

## Fermentreaction und Wärmetönung.

Von

**R. O. Herzog.**

(Der Redaction zugegangen am 4. Februar 1903.)

Hoppe-Seyler<sup>1)</sup> hat die Reactionen zusammengestellt, welche bei Gegenwart von Fermenten verlaufen, und hierbei die damals übliche Unterscheidung zwischen geformten und ungeformten Fermenten nicht gelten lassen. Obwohl die Forderung W. Kühne's,<sup>2)</sup> den Nachweis der Trennbarkeit der «Gährungs»-Vorgänge vom Leben des «Gährungs»-Erregers, also den Nachweis der enzymatischen Natur des Processes zu liefern, auch heute nur in einigen Fällen erfüllt ist, wird man sich doch an Hoppe-Seyler's Vorgang halten dürfen und wohl ohne grossen Widerspruch gewisse chemische Reactionen, die in den Organismen verlaufen, als fermentative<sup>3)</sup> bezeichnen dürfen, indem man unter Fermentation einen katalytischen<sup>4)</sup> Vorgang versteht, dessen Katalysator

1) Hoppe-Seyler. *Physiol. Chem.*, Bd. I, S. 116, 1877, auch *Pflüger's Arch.*, Bd. 12, S. 1, 1876.

2) *Arb. a. d. phys. Inst. Heidelberg*, Bd. 1, S. 291, 1878.

3) Dasselbe spricht auch bereits Stohmann aus (*Zeitschr. f. Biol.*, Bd. 31, S. 386, 1895), und zwar bevor noch der Beweis für die fermentative Natur der alkoholischen Gährung erbracht war.

4) Ostwald definiert (1893) die Katalyse als «die Beschleunigung eines langsam verlaufenden Vorganges durch die Gegenwart eines fremden Stoffes».

von einem Organismus producirt wurde, der aber von den Lebenserscheinungen des Organismus unabhängig ist.

Im Jahre 1865 hatte M. Berthelot<sup>1)</sup> begonnen, die «Recherches de thermochemie» mitzutheilen, in deren Verlauf er auch das bekannte Princip der grössten Arbeit<sup>2)</sup> aussprach. Unter dem Eindruck dieser Forschungen hat wohl Hoppe-Seyler<sup>3)</sup> zuerst (ausser Berthelot<sup>4)</sup> selbst) auf die Verwendbarkeit der calorimetrischen Untersuchungen für das Studium physiologischer Processe hingewiesen. Ohne auf die weitere Entwicklung der Geschichte dieser Beziehungen einzugehen, soll hier nur gesagt sein, dass späterhin wohl ziemlich allgemein die Gährungen (Oxydationen) vom Standpunkte der Biologie teleologisch gedeutet wurden, in dem Sinne, dass der Organismus bei den exothermalen Processen die freiwerdende Energie etwa in Form von chemischer Energie oder von Wärme gewänne. Diese Auffassung wurde auf die Fermentreactionen überhaupt übertragen und Oppenheimer<sup>5)</sup> hat nur eine recht verbreitete<sup>6)</sup> Ansicht ausgesprochen, wenn er nur die exothermalen Vorgänge im Organismus unter der Wirkung der Fermente vor sich gehen lässt.

Gegen diese Ansicht lassen sich sowohl vom theoretisch-chemischen, als auch vom biologischen Standpunkt Bedenken erheben.

Biologisch ist sie unhaltbar, weil man eine grosse Anzahl von unzweifelhaft fermentativen Processen kennt, deren Wärmetönung nahezu gleich Null ist (Hydrolysen, die Abweichungen liegen oft innerhalb der Fehlergrenze), und hemmend, weil

1) Ann. chim. et phys. (4), Bd. 6, S. 290 (1865).

2) Ueber die Geschichte dieses Satzes vergl. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. (Thermochemie).

3) Physiol. Chem., Bd. 1, S. 110, 1877.

4) Compt. Rend. Bd. 60, S. 30, 1865. Annal. d. chim. et phys. (4), Bd. 18, S. 42, 1869. Essai de Mechaque chimique, 1879.

