedoch auch hier merklich verringert. Beim Erhitzen auf  $55^{\circ}$  begann die Entwicklung schon schwach zu werden, bei  $60^{\circ}$  entwickelten sich nur noch kleine Bläschen, welche im Rohre nicht mehr aufstiegen und bei  $62^{\circ}$  war jede Sauerstoffabspaltung verschwunden.

Die Tödtungstemperatur für die sauerstoffentbindende Kraft des wässrigen Pancreasauszuges liegt demnach um  $10^{\circ}$  niedriger, wie für die Emulsinlösung, also bei  $61^{\circ}$ .

Es ist seit Langem bekannt, dass die Enzyme in Lösungen gegen höhere Temperaturen weit weniger widerstandsfähig sind, als im trockenen Zustande, ebenso wie Eiweiss getrocknet weit über die Siedhitze erhitzt werden kann, ohne die Fähigkeit zu verlieren, sich in Wasser zu lösen. So gibt Schmidt<sup>1)</sup> an, dass trockene Fermente bis auf  $160^{\circ}$  unbeschadet ihrer Fermentwirkung erhitzt werden können.

Es wurden nun je 30 gr. geschälte und zerkleinerte Mandeln eine Stunde lang im Luftbade auf  $130^{\circ}$  und  $140^{\circ}$  erhitzt. Der Gewichtsverlust betrug 4 resp. 5 gr. Nach dem Erkalten wurde mit dem 4fachen Gewicht Wasser eine Emulsion angefertigt. Das Filtrat war klar, bei der Portion indess, welche auf  $140^{\circ}$  erhitzt war, bräunlich gefärbt. 50 ccm. des Filtrats von den Mandeln, welche auf  $130^{\circ}$  erhitzt waren, wurden wie oben mit 2 gr. Amygdalin versetzt. Nach 48 Stunden waren 86,867% Amygdalin gespalten. Wasserstoffsuperoxyd wurde dagegen nur spurenweise zersetzt, d. h. es zeigten sich an den Wänden des Kölbchens wenige kleine, festhaftende Bläschen (Versuch A 33, 33a).

$130^{\circ}$  würde also hier die Tödtungstemperatur sein.

Um die Versuche mit reinerem Ferment anstellen zu können, wurden 30 ccm. der Emulsinlösung mit der 8fachen

<sup>1)</sup> Naturforscher, 1876, S. 364.

Menge Alkohol von 96% gefällt und abfiltrirt. Der Filterrückstand wurde für 10 Minuten in absoluten Alkohol getaucht und dann 3 Tage über Schwefelsäure getrocknet. Das Pulver löste sich in Wasser mit leichter Opalescenz und entwickelte stark Sauerstoff. Wurde das Pulver dagegen vor dem Lösen eine Stunde auf 130° erhitzt, so hatte es diese Fähigkeit vollständig eingebüsst. 1 gr. des erhitzten Pulvers vermochte aber von 1 gr. Amygdalin in 48 Stunden 35,55% zu zersetzen (A 34).

Das Pulver der getrockneten Bauchspeicheldrüse wurde ebenfalls eine Stunde und zwar auf 120° erhitzt. Nach dem Lösen in Wasser und Filtriren zeigte der Auszug starkes Reduktionsvermögen, aber die Fähigkeit, Wasserstoffsperoxyd zu katalysiren war gleichfalls nicht mehr vorhanden (B 13).

Man darf aus diesen Versuchen den Schluss ziehen, dass die Tödtungstemperaturen für die spezifische Fermentwirkung durchweg höher liegen als für die Fähigkeit, Wasserstoffsperoxyd zu zersetzen. Bei der Emulsinlösung liegen die Temperaturen um etwa 20°, bei der Pancreaslösung um etwa 25° aus einander. Noch grösser ist der Unterschied bei den trocknen Enzymen. Legt man für alle trockne Fermente mit A. Schmidt die Tödtungstemperatur auf 160°, so beträgt die Differenz der Tödtungstemperatur bei Emulsin 30°, bei Pancreatin 40°.

Es ergibt sich ferner aus diesen Versuchen, dass Fermente durch vorsichtiges Erhitzen auf eine bestimmte Temperatur derart verändert werden können, dass sie die Fähigkeit, Wasserstoffsperoxyd zu zerlegen, verlieren, ohne dass ihre spezifische Wirksamkeit in erheblicher Weise geschwächt wird.

Um zu dem gleichen Resultate, d. h. Vernichtung der katalytischen Kraft ohne Schädigung der spezifischen, zu gelangen, wurden Versuche in einer andern Richtung angestellt.

25 ccm. der Mandelemulsion wurden mit 25 ccm. Wasser und nach und nach<sup>1)</sup> mit 245 Wasserstoffsperoxyd

<sup>1)</sup> Die 245 ccm. Wasserstoffsperoxydlösung wurden in Portionen von je 25 ccm. hinzugefügt, wobei jedesmal so lange gewartet wurde, bis die Sauerstoffentwicklung der letzten Portion beendet war.

von 2,11%<sup>1)</sup> versetzt. Nachdem 1534 cbcm.<sup>2)</sup> Sauerstoff entwickelt waren und im Laufe von 2 Stunden keine weitere Sauerstoffabscheidung zu beobachten war, wurden 120 cbcm. (= 10 cbcm. der angewandten Emulsion) mit der 8fachen Menge Alkohol von 96% gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet. In dem Filtrat war H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nachzuweisen. Der getrocknete Niederschlag wurde nun in 50 cbcm. Wasser gelöst und zu 10 cbcm. dieser Lösung auf's Neue 10 cbcm. Wasserstoffsperoxyd hinzugefügt. Eine Sauerstoffabspaltung fand aber nicht mehr statt. Die übrigen 40 cbcm. Fermentlösung mit 2 gr. Amygdalin versetzt konnten in 72 Stunden 97,086% zerlegen (A 35, 36).

10 cbcm. Pancreaslösung wurden mit 10 cbcm. Wasser und nach und nach mit 220 cbcm. Wasserstoffoxydlösung versetzt. Nach Entwicklung von 1600<sup>3)</sup> cbcm. Sauerstoff wurde ein Theil der Mischung in derselben Weise mit Alkohol gefällt

1) Die zu diesen und den folgenden Versuchen verwendete Lösung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> war sehr schwankend im Gehalt und musste daher die Lösung etwa jeden dritten Tag mit Permanganatlösung titirt werden. Um den störenden Einfluss der Säure, welche jede käufliche Wasserstoffsperoxydlösung enthält und gegen welche die Fermente in hohem Grade empfindlich sind, zu beseitigen, war es ausserdem nöthig, dieselbe zu neutralisiren. Hundert Theile der hier benutzten Lösung erforderten 8 Theile <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-Normalkalilauge zur Neutralisation.

2) Dieser Versuch gibt zugleich ein Maass für die Leistungsfähigkeit der katalytischen Kraft des Emulsins. Da die Gleichungen bestehen

$$34 : 16 = g : x_1 \text{ und } g = \frac{a \cdot p}{100},$$

so ergibt sich

$$x_1 = \frac{8}{1700} ap:$$

ferner ist  $1000 : 1,4302 = x : x_1$ , also  $x = 3,2903 a \cdot p$ .

d. h. a cbcm. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung von p% geben mit 3,2903 multiplicirt die Anzahl cbcm. O, welche aus a cbcm. Lösung bei völliger Spaltung in H<sub>2</sub>O und O zu erhalten sind. Demnach entsprechen also umgekehrt 1534 cbcm. O 220 cbcm. Wasserstoffsperoxydlösung von 2,11%. 25 cbcm. Emulsion vermochten daher 220 cbcm. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung von 2,11% = 4,6 cbcm. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu zerlegen.

3) Die Wasserstoffsperoxydlösung enthielt bei diesem Versuch 2,57% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 10 cbcm. Pancreaslösung hatten also 189 cbcm. Wasserstoffsperoxydlösung von 2,57% = 4,87 cbcm. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu zerlegen vermocht.

wie die Mandelemulsion. Der Filterrückstand wurde mit Wasser aufgenommen und gab mit Stärke versetzt in kurzer Zeit starkes Reduktionsvermögen zu erkennen. Wasserstoffsuperoxyd wurde dagegen nicht mehr zerlegt (B 14). Wir haben hier daher ein zweites Mittel zur Vernichtung der Fähigkeit, Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen, nämlich die Erschöpfung der katalytischen Kraft. Durch die Fällung der Fermente mittelst Alkohol und Wiederauflösen ist übrigens der Einwand beseitigt, dass allzu grosse Verdünnung eine scheinbare Vernichtung der katalytischen Kraft herbeigeführt habe.

Es ergab sich nun das Bestreben, vielleicht einen dritten Weg ausfindig machen zu können, auf dem es gelänge, die Wasserstoffsuperoxyd zerlegende Kraft mit Erhaltung der specifischen Fermentwirkung zu zerstören. Zu diesem Zwecke wurden die Fermente mit schwefelsaurem Natron ausgesalzt, die Rückstände mit Wasser aufgenommen, filtrirt und getrocknet.

5 gr. trockner Rückstand der ausgesetzten Mandelemulsion wurde in 100 ccm. Wasser gelöst. Das klare Filtrat gab mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt keine Sauerstoffentwicklung. Zu 50 ccm. derselben Lösung wurden 2 gr. Amygdalin hinzugefügt. Nach 48 Stunden zeigte sich, dass 97,087% Amygdalin zersetzt war (A 37).

1 gr. trockner Rückstand der ausgesetzten Pancreaslösung gab in 40 ccm. Wasser gelöst ein klares Filtrat, welches mit  $H_2O_2$  versetzt keinen Sauerstoff entbinden konnte, wohl aber nach Zusatz von Stärkelösung kräftige Reduction zeigte (B 15). Ganz analog verhielt sich die ausgesalzte Diastaselösung<sup>1)</sup> (C 1).

Wir haben also im Aussalzen mit  $Na_2SO_4$  ein drittes Mittel erhalten, die sauerstoffabspaltende Kraft zu tödten, ohne gleichzeitig die specifische Fermentwirkung zu schädigen.

Wenn wir uns nun die bisher gewonnenen Resultate vergegenwärtigen, so finden wir, dass wir auf dreierlei Weise

<sup>1)</sup> Gewinnung der Diastaselösung: 1 Theil gedörrter, geschroteter Gerste wurde mit dem doppelten Gewicht Wasser eine Stunde lang digerirt, dann abgepresst und filtrirt.



die katalytische Kraft der Fermente zerstören können, ohne zugleich die spezifische Wirkung zu schädigen, nämlich:

I. Durch vorsichtiges Erhitzen auf bestimmte Temperaturen und zwar:

- a) der wässrigen Auszüge,
- b) der trocknen Substanz,
- c) des gefällten Ferments.

II. Durch Erschöpfung der katalytischen Kraft.

III. Durch Aussalzen mittelst  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Man ist sonach berechtigt, den Schluss zu ziehen, dass Verlust des Vermögens, Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren, durchaus nicht den Verlust der spezifischen Fermentwirkung bedingt. Aus diesem Grunde bedarf der Eingangs citirte Satz von Schönbein einer starken Einschränkung. Denn wenn es auch bisher nicht gelungen ist, die Fermentwirkung ohne gleichzeitigen Verlust des Vermögens, Sauerstoff zu entbinden, zu vernichten, so erscheint doch in Vorstehendem der Beweis erbracht, dass es sehr wohl möglich ist, auf verschiedene Weise die Eigenschaft der Fermente, Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen, zu vernichten, ohne das Vermögen, spezifische Fermentwirkung zu äussern, irgendwie zu alteriren. Beide Eigenschaften sind trennbar, gehen und verschwinden also nicht zusammen.

Um nun die Bedingungen kennen zu lernen, unter welchen die Wasserstoffsuperoxyd zerlegende Kraft geschwächt oder gehemmt wird, wurden eine Reihe von chemischen Stoffen den Fermentlösungen hinzugefügt und unter Beobachtung der Zeit der entwickelte Sauerstoff wie vorher gemessen.

### I. Einwirkung von Kalilauge.

Zu abgemessenen Mengen der Fermentlösungen — Emulsin, Pancreatin und Diastase — wurden der Reihe nach 5, 10, 15, 20, 25, 30 und 40 chem.  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge zugefügt. Nach 5 Minuten Einwirkung wurden die Lösungen mit gemessenen Mengen Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt.

In den folgenden Tabellen gibt die erste Columne den Verlauf der Sauerstoffabscheidung bei Fermentlösungen ohne Zusatz von KOH an.

Tabelle 1. Versuch A 38—40.

20 cbem. Emulsion + 20 cbem. H <sub>2</sub> O + 20 cbem. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>						
		5 cbem. <sup>1</sup> / <sub>10</sub> -N.-KOH 0,062%	10 cbem. <sup>1</sup> / <sub>10</sub> -N.-KOH 0,112%	20 cbem. <sup>1</sup> / <sub>10</sub> -N.-KOH 0,187%	30 cbem. <sup>1</sup> / <sub>10</sub> -N.-KOH 0,24%	40 cbem. <sup>1</sup> / <sub>10</sub> -N.-KOH 0,28%
10 h. 0 m.	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung
2	20 cbem. O	100 cbem. O	85 cbem. O	20 cbem. O	13 cbem. O	
3	49 »	170 »	150 »	39 »	32 »	
6	67 »	—	170 »	61 »	46 »	
8	82 »	—	—	98 »	74 »	
10	100 »	—	—	131 »	90 »	
15	132 »	—	—	170 »	143 »	
20	150 »	—	—	—	170 »	
30	170 »	—	—	—	—	3 cbem. O
Dauer	30 Min.	4 Min.	6 Min.	15 Min.	20 Min.	—

Tabelle 2. Versuch B 16—21.

10 cbem. Pancreasauszug + 40 cbem. H <sub>2</sub> O + 10 cbem. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>						
		5 cbem. <sup>1</sup> / <sub>10</sub> -N.-KOH = 0,051%	10 cbem. <sup>1</sup> / <sub>10</sub> -N.-KOH = 0,093%	15 cbem. <sup>1</sup> / <sub>10</sub> -N.-KOH = 0,13%	20 cbem. <sup>1</sup> / <sub>10</sub> -N.-KOH = 0,16%	25 cbem. <sup>1</sup> / <sub>10</sub> -N.-KOH = 0,187%
10 h. 0 m.	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung
1	12 cbem. O	82 cbem. O	65 cbem. O	19 cbem. O	1 cbem. O	
2	23 »	—	82 »	40 »	6 »	
4	35 »	—	—	82 »	10 »	
8	46 »	—	—	—	15 »	
10	74 »	—	—	—	22 »	
15	82 »	—	—	—	30 »	
30	83 »	—	—	—	41 »	
11 h. 0	—	—	—	—	64 »	0
Dauer	15 Min.	1 Min.	2 Min.	4 Min.	—	—

Tabelle 3. Versuch C 2—7.