5) Biolog. d. Centralbl., Bd. 20, S. 198, 1900. Die Fermente und ihre Wirkungen, 1900.

6) Vergl. v. Bunge, Lehrb. d. Physiologie, Bd. 2, S. 188, 1901. Bottazzi-Boruttan, Physiol. Chem., Bd. 1, S. 303, 1901. A. Mayer, Lehrb. d. Agriculturchemie, 5. Aufl., Bd. 3, S. 18, 1902.

damit gewisse Prozesse (Reductions Vorgänge), für deren nicht-fermentative Natur noch kein Beweis erbracht ist, der einheitlichen Behandlung entrückt werden.

Vom Standpunkte der Theorie haben R. Höber<sup>1)</sup> und G. Bredig<sup>2)</sup> Widerspruch erhoben.

Einmal liegt dieser begründet in den thermodynamisch und kinetisch unhaltbaren<sup>3)</sup> Voraussetzungen, andererseits in dem Umstand, dass es unzweifelhaft gelungen ist, bei Gegenwart der Fermente Synthesen zu erzielen, denn dies weist auf ein chemisches Gleichgewicht bei Fermentreactionen hin.

Doch scheinen diese Beziehungen nicht ganz einfach zu liegen.

C. Hill<sup>4)</sup> hat 1898 zuerst die Umkehrbarkeit der Fermentreactionen, gestützt auf sein Experiment, behauptet (im selben Jahr hat auch van 't Hoff<sup>5)</sup> dieselbe vorausgesagt) und mitgeteilt, aus Dextrose bei Gegenwart von Hefenmaltase Maltose erhalten zu haben. O. Emmerling<sup>6)</sup> hat die Versuche Hill's wiederholt; er bestätigt die Synthese, glaubt aber, dass Isomaltose gebildet werde. Hill<sup>7)</sup> hält dagegen sein Resultat aufrecht und zieht auch sogleich den bedeutsamen Schluss, dass die Bildung von Isomaltose — einem von Maltase nicht wieder vergärbaren Zucker — mit der Theorie eines umkehrbaren Processes nicht im Einklange steht.

Interessant ist jedenfalls, dass C. Pomeranz<sup>8)</sup> aus den Daten C. Hill's nach dem Guldberg-Waage'schen Massenwirkungsgesetz die Gleichgewichtskonstante der Reaction

1) Biolog. Centralbl., Bd. 20, S. 681, 1900. Physik. Chem. d. Zelle, S. 285, 1902.

2) Ergebn. d. Physiol., Bd. 1, 1. Abth., S. 190, 1902.

3) Vergl. W. Nernst, Theoret. Chem., 2. Aufl., S. 627, 1898.

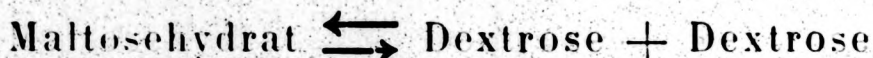
4) Reversible zymohydrolysis, Journ. of Chem. Soc., Bd. 73, S. 634, 1898.

5) Zeitschr. f. anorg. Chem., Bd. 18, S. 1, 1898.

6) Ber. d. chem. Ges., Bd. 34, S. 600, 1901.

7) Ber. d. chem. Ges., Bd. 34, S. 1380, 1901. Vergl. dazu aber Emmerling, Ber. d. chem. Ges., B. 34, S. 2206, 1901.

8) Monatsh. f. Chem., Bd. 23, S. 750, 1902.



berechnen konnte und relativ recht gut übereinstimmende Werthe erhielt.

In der allerletzten Zeit haben E. Fischer und E. Frankland Armstrong<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Kefir-Lactase auf ein Gemisch von Glucose und Galactose ein Disaccharid: Isolactose erhalten: dasselbe wird aber von dem Enzym auch wieder gespalten.<sup>2)</sup> Die Bildung von solchen Isoverbindungen steht natürlich mit der Theorie nicht im Widerspruch, wie auch schon C. Hill<sup>3)</sup> erwähnte.