40 cbem. Malzauszug + 10 cbem. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>						
		5 cbem. <sup>1</sup> / <sub>10</sub> -N.-KOH = 0,062%	10 cbem. <sup>1</sup> / <sub>10</sub> -N.-KOH = 0,112%	20 cbem. <sup>1</sup> / <sub>10</sub> -N.-KOH = 0,187%	30 cbem. <sup>1</sup> / <sub>10</sub> -N.-KOH = 0,24%	40 cbem. <sup>1</sup> / <sub>10</sub> -N.-KOH = 0,28%
10 h. 0 m.	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung
5	—	12 cbem. O	11 cbem. O	7 cbem. O	»	»
10	5 cbem. O	22 »	17 »	12 »	»	»
15	8 »	32 »	21 »	15 »	»	»
20	10 »	37 »	25 »	18 »	2 cbem. O	»
25	12 »	42 »	30 »	22 »	2 »	»
30	14 »	48 »	30 »	24 »	4 »	2 cbem. O
40	18 »	54 »	33 »	29 »	4 »	2 »
50	20 »	61 »	35 »	30 »	8 »	2 »
11 h. 0	21 »	65 »	36 »	31 »	11 »	6 »

Bei allen drei Fermenten wirkt demnach KOH in kleinen Mengen zugesetzt und zwar

bis 0,112% bei Emulsin,  
 » 0,13 » » Pancreatin,  
 » 0,112 » » Diastase

erheblich beschleunigend ein. Bei Zusatz

von 0,28% zu Emulsin,  
 » 0,178 » » Pancreatin,  
 » 0,3 » » Diastase

war die Sauerstoffentwicklung erloschen.

Bei dem Versuch, dessen Verlauf die letzte Columne der Tabelle 1 veranschaulicht, wurden nach einer Stunde die 40 cbem. <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-Normal-Kalilauge mit 40 cbem. <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-Normal-salzsäure neutralisirt. Es entwickelte sich auch jetzt kein Sauerstoff mehr, auch war nach Zusatz von 2 gr. Amygdalin HCN nicht nachzuweisen. Man darf daher annehmen, dass Emulsin bei Zusatz von 0,28% KOH zerstört wird.

Die Fermente der Pankreasdrüse scheinen dagegen noch viel empfindlicher gegen KOH zu sein, als Emulsin, denn schon bei Zusatz von 0,16% ist die Sauerstoffentwicklung nach 30 Minuten nur halb so gross als ohne Zusatz und erlischt schon bei 0,187% KOH. Neutralisirt man mit <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-Normal-HCl, so erhält man auch hier weder Sauerstoff-

entwicklung noch Fermentwirkung. Man kann die erhaltenen Resultate dahin zusammenfassen, dass

Alkali bis zu 0,1% den Fermentlösungen zugesetzt eine Beschleunigung der Sauerstoffentwicklung, über 0,1% zugesetzt Verlangsamung und Erlöschen dieser Fähigkeit bedingt.

## II. Einwirkung von Salzsäure.

Analog den vorigen Versuchen wurde nunmehr den Fermentlösungen  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure zugesetzt.

Tabelle 4. Versuch A 44—49.

20 cbem. Emulsion + 20 cbem. H <sub>2</sub> O + 10 cbem. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>						
		1 cbem. $\frac{1}{10}$ -N.-HCl = 0,0098%	2 cbem. $\frac{1}{10}$ -N.-HCl = 0,0174%	3 cbem. $\frac{1}{10}$ -N.-HCl = 0,025%	4 cbem. $\frac{1}{10}$ -N.-HCl = 0,033%	6 cbem. $\frac{1}{10}$ -N.-HCl = 0,0476%
10 h. 0 m.	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung
5	15cbem.O	13cbem.O	4cbem.O	2cbem.O		
10	35 »	22 »	8 »	5 »		
15	48 »	31 »	13 »	9 »		
20	68 »	40 »	19 »	13 »	2cbem.O	
25	77 »	50 »	28 »	17 »	4 »	
30	83 »	57 »	32 »	20 »	6 »	
40	—	68 »	40 »	26 »	7 »	
50	—	79 »	47 »	32 »	9 »	
11 h. 0	—	83 »	53 »	35 »	9 »	0

Tabelle 5. Versuch B 22—27.

10 cbem. Pancreasauszug + 40 cbem. H <sub>2</sub> O + 10 cbem. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>						
		1 cbem. $\frac{1}{10}$ -N.-HCl = 0,007%	2 cbem. $\frac{1}{10}$ -N.-HCl = 0,014%	4 cbem. $\frac{1}{10}$ -N.-HCl = 0,027%	5 cbem. $\frac{1}{10}$ -N.-HCl = 0,033%	6 cbem. $\frac{1}{10}$ -N.-HCl = 0,039%
10 h. 0 m.	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung
5	40cbem.O	12cbem.O	4cbem.O	3cbem.O		
10	74 »	32 »	22 »	7 »		
15	83 »	48 »	38 »	20 »	2cbem.O	
20	—	60 »	52 »	31 »	7 »	
25	—	68 »	60 »	40 »	12 »	
30	—	73 »	67 »	46 »	18 »	
40	—	80 »	75 »	54 »	23 »	
50	—	83 »	80 »	60 »	26 »	2cbem.O
11 h. 0	—	—	—	—	—	—

Tabelle 6. Versuch C 8—9.

40 cchem. Malzauszug + 10 cchem. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			
		1 cchem. <sup>1</sup> / <sub>10</sub> -N.-HCl 0,089%	2 cchem. <sup>1</sup> / <sub>10</sub> -N.-HCl 0,0174%
10 h. 0 m.	Mischung	Mischung	Mischung
5	»		»
10	5 cchem. O		»
15	8 »		»
20	10 »		»
25	12 »		»
30	14 »	2 cchem. O	»
40	18 »	2 »	»
50	20 »	2 »	»
10 h. 0	21 »	4 »	0

Die Salzsäure<sup>1)</sup> kann demnach weder eine Beschleunigung noch Vermehrung der Sauerstoffausscheidung bewirken, sondern nur eine Verzögerung und Vernichtung der Abspaltung und zwar schon bei viel geringerem Zusatz als von äquivalenten Mengen Alkali.

#### Bei Zusatz

- von 0,009% HCl zu Emulsin,
- » 0,007 » » » Pancreatin,
- » 0,009 » » » Diastase

tritt Verzögerung der Ausscheidung um das Doppelte der gewöhnlichen Zeit ein. Zusatz

- von 0,048 % HCl zu Emulsin,
- » 0,04 » » » Pancreatin,
- » 0,0174 » » » Diastase

bewirkt Sistierung der Ausscheidung. Ganz anders indessen wie KOH verhielt sich HCl zu der spezifischen Fermentwirkung. Während bei den Versuchen, bei welchen KOH die Sauerstoff abspaltende Kraft vernichtet hatte, auch die spezifische Fermentwirkung verloren gegangen war, auch nicht

<sup>1)</sup> Marcus und Pinet, Compt. rend. soc. d. Biologie, Bd. 83, S. 168. geben an, dass Emulsin im Magen und ebenfalls durch 0,02% HCl zerstört wird. Griswold, Chem. Ber., Bd. 82, S. 736, hat gefunden, dass Ptyalin durch <sup>1</sup>/<sub>20</sub>% HCl getötet wird.

durch Neutralisation hatte wiederhergestellt werden können, zeigten die Versuche, bei welchen HCl die Wasserstoffsuperoxyd zerlegende Kraft zerstört hatte, dass die spezifische Fermentwirkung durchaus nicht verloren gegangen war. So gab die Mandelemulsion mit Amygdalin versetzt starken Bittermandelölgeruch, der Pancreasauszug und die Diastaselösung kräftige Reduction<sup>1)</sup>).