E. Fischer und E. Frankland Armstrong haben in der erwähnten Arbeit auch mitgeteilt, dass die Kefirlactase auch auf Traubenzucker allein und dass Emulsin auf ein Gemisch von Glucose und Galactose condensirend wirkt. Leider ist noch nicht bekannt, ob die entstandenen Disaccharide von dem Enzym, das zum Aufbau gedient hat, auch wieder gespalten werden.

E. Frankland Armstrong<sup>4)</sup> hat bemerkt, dass die Fermente wie Mineralsäuren wirken.

Ueber diesen Punkt wird das Experiment wohl bald Aufklärung bringen. Viel klarer liegt die Frage bei der Lipase. Hier kommt die Möglichkeit einer isomeren Bildung nicht in Betracht (zunal bei den Versuchen von Kastle und Loeven-

1) Ber. d. chem. Ges., Bd. 35, S. 3144, 1902.

2) Das nach Emmerling (Ber. d. chem. Ges., Bd. 34, S. 3810, 1901) aus Mandelsäurenitrilglucosid und Dextrose durch Maltase gebildete Amygdalin war leider in so schlechter Ausbeute erhalten worden, dass ein vollkommen sicheres Identificiren nicht möglich war. Per analogiam konnte man daran denken, dass ebenfalls ein Isomeres des Glucosids entstanden war. Herr Emmerling war so liebenswürdig, auf diesen meinen Einwand hin sein synthetisch erhaltenes Produkt wieder mit Maltase zusammenzubringen. Wie er mir in freundlichster Weise privatim mittheilte, konnte er deutlich Abspaltung von Zucker constatiren. Also entspricht auch diese überaus interessante Synthese vollkommen der Forderung der Theorie.

3) l. c.

4) Chem. News, Bd. 86, S. 166, 1902.

hart nicht, welche mit Buttersäureäthylester arbeiteten) und gerade in diesem Falle ist die Synthese, also die Existenz des Gleichgewichtes von mehreren Seiten<sup>1)</sup> belegt. Nimmt man aber dasselbe als bewiesen an — auf Grund der Synthese der Isolactose, des Amygdalins (oder Isoamygdalins) und der Fettsäureester —, so ergeben sich sogleich weitere Gesichtspunkte.

Man wird erwarten dürfen, dass auch ein Theil der Synthesen, die in den Organismen stattfinden,<sup>2)</sup> unter dem Einfluss von Katalysatoren, von Fermenten geschieht: vielleicht sogar, dass in einigen Fällen — bei der Oekonomie der Natur mit ihren Mitteln — dieselben Fermente, welche die Spaltung hervorrufen, auch wieder zum Aufbau dienen.<sup>3)</sup> Die Langsamkeit der bisher in vitro erzielten Synthesen dürfte dagegen kaum einen Einwand bilden, weil das Experiment möglicher Weise unter den ungünstigsten äusseren Umständen arbeitet.

Scheinen jene Erwartungen auch nur theilweise berechtigt, dann muss die Kenntniss solcher Fälle von Fermentreactionen von grossem Interesse sein, für welche die Umkehrbarkeit ihrer Wirkungen sich erwarten lässt.

Nun lässt sich im Allgemeinen über das Gleichgewicht nichts voraussagen, nur Beziehungen zwischen demselben und

1) Am. chem. Journ., Bd. 24, S. 491, 1900 und Harriot, Compt. rend., Bd. 132, S. 212, 1901, ferner O. Mohr, Wochenschr. f. Brauerei, Bd. 19, S. 588, 1902. Im Zusammenhang damit wäre es interessant, zu wissen, inwieweit die 100 Procent Fettsäure, welche Connstein, Hoyer und Wartenberg (Ber. d. chem. Ges., Bd. 35, S. 3988, 1902) bei ihren überaus interessanten Untersuchungen erhalten haben, Annäherungswerthe bedeuten.

2) Die Assimilation der Kohlensäure gehört wohl nicht hierher, vgl. diese Zeitschr., Bd. XXXV, S. 459, 1902.

3) Dies könnte vor Allem bei den Fermenten des Verdauungsapparates gelten und in der That scheinen manche Thatsachen auf Aehnliches hinzudeuten. Bekanntlich vertritt heute E. Pflüger vor Allem die Ansicht, dass mindestens ein recht grosser Theil des Fettes im Darm vor der Resorption gespalten wird. Vgl. J. Munk, Resorption der Fette (Ergebn. der Physiol., I. Bd., I. Abth., S. 320, 1902). Vielleicht sind die Verhältnisse bei der Resorption der Eiweisskörper dieselben: man könnte O. Cohnheims Erepsin, ebenso die Befunde von Kutscher und

der Temperatur konnte van 't Hoff<sup>1)</sup> feststellen. Von diesen sind zwei Sätze, die dieser Forscher ausgesprochen hat, von grosser biologischer Bedeutung, auf welche hier hingewiesen sein soll.<sup>2)</sup>

1. Steigende Temperatur begünstigt das unter Wärmeabsorption gebildete System.

2. Ist die Wärmetönung gleich Null, so tritt mit Aenderung der Temperatur keine Gleichgewichtsverschiebung ein.

Da sich dabei auch einige, wie mir scheint, nicht ganz unwichtige Folgerungen zu ergeben scheinen, möchte ich im Folgenden die bisher bestimmten Wärmetönungen von einer Reihe von Reactionen zusammenstellen, welche theils unzweifelhaft enzymatischer Natur sind, theils mit grosser Wahrscheinlichkeit als Fermentreactionen angesehen werden können. Es wird aber dabei nützlich sein, schon im Vorhinein zu bemerken, dass die Verbrennungswärme der Kohlenstoffverbindungen recht allgemein eine additive Eigenschaft darstellt, also mehr von Zahl und Natur der Atome im Molekül als von dessen Constitution abhängig ist; insbesondere gewinnt diese Beziehung mit der Molekulargrösse an Bedeutung.<sup>3)</sup>

Seeemann vorläufig als Stütze dieser Ansicht gelten lassen. Vgl. Munk (l. c. S. 313. Dasselbst die Literatur). Auch auf das Verhalten des Glycogens in der Leber, sowie in der Hefezelle darf wohl hingewiesen sein. — Wahrscheinlich spielt bei diesen Vorgängen die Semipermeabilität der Membrane die grösste Rolle, doch wird es sich dabei wohl keineswegs immer um die einfachen Erscheinungen der Osmose handeln (vgl. auch Hofmeister, Chem. Organisation der Zelle, 1901).

1. Lois de l'équilibre chim., Arch. Néerland, Bd. 20, S. 239, 1885. Siehe Vorlesungen I. S. 157, 1898.

2. Höber hat bereits in seinem sehr werthvollen, schon öfter citirten Buche auf die Gleichung  $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{RT^2}$  aufmerksam gemacht. Die vorliegende Arbeit war im Wesentlichen schon längere Zeit abgeschlossen, als mir Höber's Werk bekannt wurde.

3. Bezüglich der gegebenen Daten gilt ferner, dass nur die Bildungswärmen (vgl. Nernst l. c. S. 554) event. die Verbrennungswärmen (dasselbst S. 556) der reagirenden Stoffe verglichen sind. Dagegen sind Lösungswärme und Neutralisationswärmen nicht weiter in

**I. Reaction mit sehr geringer Wärmetönung (Hydrolysen).**

Lipase: Nach Kastle und Loevenhart<sup>1)</sup> wird Aethylbutyrat bei Gegenwart des Fermentes verseift.

Verbrennungswärme von Aethylbutyrat <sup>2)</sup>		851.3 Kal.
»	» Aethylalkohol <sup>3)</sup> 325,7 Kal. )	850.1
»	» Buttersäure <sup>4)</sup> 524,4 » )	
		Diff. 1.2

**Maltase:**

Verbrennungswärme von Maltose <sup>5)</sup>		1350,7 Kal.
»	» Déxtrose <sup>6)</sup> 673,7 Kal. (2 Mal)	1347,4 »
		Diff. 3,3
»	» α-Methylglucosid <sup>7)</sup>	846,7 Kal.
»	» Methylalkohol <sup>8)</sup> 170,6 Kal. )	844,3 »
»	» Déxtrose <sup>6)</sup> 673,7 » )	
		Diff. 2,4