Aus dem Umstand, dass Zusatz von Salzsäure nur Verzögerung, nie Beschleunigung der Sauerstoff entbindenden Kraft bedingt, sowie ferner daraus, dass sie schon in viel kleineren Mengen abtödtend wirkt, muss man schliessen, dass sie für diese Kraft ein stärkeres Gift als Alkali ist.

In Bezug auf die spezifische Fermentwirkung scheinen sich die beiden Körper umgekehrt zu verhalten<sup>2)</sup>).

### III. Einfluss der Salze.

#### A. Die Halogensalze von Na, K, NH<sub>3</sub>, Ca. Tabelle 7<sup>3)</sup>. Versuch 61, 64, 69, 116 und 174.

20 cbcm. Emulsion + 20 cbcm. H <sub>2</sub> O + 10 cbcm. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>						
		0,2 cbcm. NaCl = 0,5‰	0,2 cbcm. KCl = 0,5‰	0,2 cbcm. NH <sub>4</sub> Cl = 0,5‰	0,2 cbcm. BaCl <sub>2</sub> = 0,5‰	0,2 cbcm. CaCl <sub>2</sub> = 0,5‰
10 h. 0 m.	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung
5	21 cbcm. O	1 cbcm. O	5 cbcm. O	1 cbcm. O	2 cbcm. O	2 cbcm. O
10	35 »	5 »	14 »	3 »	5 »	5 »

(Fortsetzung von Tabelle 7 auf Seite 354.)

<sup>1)</sup> Es wurde hier darauf verzichtet, quantitativ festzustellen, ob die spezifische Wirkung voll erhalten sei. Wir haben vielleicht in der Salzsäure — wie in Säuren überhaupt — ein viertes Mittel, die spezifische Wirksamkeit des Ferments von der katalytischen Kraft derselben zu trennen. Dass übrigens Säuren die Fermentwirkung begünstigen, steht für Pepsin ja seit Langem fest. Kjeldal hat sogar gefunden, dass Zusatz von 0,025 % Schwefelsäurehydrat beim Ptyalin den Fermentationsprozess günstig beeinflusst.

<sup>2)</sup> Siehe die Anmerkung auf der vorhergehenden Seite.

<sup>3)</sup> Die Mandeln zu den Versuchen 58 und ff. stammen aus einer andern Bezugsquelle (Berlin). Die benutzte Wasserstoffoxydlösung enthielt 2,3 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und bedurften 100 Theile 25 cbcm.  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalklauge zur Neutralisation. Die Mischung entsprach demnach nur einer Lösung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> von 1,84 %.

## Fortsetzung von Tabelle 7.

20 cbem. Emulsion + 20 cbem. H <sub>2</sub> O + 10 cbem. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>							
		0,2 cbem. NaCl 0,5%	0,2 cbem. KCl 0,4%	0,2 cbem. NH <sub>4</sub> Cl 0,5%	0,2 cbem. BaCl <sub>2</sub> 0,5%	0,2 cbem. CaCl <sub>2</sub> 0,5%	
10h. 15 m.	40cbem. O	11cbem. O	24cbem. O	9cbem. O	6cbem. O	9cbem. O	
20	45 »	19 »	33 »	12 »	7 »	12 »	
30	48 »	30 »	43 »	22 »	11 »	17 »	
40	51 »	37 »	47 »	32 »	15 »	23 »	
60	60 »	47 »	59 »	41 »	21 »	29 »	

Die erste Verticalreihe gibt auch hier wieder den Verlauf der Sauerstoffabspaltung ohne weiteren Zusatz an.

Die Sauerstoffabscheidung war nach Hinzufügung von 0,5% der Chloride aller oben angeführten Körper verzögert. Am schwächsten war die Verzögerung bei Zusatz von Chlorkalium ausgesprochen, es folgte dann der Reihe nach Chlornatrium, Chlorammonium, Chlorcalcium und Chlorbarium.

Bei allen diesen im Abschnitt III angeführten Versuchen beschränkte sich der Zusatz nicht auf die in den Tabellen angegebenen Procentzahlen. Es wurde vielmehr mit Zusatz von 0,1% begonnen und derselbe bis zu 10% fortgesetzt.

Bei KCl ergab sich, dass Zusatz von 10% die Abscheidung sehr stark verzögert, aber nicht hemmt. Nach 24 Stunden waren erst 22 cbem. O aufgefangen. Aus Amygdalin konnte eine abfiltrirte Probe Blausäure nach einer halben Stunde noch nicht entwickeln.

Die Bromide unterscheiden sich nur wenig von den Chloriden.

Die Jodide dagegen konnten in ihrem Einfluss auf die Sauerstoffabspaltung schwer beurtheilt werden, da sie ja bekanntlich für sich selbst schon Wasserstoffsperoxyd zersetzen. Immerhin war der Unterschied zwischen einer z. B. mit KJ versetzten Emulsinlösung und der mit gleichviel KJ versetzten Controlprobe, bei welcher nur Wasser, um die

gleiche Verdünnung zu erzielen und dann Wasserstoffsperoxyd hinzugefügt wurde, bemerkenswerth genug. Die Versuche A 89 und 90 der Tabelle 18 geben den Verlauf der Ausscheidungen. Eine Entscheidung, ob die Jodide der Alkalien eine Beschleunigung der Sauerstoffabspaltung veranlassen können, muss späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Zum grössten Theil gelten diese Bemerkungen, wie hier erwähnt werden mag, für die Eisensalze, welche ebenfalls für sich schon Wasserstoffsperoxyd zersetzen.

Tabelle 8<sup>1)</sup>. Versuch B 40, 42, 44, 70 und 88.

10 ccm. Pancreaslösung + 40 ccm. H <sub>2</sub> O + 10 ccm. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>							
		1.0 ccm. NaCl 2,5‰	1.0 ccm. KCl = 2,5‰	1.0 ccm. NH <sub>4</sub> Cl 2,5‰	0.5 ccm. BaCl <sub>2</sub> 1,25‰	0.5 ccm. CaCl <sub>2</sub> 1,25‰	
10 h. 0 m.	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	
2	8 ccm. O	4 ccm. O	7 ccm. O	7 ccm. O	4 ccm. O	2 ccm. O	
4	20 »	10 »	12 »	12 »	11 »	3 »	
6	28 »	17 »	18 »	18 »	20 »	5 »	
10	40 »	26 »	26 »	26 »	35 »	8 »	
15	47 »	33 »	35 »	33 »	43 »	11 »	
20	50 »	38 »	40 »	38 »	47 »	17 »	
30	54 »	45 »	47 »	45 »	50 »	22 »	
40	60 »	52 »	54 »	49 »	53 »	33 »	

Auf die Sauerstoff entbindende Kraft der Fermente der Pancreasdrüse wirken die Chloride in ähnlicher Weise ein, nur wechselt hier Chlorbarium mit Chlorecalcium den Platz. Die Reihe der Salze — von der schwächsten bis zur stärksten Verzögerung fortschreitend — wäre hier also: Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium, Chlorbarium, Chlorecalcium.

<sup>1)</sup> Im dritten Abschnitt wurde bei den Versuchen mit Pancreasferment eine getrocknete und gepulverte Bauchspeicheldrüse vom Rind verwendet. Die Lösung wurde aus 1 Theil Pancreaspulver und 20 Theilen Wasser angefertigt.



B. Die Sulfate von Na, K, NH<sub>3</sub>, Mn, Cd, Cr. die Sulfide und Hyposulfide.

Tabelle 9. Versuch A 72, 75, 80, 122, 186, 97, 99, 102.

		20 chem. Emulsion + 20 chem. H <sub>2</sub> O + 10 chem. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>									
		0,8 chem. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2,0 "	0,98 chem. K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,20 "	0,8 chem. (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2,0 "	0,2 chem. MgSO <sub>4</sub> 0,5 "	1,0 chem. MnSO <sub>4</sub> 2,5 "	0,4 chem. CdSO <sub>4</sub> 1,0 "	0,1 chem. K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Cr(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 0,25 "	0,12 chem. NaHSO <sub>3</sub> 0,3 "	0,1 chem. NaHS 0,25 "	0,1 chem. K <sub>2</sub> S 0,25 "
10 h. 0 m.	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung
5	3 chem. O	—	11 chem. O	20 chem. O	2 chem. O	0 chem. O	1 chem. O	1 chem. O	20 chem. O	3 chem. O	3 chem. O
10	6 »	—	27 »	35 »	3 »	1 »	6 »	1 »	33 »	14 »	»
15	8 »	5 chem. O	35 »	38 »	3 »	1 »	11 »	2 »	37 »	19 »	»
20	10 »	»	39 »	42 »	4 »	2 »	14 »	4 »	39 »	21 »	»
30	15 »	»	44 »	49 »	5 »	2 »	18 »	5 »	43 »	25 »	»
40	21 »	»	47 »	55 »	6 »	3 »	20 »	7 »	46 »	29 »	»
60	26 »	»	58 »	59 »	7 »	5 »	26 »	9 »	55 »	34 »	»

Aus der Tabelle ergibt sich, dass Zusatz von 0,25% Natriumsulphhydrat und 0,5% Magnesiumsulfat keine, von 2% Ammonsulfat nur eine ganz geringe Abschwächung der Sauerstoffabspaltung bewirkt. In stärkerem Maasse beeinflussen die Sauerstoffabscheidung abschwächend 0,25% Schwefelkalium, noch stärker 2% Natriumsulfat, 0,25% Chromalaun und 0,2% Kaliumsulfat, am stärksten 0,3% Natriumthiosulfat, 2,5% Mangansulfat und 1% Cadmiumsulfat.

Am auffälligsten ist das Verhalten von Kaliumsulfat. Bei Zusatz von nur 0,2% beträgt die Sauerstoffabscheidung nach einer Stunde nur 22 cbem., bei Zusatz von 1% sogar nur 19 cbem. in 2 Stunden. Den gleichen Effect wie 1%  $K_2SO_4$  bewirken erst 5%  $Na_2SO_4$ . Zusatz von 1%  $K_2S$  hemmt fast völlig — 2 cbem. in 1 Stunde —, das Gleiche gilt von 1%  $NaHS$  — 6 cbem. in 1 Stunde —. Bei letzterem Versuch konnte auch keine Blausäureentwicklung auf Zusatz von Amygdalin erzielt werden.

Tabelle 10. Versuch B 46, 48, 50, 60, 62, 90.

10 cbem. Pancreaslösung + 40 cbem. $H_2O$ + 10 cbem. $H_2O_2$						
	2.0 cbem. $Na_2SO_4$ 4%	2.0 cbem. $K_2SO_4$ 4%	2.0 cbem. $(NH_4)_2SO_4$ 4%	0.5 cbem. $NaHSO_3$ 1.0%	0.5 cbem. $NaHS$ 1.0%	0.5 cbem. $K_2S$ 1.0%
10 h. 0 m.	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung
2	2 cbem. O	14 cbem. O	4 cbem. O	0 cbem. O	0 cbem. O	0 cbem. O
4	5 »	33 »	11 »	0 »	1 »	1 »
6	11 »	45 »	18 »	0 »	2 »	4 »
10	17 »	54 »	30 »	0 »	2 »	3 »
15	23 »	56 »	39 »	0 »	3 »	3 »
20	31 »	57 »	43 »	0 »	3 »	5 »
30	40 »	58 »	50 »	1 »	3 »	6 »
50	48 »	60 »	54 »	1 »	5 »	9 »

Hier zeigt Kaliumsulfat ein entgegengesetztes Verhalten, da bei Zusatz von 4% die Sauerstoffabscheidung eine deutliche Beschleunigung erkennen lässt. Gleicher Zusatz von Ammon- und Natriumsulfat bewirken geringe Abschwächung. Die übrigen Salze wirken erst bei Zusatz von 1% stark hemmend. Die Pancreasfermente sind demnach hinsichtlich ihrer Sauerstoff entbindenden Kraft viel toleranter gegen schwefelsaure Salze und Schwefelverbindungen als das Emulsin.

C. Die Nitrate von K, Na, NH<sub>3</sub>, Sr, Bi.

Tabelle 11. Versuch A 84, 87, 92, 176, 177, B 51, 53, 55.

		20 chem. Emdulsin + 20 chem. H <sub>2</sub> O + 10 chem. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>					10 chem. Pancreaslösung + 40 chem. H <sub>2</sub> O + 10 chem. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				
10h. 0 mi.	0,8 chem. NaNO <sub>3</sub> 2,0 <sup>0</sup> 0	0,4 chem. KNO <sub>3</sub> 1,0 <sup>0</sup> 0	0,4 chem. NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 1,0 <sup>0</sup> 0	0,5 chem. Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 1,25 <sup>0</sup> 0	0,1 chem. Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,25 <sup>0</sup> 0	1,0 chem. NaNO <sub>3</sub> 2,0 <sup>0</sup> 0	1,0 chem. KNO <sub>3</sub> 2,0 <sup>0</sup> 0	1,0 chem. NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 2,0 <sup>0</sup> 0			
	Mischung 0 chem. O	Mischung 1 chem. O	Mischung 1 chem. O	Mischung 0 chem. O	Mischung 0 chem. O	Mischung 0 chem. O	Mischung 0 chem. O	Mischung 0 chem. O	Mischung 0 chem. O	Mischung 0 chem. O	Mischung 0 chem. O
5	1 »	1 »	1 »	0 »	1 »	0 »	0 »	0 »	0 »	0 »	1 »
10	2 »	2 »	2 »	0 »	2 »	0 »	1 »	1 »	1 »	1 »	2 »
15	5 »	2 »	3 »	0 »	3 »	1 »	2 »	2 »	2 »	2 »	4 »
30	8 »	3 »	3 »	0 »	4 »	3 »	4 »	4 »	4 »	4 »	6 »
40	10 »	3 »	5 »	0 »	5 »	4 »	6 »	6 »	6 »	6 »	8 »
50	12 »	4 »	8 »	0 »	8 »	6 »	9 »	9 »	9 »	9 »	12 »
—	—	—	—	—	—	7 »	12 »	12 »	12 »	12 »	18 »

Die Nitrate der Alkalien schwächen schon bedeutend bei Einwirkung von 2 resp. 1% in der Reihenfolge:  $\text{NaNO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ . Wismutsubnitrat hemmt bei Zusatz von 1,25% die Sauerstoffabscheidung völlig, das Gleiche gilt für 1,25%  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ . Fermentwirkung ist dagegen in beiden Fällen vorhanden. Barytnitrat vernichtet gleichfalls die Sauerstoffentwicklung gänzlich, ohne auf die spezifische Wirkung Einfluss zu haben.

Die Sauerstoff entbindende Kraft der Pancreasfermente wird durch die Nitrate der Alkalien ebenfalls stark gehemmt. Die Reihenfolge ist hier Ammonnitrat, Kaliumnitrat, Natriumnitrat.

#### D. Natriumnitrit.

Tabelle 12. Versuch A 54—57.