**Invertin:**

Verbrennungswärme von Rohrzucker <sup>9)</sup>		1352,7 Kal.
»	» Déxtrose <sup>6)</sup> 673,7 Kal. )	1349,6 »
»	» Fructose <sup>10)</sup> 675,9 » )	
		Diff. 3,1

Betracht gezogen worden, obwohl sie biologisch oft von grosser Bedeutung sein mögen (man denke z. B. an die Produktion von NH<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> bei der Harnstoffgährung); der Grund hierfür ist, dass die Verhältnisse, unter welchen die Daten bestimmt sind, mit den zu vergleichenden kaum vergleichbar sind. Ferner folgen die gezogenen Schlüsse aus der Wärmetönung der Reaction.

- 1) l. c.
- 2) Louguinine, Ann. chim. (6), Bd. 8, S. 130, 1886. Die Verbrennungswärmen sind immer bei constantem Druck angegeben.
- 3) Berthelot und Matignon, Ann. chim. (6), Bd. 27, S. 313, 1892.
- 4) Guillot, Thèse de l'Éc. de Ph. de Montpellier.
- 5) Stohmann u. Langbein, Journ. f. pr. Chem., Bd. 45, S. 316, 1891.
- 6) Stohmann u. Langbein, Journ. f. pr. Chem., Bd. 45, S. 309, 1891.
- 7) E. Fischer u. v. Loeben, Sitzungsber. d. kgl. preuss. Akad. d. Wissensch. Berlin, 1901, Bd. 13, S. 323.
- 8) Berthelot, Ann. chim. (5), Bd. 9, S. 313, 1876.
- 9) Stohmann u. Langbein, Journ. f. pr. Chem., Bd. 45, S. 313, 1891.
- 10) Stohmann u. Langbein, Journ. f. pr. Chem., Bd. 45, S. 311, 1891.

**Lactase:**

Verbrennungswärme von Lactose <sup>1)</sup>		1351,4 Kal.
» Dextrose <sup>2)</sup>	673,7 Kal.	} 1343,6 »
» Galactose <sup>3)</sup>	669,9 »	
		Diff. 7,8

**Emulsin:**

Verbrennungswärme von Salicin <sup>4)</sup>		1523,6 Kal.
» Salicylalkohol <sup>5)</sup>	846,0 Kal.	} 1519,7 Kal.
» Dextrose <sup>2)</sup>	673,7 »	
		Diff. 3,9
» Helicin <sup>6)</sup>		1484,8 Kal.
» Salicylaldehyd <sup>7)</sup>	807,6 Kal.	} 1481,3 »
» Dextrose <sup>2)</sup>	673,7 »	
		Diff. 3,5

In den bisher besprochenen Reactionen ist die Wärmetönung sehr gering,<sup>8)</sup> was mit der Constitution der gespaltenen Substanzen zusammenhängt. Die Wärmetönung bei der Hydrolyse ätherartiger Bindungen ist sehr klein.<sup>9)</sup>

Es wäre nun auch sehr wünschenswerth, die Wärmetönung solcher Reactionen zu kennen, in welchen die eiweiss-spaltenden Enzyme wirksam sind. Leider sind bisher aber solche Verbindungen bekannter Constitution, deren Verbrennungswärme man bestimmen könnte, nicht zugänglich.<sup>10)</sup>

1) Stohmann u. Langbein, Journ. f. pr. Chem., Bd. 45, S. 314, 1891.

2) l. c.

3) Stohmann u. Langbein, Journ. f. pr. Chem., Bd. 45, S. 311, 1891.

4) E. Fischer u. W. v. Loeben, l. c.

5) Berthelot u. Rivals, Ann. chim. (7), Bd. 7, S. 30, 1896.

6) E. Fischer u. W. v. Loeben, l. c.

7) Berthelot u. Rivals, Ann. chim. (7), Bd. 7, S. 33, 1896

8) Ueber die Fehlergrenze der calorimetrischen Bestimmungen vergl. z. B. Nernst, l. c., S. 556. Berthelot, Thermochimie 2, S. 5.

9) Vergl. Berthelot, Thermochimie, Bd. 1, S. 555, 1897. Es ist mir nicht bekannt, ob schon darauf hingewiesen wurde, dass diese Thatsache auch für die Glycoside zutrifft und die Ansicht E. Fischers über deren Constitution bestätigt.

10) Vielleicht eignet sich die Curtius'sche Base, welche von Trypsin gespalten werden kann, dazu.



Gulewitsch<sup>1)</sup> hat in einer sehr sorgfältigen Arbeit eine grössere Anzahl von Verbindungen auf ihre Spaltbarkeit durch Trypsin untersucht und kam nur einmal und da nicht mit voller Sicherheit zu positivem Resultat. Vor Kurzem hat Hr. Gonnermann<sup>2)</sup> mitgetheilt, dass es ihm gelungen sei, mit Trypsin Acetamid, Formanilid, Acetanilid und mit Pepsin die genannten beiden Anilide zu spalten. Ich habe die Versuche Gonnermann's, die mir sehr interessant waren und theilweise den Ergebnissen von Gulewitsch widersprachen, mit der grössten Sorgfalt wiederholt. Aber es war mir nicht möglich, zu constatiren, dass diejenigen Proben, welche mit Fermentlösung versetzt waren, rascher gespalten wurden als jene, welche bloss (ebensoviel) Säure oder Alkali enthielten. Desgleichen wurde Formanilid von neutralem Emulsin nicht gespalten. Ist die Reaction schwach sauer — wie beim käuflichen Präparat (Kahlbaum) —, so tritt natürlich die Hydrolyse bald ein, welche ja schon in neutraler Lösung beim Erhitzen in merklicher Geschwindigkeit vor sich geht. Daher war auch die Methode Gonnermann's mindestens zum Nachweis der Spaltung bei den Säureaniliden nicht geeignet. Vom Fortschritt der Reaction kann man sich durch Titration (Indicator zum Beispiel Lakmus) überzeugen, da Anilin eine sehr schwache Base ist. Es soll noch bemerkt sein, dass die Versuche mit vollkommen reinen Präparaten angestellt wurden (die Präparate Gonnermann's scheinen nicht ganz einwandfrei gewesen zu sein: reines Acetamid zeigt den Geruch nach Mäuseexcrementen nicht [vgl. z. B. Gattermann, Die Praxis d. organ. Chem., 4. Aufl., 1900, S. 126], ich kann auch die chemischen Beobachtungen des Verfassers nicht bestätigen). Von Verdauungsfermenten wurden sowohl eigene wie verschiedene käufliche Präparate benutzt, um sicher zu gehen. Natürlich ist es trotzdem nicht völlig ausgeschlossen, dass die Unterschiede in den Resultaten in der verschiedenen Herstellung der Fermentlösungen gelegen sind. Die Versuche mit Nieren- und Leberbrei wurden nicht wiederholt. Im Organismus scheinen Säureamide nicht gespalten zu werden.<sup>3)</sup>

Doch sollen die Verbrennungswärmen von Hippursäure und den Verbindungen, aus welchen sie im Organismus bekanntlich hervorgeht, mitgetheilt werden.<sup>4)</sup>

1) Diese Zeitschr., Bd. XXVII, S. 544, 1899.

2) Pflüger's Arch., Bd. 89, S. 493, 1902.

3) Schultzen u. Nencki, Zeitschr. f. Biol., Bd. 8, S. 124, 1871.