20 cchem. Emulsion + 20 cchem. $\text{H}_2\text{O}$ + 10 cchem. $\text{H}_2\text{O}_2$				
	1 cchem. 1% $\text{NaNO}_2$ 0,025%	2 cchem. 1% $\text{NaNO}_2$ 0,05%	3 cchem. 1% $\text{NaNO}_2$ 0,07%	4 cchem. 1% $\text{NaNO}_2$ 0,1%
10 h. 0 m.	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung
15				
30	4 cchem. O			
40	10			
50	12			
11 h. 0	14			
12 h. 0	24	8 cchem. O	4 cchem. O	2 cchem. O
2 h. 0	33	18 »	13 »	7 »
4 h. 0	41	30 »	15 »	12 »

Tabelle 13. Versuch B 33—36.

10 cchem. Pancreasauszug + 40 cchem. $\text{H}_2\text{O}$ + 10 cchem. $\text{H}_2\text{O}_2$				
	1 cchem. 1% $\text{NaNO}_2$ 0,02%	3 cchem. 1% $\text{NaNO}_2$ 0,06%	5 cchem. 1% $\text{NaNO}_2$ 0,1%	7 cchem. 1% $\text{NaNO}_2$ 0,14%
10 h. 0 m.	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung
15	7 cchem. O	1 cchem. O		
30	10	4 »	3 cchem. O	
40	14	6 »	3	
50	17	9 »	4	
11 h. 0	22	14	6	
12 h. 0	28	19	9	
2 h. 0	32	21	11	

Die Verzögerung der Sauerstoffausscheidung ist bei Emulsin sehr beträchtlich. Bei Zusatz von 0,1% werden in 2 Stunden nur 2 ccm. O abgeschieden. Die Einwirkung auf Pancreasferment ist fast gleich stark. Die spezifische Fermentwirkung war bei beiden Fermenten auch nach Zusatz von 0,1 resp. 0,15% vorhanden.

### E. Die Phosphate von Na und Ca.

Tabelle 14. Versuch A 136, 158, 112, B 79, 62, 68.

	20 ccm. Emulsion + 20 ccm. H <sub>2</sub> O + 10 ccm. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			10 ccm. Pancreaslösung + 40 ccm. H <sub>2</sub> O + 10 ccm. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
	0,4 ccm. NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 1,0%	0,1 ccm. Na <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 0,25%	0,04 ccm. Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 0,1%	0,1 ccm. NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 0,2%	0,5 ccm. Na <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 1,0%	0,2 ccm. Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 0,4%
10 h. 0 m.	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung
5	18 ccm. O	36 ccm. O	2 ccm. O	47 ccm. O	24 ccm. O	4 ccm. O
10	28	37	3	50	25	12
15	34	37	4	52	28	16
20	38	38	5	52	31	23
30	45	42	7	54	33	31
40	50	46	7	57	35	35
50	54	51	8	59	36	38

Pyrophosphorsaures Natron bewirkt bei Zusatz von 0,25% zu Emulsin eine deutliche Beschleunigung, welche bei Zusatz von 1% zur Pancreaslösung nur in den Anfangsgliedern ausgesprochen ist. Gegen das Kalksalz ist Emulsin weit empfindlicher als Pancreatin. Setzt man zu Emulsin 0,4% von Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> hinzu, so ist die Sauerstoffabscheidung vollständig gehemmt.

### F. Salze der Arsen-, Antimon- und Chlorsäure.

Tabelle 15. Versuch A 107, 111, 125, 164.

	20 ccm. Emulsion + 20 ccm. H <sub>2</sub> O + 10 ccm. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			
	0,4 ccm. KAsO <sub>3</sub> 1,0%	0,4 ccm. KH <sub>2</sub> AsO <sub>3</sub> 1,0%	0,2 ccm. K <sub>2</sub> SbO <sub>3</sub> 0,5%	1,0 ccm. KClO <sub>3</sub> 2,5%
10 h. 0 m.	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung
5	7 ccm. O	4 ccm. O	0 ccm. O	1 ccm. O
10	12	15	0	2
15	17	21	1	5
20	20	25	3	10

(Fortsetzung von Tabelle 15 auf Seite 361.)

## Fortsetzung von Tabelle 15.

20 cchem. Emulsion + 20 cchem. H <sub>2</sub> O + 10 cchem. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				
	0,4 cchem. KAsO <sub>2</sub> 1,0%	0,4 cchem. KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> 1,0%	0,2 cchem. KSbO <sub>3</sub> 0,5%	1,0 cchem. KClO <sub>3</sub> 2,5%
10 h. 30 m.	23 cchem. O	30 cchem. O	5 cchem. O	19 cchem. O
40	27	34	6	27
50	30	37	10	30
60	36	41	12	32

Arsenigsaures Kali hemmt Emulsin stärker als arsen-saures Kali, chlorsaures Kali zeigt schon bei Einwirkung von 0,5% eine Verzögerung in der Sauerstoffausscheidung. Bei Zusatz von 5% konnten indess noch 50 cchem. O in 24 Stunden aufgefangen werden. Das antimon-saure Kali äussert schon bei Zusatz von 0,2% starke Hemmung. Die Fermentwirkung war jedoch nicht geschwächt worden<sup>1)</sup>.

Tabelle 16. Versuch B 64, 66, 75, 89.

10 cchem. Pancreaslösung + 40 cchem. H <sub>2</sub> O + 10 cchem. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				
	0,8 cchem. KAsO <sub>2</sub> 1,6%	0,4 cchem. KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> 0,8%	0,5 cchem. KSbO <sub>3</sub> 1,0%	0,5 cchem. KClO <sub>3</sub> 1,0%
10 h. 0 m.	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung
2	4 cchem. O	2 cchem. O	0 cchem. O	0 cchem. O
4	5	8	0	1
6	6	15	0	3
10	7	26	2	6
15	7	30	7	11
20	7	30	12	19
30	8	31	21	28
50	11	33	30	36

Das arsenigsaure Kali gibt bei Zusatz von 0,2% zur Pancreaslösung eine geringe Beschleunigung zu erkennen, bei Zusatz von 1,6% hemmt es dagegen schon recht stark die Sauerstoffentwicklung. Gegen antimon- und chlorsaures Kali scheint das Pancreasferment toleranter zu sein als Emulsin, zeigt also dasselbe Verhalten wie gegen Sulfate.

<sup>1)</sup> Siehe Schäfer und Böhm, Verhandlungen der phys.-med. Gesellschaft zu Würzburg, N. F., Bd. 3, S. 238.

G. Salze organischer Säuren, Rhodankalium, Harnstoff, Aether, Chloroform,  
Chloralhydrat.

Tabelle 17. Versuch A 133, 120, 145, 139, 169, 190, 167.

		20 cbem. Emulsion + 20 cbem. H <sub>2</sub> O + 10 cbem. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>							
		0,8 cbem. KCOONa = 2,0%	0,4 cbem. K <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>4</sub> = 1,0%	0,4 cbem. Ba(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> = 1,0%	0,4 cbem. Mg(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> = 1,0%	0,4 cbem. K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> = 1,0%	0,4 cbem. Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>4</sub> = 1,0%	1,0 cbem. K <sub>2</sub> SbOC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>4</sub> = 2,5%	0,4 cbem. Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>4</sub> = 1,0%
10 h. 0 m.	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung
5	3 cbem. O	9 cbem. O	17 cbem. O	8 cbem. O	3 cbem. O	20 cbem. O	6 cbem. O	21 cbem. O	
10	10 »	15 »	23 »	13 »	10 »	31 »	22 »	33 »	
15	17 »	18 »	27 »	17 »	15 »	33 »	27 »	36 »	
20	21 »	19 »	30 »	18 »	19 »	34 »	31 »	37 »	
30	26 »	21 »	33 »	22 »	23 »	35 »	33 »	39 »	
40	28 »	23 »	36 »	24 »	24 »	37 »	36 »	42 »	
50	30 »	24 »	39 »	25 »	26 »	39 »	37 »	45 »	

Tabelle 18. Versuch A 148, 126, 157, 154, 188, 180, 89, 90.