4) Ueber die Spaltung von Hippursäure im Organismus liegen gleichlautende Angaben nicht vor. Während sie nach Nencki und Blank (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm., Bd. 20, S. 377) von Trypsin gespalten werden soll, fand Gulewitsch (l. c.) das Gegentheil; der Unterschied soll in der verschiedenartigen Darstellung des Trypsins

Verbrennungswärme von Hippursäure <sup>1)</sup>		1012.9 Kal.
» Glycocoll <sup>2)</sup>	294.9 Kal.	} 1007.8 »
» Benzoesäure <sup>3)</sup>	772.9 »	
		Diff. 5.1

A. Kossel<sup>4)</sup> hat zuerst darauf hingewiesen, dass die durch Trypsin loszulösenden Gruppen, welche das Molekül der einfachsten Eiweisskörper zusammensetzen, durch Imidgruppen mit einander in Vereinigung stehen, in ähnlicher Weise wie die C<sub>6</sub>-Glieder der Polysaccharide durch Sauerstoffatome verknüpft werden. E. Fischer<sup>5)</sup> hat für eine solche Auffassung experimentelle Beweise geliefert, indem er zeigte, dass die Eigenschaften derartiger Complexe sich denen der Eiweiss-spaltungsproducte nähern. In beiden Fällen lässt sich voraussagen, dass die Spaltung eine geringe Wärmetönung aufweisen wird.<sup>6)</sup> Auch die « Paarung » gewisser Substanzen mit Schwefelsäure und Glucuronsäure im Organismus gehört wohl hierher.

## II. Reactionen mit deutlich positiver Wärmetönung.

### Harnstoffgährung<sup>7)</sup>

Bildungswärme von Harnstoff <sup>8)</sup> gel.	77.2 Kal.	} 146.2 Kal.
» Wasser <sup>9)</sup> flüss.	69.0 »	
» Kohlensäure <sup>9)</sup> gel.	99.9 Kal.	} 131.9 »
» Ammoniak <sup>9)</sup>	21.0 » (2 Mal)	
		Diff. 14.3

liegen. Den Angaben von Abelous u. Ribaut (Compt. rend. de la soc. de biol. 1900) wird durch die Erfahrungen von Schultz (Strassb. 1900) ein Theil der Bedeutung genommen. Vergl. auch Bunge, Lehrbuch. Bd. II. S. 383, 1901.

1) Berthelot u. André, Ann. chim. (6.), Bd. 22, S. 14, 1891.

2) Berthelot u. André, Ann. chim. (6.), Bd. 22, S. 8, 1891.

3) Mittelwerth von Berthelot s. Thermochemie, Bd. 2, S. 549.

4) Diese Zeitschr., Bd. XXV, S. 188, 1898.

5) Ber. d. chem. Gesellsch., Bd. 34, S. 2868, 1901. Dasselbst Bd. 35, S. 1095, 1902. Vergl. Rede bei der Naturforschervers. in Karlsbad 1902.

6) Vergl. Van't Hoff, 8 Vorträge, S. 58, 1902.

7) Nach der chem. Gleichung natürlich Hydrolyse.

8) Berthelot u. Petit, Ann. chim. (6.), Bd. 20, S. 15, 1890.

9) Nach Berthelot, Thermochemie, Bd. 2.

**Alkoholische Gährung.**

Verbrennungswärme von Dextrose 1)	673,7 Kal.
"    "    Alkohol 2)	325,7 Kal. (2 Mal) 651,4 "
	Diff. 22,3

**Milchsäuregährung.**

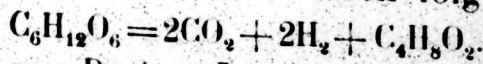
Verbrennungswärme von Dextrose 1)	673,7 Kal.
"    "    Milchsäure 3)	329,5 Kal. (2 Mal) 659,0 "
	Diff. 14,7

**Essigsuregahrung.**

Verbrennungswärme von Alkohol 4)	325,7 Kal.
"    "    Essigsäure 5)	209,4 "
	Diff. 116,3

**Buttersäuregährung. 6)**

Man formulirt die Reaction durch folgende Gleichung:



Verbrennungswärme von Dextrose 7)	673,7 Kal.
"    "    Buttersäure 8)	524,4 Kal.
"    "    Wasserstoff (2 Mol.) 9)	138,4   662,8 "
	Diff. 10,9

**Aldehydase.**

Verbrennungswärme von Salicylaldehyd 10)	807,6 Kal.
"    "    Salicylsäure 11)	735,0 "
	Diff. 72,6

Es gehören hierher noch zahlreiche andere Oxydationsvorgänge in Organismen, welche bekannt sind und deren Aufzählung wohl unnöthig ist.