		20 cbem. Emulsin + 20 cbem. H <sub>2</sub> O + 10 cbem. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>						40 cbem. H <sub>2</sub> O + 10 cbem. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
	+	0,04 cbem. CNSK = 0,1 <sup>o</sup>	1,0 cbem. CON <sub>2</sub> H <sub>4</sub> = 2,5 <sup>o</sup>	5 cbem. CHCl <sub>3</sub>	5 cbem. C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	2,0 cbem. CCl <sub>4</sub> - COH 5 <sup>o</sup>	0,2 cbem. KJ = 0,5 <sup>o</sup>	0,2 cbem. KJ = 0,5 <sup>o</sup>	
10 h. 0 m.	0 cbem. O	Mischung 0 cbem. O	Mischung 9 cbem. O	Mischung 5 cbem. O	Mischung 14 cbem. O	Mischung 0 cbem. O	Mischung 33 cbem. O	Mischung 0 cbem. O	Mischung 0 cbem. O
5	0	1	17	10	23	2	42	2	2
15	2	2	21	15	26	4	46	5	5
20	2	3	23	21	27	10	48	7	7
30	3	5	27	29	30	20	50	11	11
40	4	7	30	36	32	25	53	16	16
50	5	9	32	40	35	28	55	21	21



Am meisten giftig wirkt von diesen Körpern auf die Sauerstoffentwicklung das Schwefelcyankalium ein. Bereits bei einem Gehalt von 0,1% sind in einer Stunde nur 10 cbcm. O entwickelt, bei 0,5% nur noch 2 cbcm. und bei 1% sind beide Fermentwirkungen erloschen.

Salicylsaure Magnesia wirkt bei Zusatz von 1% ebenfalls stark hemmend, die spezifische Fermentwirkung ist aber auch bei Zusatz von 2% noch vorhanden. Wird die Emulsion mit Chloroform<sup>1)</sup> oder Aether geschüttelt, so zeigt sich nach Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd, dass die Sauerstoff entbindende Kraft des Ferments gleichfalls eine Einbusse erlitten hat. Dasselbe gilt — nur in stärkerem Maasse — wenn die Lösung mit 2% Chloralhydrat versetzt wird. Harnstoff wirkt nur mässig hemmend.

Die Salze der organischen Säuren lassen sämtlich bei Zusatz von 1—2% eine hemmende Wirkung auf die Sauerstoff entbindende Kraft erkennen. Werden sie so angeordnet, dass das am schwächsten hemmend wirkende Salz an erster Stelle steht, so würde sich folgende Reihe ergeben:

Weinsaures Natron,  
 Essigsaurer Baryt,  
 Brechweinstein,  
 Ameisensaures Natron,  
 Oxalsaures Kali,  
 Essigsaurer Kali,  
 Essigsaurer Magnesia,  
 Salicylsaure Magnesia.

<sup>1)</sup> Siehe Detmer. Landw. Jahrbücher 1881, S. 5 und 6.

Tabelle 19. Versuch B 78, 82, 71, 81, 86, 85, 83, 76, 84.

10 chem. Pancreaslösung + 40 chem. H<sub>2</sub>O + 10 chem. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	0,2 chem. NaCHO <sub>2</sub> = 0,4 <sup>0,0</sup>	0,5 chem. K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> = 1,0 <sup>0,0</sup>	0,1 chem. Ba(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> = 0,2 <sup>0,0</sup>	0,5 chem. K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> = 1,0 <sup>0,0</sup>	0,5 chem. NaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> = 1,0 <sup>0,0</sup>	0,5 chem. K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> = 1,0 <sup>0,0</sup>	0,5 chem. Mg(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> = 1,0 <sup>0,0</sup>	0,05 chem. CNSK = 0,1 <sup>0,0</sup>	0,5 chem. CON <sub>2</sub> H <sub>4</sub> = 1,0 <sup>0,0</sup>			
10 h. 0 m.	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung
2	0 chem. O	34 chem. O	19 chem. O	29 chem. O	22 chem. O	7 chem. O	2 chem. O	0 chem. O	40 chem. O			
4	4 »	48 »	25 »	46 »	38 »	19 »	14 »	0 »	47 »			
6	12 »	54 »	28 »	49 »	46 »	25 »	25 »	0 »	50 »			
10	26 »	56 »	30 »	53 »	49 »	27 »	38 »	0 »	51 »			
15	40 »	57 »	33 »	55 »	51 »	29 »	45 »	0 »	52 »			
20	46 »	57 »	36 »	56 »	53 »	31 »	48 »	0 »	52 »			
30	52 »	58 »	40 »	58 »	54 »	34 »	51 »	0 »	54 »			
50	53 »	60 »	45 »	59 »	56 »	36 »	52 »	1 »	56 »			

Auch auf die Pancreasfermente wirkt wieder am stärksten Rhodankalium ein. Bei Zusatz von 0,1% ist nur 1 cbcm. O in einer Stunde entwickelt. Die spezifische Wirkung ist ebenfalls getödtet. Harnstoff zeigt eine beschleunigende Wirkung.

Die organischen Salze lassen sich hier zu folgender Reihe anordnen:

Essigsaures Kali,	Brechweinstein,
Oxalsaures Kali,	Salicylsaure Magnesia,
Weinsaures Natron,	Ameisensaures Natron.
Essigsaurer Baryt,	

Es hat den Anschein, als ob die Kalisalze der geprüften Säuren auf die katalytische Kraft des Emulsins stärker einwirken als auf Pancreatin. Sieht man von Chlorkalium ab, welches erst in grossen Dosen stark hemmend wirkt, so ergibt sich, dass Kaliumsulfat, Kaliumnitrat, Kaliumacetat und Oxalat viel stärker schwächend auf Emulsin wirken, während dieselben Salze in derselben Concentration das Pancreasferment verhältnissmässig nur wenig ungünstig beeinflussen, ja das Kaliumsulfat sogar eine deutliche Beschleunigung der Sauerstoffabscheidung veranlasst. Dasselbe gilt in noch höherem Maasse von Acetat und Oxalat.

#### IV. Einfluss von Blausäure, Cyanamid, Hydroxylamin.

Tabelle 20. Versuch A 50, 51, B 28, 29.

		20 cbcm. Emulsin 20 cbcm. H <sub>2</sub> O + 10 cbcm. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		10 cbcm. Pancreaslösung 40 cbcm. H <sub>2</sub> O + 10 cbcm. H <sub>2</sub> O	
		+ 2 cbcm. 1/2% HCN = 0,024%		+ 2 cbcm. 1/2% HCN = 0,02%	
10 h.	0 h.	Mischung 2 cbcm. O	Mischung —	Mischung 6 cbcm. O	Mischung —
	1	18	—	31	—
	5	38	—	40	—
	10	43	—	47	—
	15	47	1 cbcm. O	50	1 cbcm. O
	30	50	2	54	2
	40	60	3	60	6
11 h.	0	—	7	—	8
	15	—	8	—	9
	30	—	12	—	16
12 h.	10	—	23	—	28
	2 h. 30	—	28	—	37
	3 h. 40	—	48	—	60
	24 Stunden	—	—	—	—

Die Blausäure wirkt auf die Sauerstoff entbindende Kraft beider Fermente in gleicher Weise ein. Bei der Mandelemulsion sowohl wie bei dem Pancreasauszuge beginnt die Sauerstoffabspaltung bei Zusatz von 0,02% HCN erst dann, wenn ohne Zusatz die Entwicklung beinahe beendet ist, d. h. der Beginn der Ausscheidung ist um eine halbe Stunde verzögert. Die Entwicklung geschieht sehr stockend und ist bei dem Pancreasauszug erst in 24 Stunden beendet. Bei der Emulsion sind nach dieser Zeit erst  $\frac{1}{5}$  des abspaltbaren Sauerstoffs entbunden. Bei Zusatz grösserer Mengen HCN ist die Entwicklung noch weit stärker verzögert.

Um zu prüfen, ob etwa auch die spezifische Fermentwirkung durch den Blausäurezusatz gehemmt wird, wurde folgender Versuch angestellt: Zu je 30 ccm. der Emulsion und des Pancreasauszuges wurden 20 ccm. 2% Blausäure = 0,8% zugesetzt. Nachdem die Blausäure 5 Stunden auf die Fermentlösungen eingewirkt hatte, wurde die Mischung mit 300 ccm. 96% Alkohol gefällt, filtrirt und der Filterrückstand mit verdünntem Alkohol bis zum Verschwinden der Blausäurereaction ausgewaschen. Nach Behandlung mit absolutem Alkohol wurde der Filterrückstand getrocknet und in 30 ccm. Wasser gelöst. Ein Theil dieser Lösung wurde nun, um die Abwesenheit von HCN zu constatiren, mit Schwefelsäure destillirt. Im Destillat konnte Blausäure nicht mehr nachgewiesen werden. Die nun blausäurefreien Lösungen wurden jetzt auf ihre Fermentwirkung geprüft. Das Emulsin gab, mit Amygdalin versetzt, einen starken Bittermandelölgeruch zu erkennen, desgleichen gab das Pancreasferment mit Stärke und Fehling'scher Lösung starke Reduction. Nach Zusatz von Wasserstoffsperoxyd zu den Lösungen der Fermente war beim Emulsin nach 2 Stunden noch keine Sauerstoffentwicklung zu bemerken, beim Pancreasferment war dagegen eine Sauerstoffabspaltung, wenn auch sehr abgeschwächt, vorhanden. Die Blausäure scheint demnach nur einen hemmenden Einfluss auf die Sauerstoffabspaltung auszuüben, wie auch schon Schönbein<sup>1)</sup> behauptet hat. Eine

<sup>1)</sup> Schönbein sagt im Journ. f. pr. Chem., Bd. 105, S. 202: « Alle organischen Materien, welche Wasserstoffsperoxyd zu katalysiren ver-

Einwirkung der Blausäure auf die spezifische Fermentwirkung in ungünstigem Sinne war dagegen nicht zu erkennen. Es stimmt hiermit die Beobachtung Fichter's<sup>1)</sup> überein, welcher fand, dass Ptyalin, Trypsin und Pepsin selbst grössere Mengen Blausäure ohne Schädigung ertragen können.

Tabelle 21. Versuch A 53, B 31, C 11.

2 cbcm. 1% CH <sub>2</sub> (OH), HCl			
	+ 20 cbcm. Emulsion + 20 H <sub>2</sub> O + 10 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+ 10 cbcm. Pancreas- auszug + 40 H <sub>2</sub> O + 10 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+ 40 cbcm. Diastase- lösung + 10 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
10 h. 0 m.	Mischung	Mischung	Mischung
15	»	»	»
30	»	»	»
11 h. 0	»	2 cbcm. O	»
30	»	3 »	»
12 h. 0	1 cbcm. O	6 »	»
30	3 »	8 »	»
1 h. 0	5 »	12 »	1 cbcm. O
2 h. 0	7 »	21 »	1 »
3 h. 0	8 »	35 »	1 »
24 Stunden	15 »	59 »	4 »

Hydroxylamin scheint demnach ein starkes Gift zu sein für die Fähigkeit der Fermente, Sauerstoff zu entbinden. Malzdiastase vermag bei Zusatz von 0,05% in 24 Stunden

mögen, äussern diese Wirkung bei Anwesenheit auch verhältnissmässig nur sehr kleiner Mengen von Blausäure entweder gar nicht mehr oder nur sehr schwach. Auch Blausäuredampf vernichtet in wenigen Secunden diese Fähigkeit. Nach Verweilen an der Luft kommt sie wieder. Diese Behauptung wird durch obenstehende Ausführung nur bestätigt. Beim Pancreasauszug war nach Entfernung der Blausäure eine Abspaltung von O vorhanden, beim Emulsin allerdings nach 2 Stunden noch nicht, man darf aber nicht vergessen, dass Behandlung mit Alkohol die Fermente stark schädigt (siehe A. Meyer, Enzymologie, Heidelberg 1882 bei Winter) und dass hier die Verzögerung zum grössten Theil wohl auf den Alkohol zurückzuführen ist. Uebrigens kam es hier vorzugsweise darauf an, den Einfluss der Blausäure auf die Ausscheidung von O quantitativ zu bestimmen.

<sup>1)</sup> Fichter, Ueber den Einfluss der Blausäure auf Fermentvorgänge. Inaug.-Diss., Basel 1875. Siehe auch Schaer, Pharmaz. Vierteljahresschrift, Bd. 18, S. 371 und 497.

nur 4 ccm. O zu entwickeln, Emulsin in gleicher Zeit und bei gleich viel Zusatz 15 ccm. O. Am meisten widerstandsfähig erscheint das Pancreasferment, welches bei Zusatz von 0,04% in 24 Stunden 59 ccm. O abzuspalten vermag. Die Mandelemulsion wurde nach Entwicklung der 15 ccm. O filtrirt und mit 2 gr. Amygdalin 48 Stunden auf 40° erwärmt. Bei der Destillation fanden sich 90,7% Amygdalin zersetzt. Der filtrirte Pancreasauszug gab ebenfalls wie die Diastaselösung mit Stärke und alkalischer Kupferlösung starke Reduction. Hydroxylamin wirkt also wie die Blausäure nur lähmend auf die Sauerstoffentwicklung ein.

Cyanamid —  $\text{NH}_2\text{CN}$  — vermochte die Sauerstoffabscheidung beim Emulsin in Stärke von 0,2%, beim Pancreatin in Stärke von 0,166% zugefügt etwa um die doppelte Zeit zu verzögern. Die spezifische Fermentwirkung wurde nicht beeinträchtigt. Das Gleiche gilt von Cyanmethyl —  $\text{CH}_3\text{CN}$  —. Eine Schwächung der Fermentwirkung wurde auch hier nicht constatirt.

Die Homologen der Blausäure wirken demnach im selben Sinne wie diese, wenn auch viel schwächer, auf die Sauerstoffabscheidung der Fermente ein.

Die angeführten Versuche lassen ein sehr verschiedenes Verhalten der Sauerstoff entbindenden Kraft der Fermente erkennen. Während Alkali bis zu 0,12% eine Beschleunigung der Sauerstoffentbindung veranlasst, bei Zusatz von 0,25% diese Kraft tödtet, verzögert Salzsäure schon bei Zusatz von 0,008% die Ausscheidung recht beträchtlich und tödtet bei 0,035%. Die geprüften Salze lassen eine allgemeine Betrachtung ihrer Wirkung nicht zu, da hier dieselbe ziemlich regellos erscheint. Diese wird sich vielleicht erst anstellen lassen, wenn der Einfluss der Salze auf die spezifische Fermentwirkung zusammengestellt ist, was einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben soll, in welcher auch zugleich die Metallsalze geprüft werden sollen. Vielleicht werden sich auch dann einige therapeutische Fingerzeige ergeben, denn es ist nicht unwahrscheinlich, dass diejenigen Körper, welche günstig auf den Stoffwechsel einwirken, gerade die Fermente zu erhöhter Leistung antreiben.