- 1) l. c.
- 2) l. c.
- 3) Longuinine, Ann. chim. (6), Bd. 23, S. 210, 1891.
- 4) l. c.
- 5) Berthelot u. Ogier, Ann. chim. (5), Bd. 30, S. 406, 1883.
- 6) Vgl. v. Emmerling, Die Zersetzung stickstofffreier org. Subst. d. Bact., S. 108, 1902.
- 7) l. c.
- 8) Guillot l. c.
- 9) Berthelot, Ann. chim. (5) Bd. 23, S. 177.
- 10) l. c.
- 11) Berthelot u. Recoura, Ann. chim., Bd. 13, S. 317, 1888.

### III. Reactionen mit negativer Wärmetönung (Reductionen).

Reductionsfermente sind noch sehr wenig bekannt, doch darf man vielleicht vermuthen, dass auch ein Theil der Reductionen im Organismus katalytischer Natur ist. Man kennt eine Anzahl solcher Reductionsercheinungen, wie die Reduction von Chloralhydrat und Butylchloralhydrat vor der Paarung mit Glucuronsäure.<sup>1)</sup>

Hat man es in diesen Fällen mit Fermentwirkungen zu thun, so widersprechen diese Erscheinungen der Theorie von dem Wärmegewinn, da Reductionen endothermal verlaufen.

### IV. Gerinnungsfermente.

Obwohl die Gerinnungsfermente wohl wesentlich ganz anderer Art sind als die behandelten, soll doch der Vollständigkeit halber auf Fuld's<sup>2)</sup> Arbeit hingewiesen sein, der die positive Wärmetönung der Labgewinnung gemessen hat. Dieselbe ist auf physikalische Zustandsänderungen<sup>3)</sup> zurückzuführen.

Ergebnisse. 1. Da sich die untersuchten Reactionen nur in einem relativ kleinen Temperaturintervall abspielen, lässt sich die Wärmetönung für die folgenden Betrachtungen als von der Temperatur unabhängig, also für constant annehmen.

Man kann nun auf Grund dieser messbaren Grösse die Fermentreactionen (wenn man von den Gerinnungsfermenten absieht) eintheilen in solche:

1. mit sehr geringer (Polyosen-, Glucosid-, Fett- und Eiweisskörper spaltende Fermente),
2. mit deutlich positiver (Gährungsfermente und Oxydasen),
3. mit negativer Wärmetönung (Reductasen [?]).

Selbstverständlich kann dieser Eintheilung nur biologischer Werth zukommen. Es ergibt sich aus derselben.

<sup>1)</sup> Vgl. über die Litteratur Bunge l. c., Bd. 2, S. 336. Ferner siehe P. Ehrlich, Das Sauerstoffbedürfniss d. Organ., 1885 und E. Cathcart u. M. Hahn, Annal. f. Hyg., Bd. 44, H. 4, 1902; vgl. ferner Die Zymasegährung von E. u. H. Buchner u. M. Hahn, S. 344, 1903.

<sup>2)</sup> Hofmeister's Beiträge, Bd. 2, S. 195, 1902.

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. Jahn, Grundsätze d. Thermochemie, S. 63, 1892.

dass die reinen Stoffwechselforgänge mit geringem oder keinem Energieverlust für den Körper verbunden sind, während die Organismen bei den Gährungen<sup>1)</sup> und Oxydationen bedeutende Wärmemengen gewinnen. Die noch wenig studirten Reductionen entziehen Wärme.

2. Existirt bei den hydrolytischen Spaltungen ein Gleichgewicht zwischen Spaltungsproducten und gespaltener Substanz, dann ist dasselbe von der Temperatur nahezu unabhängig. Dagegen würde für Oxydationen (Gährungen) und Reductionen gelten, dass das Gleichgewicht durch eine Temperaturabnahme nach der Seite desjenigen Systems verschoben wird, dessen Bildung Wärme erzeugt.<sup>2)</sup>

---

1) Vergl. dazu S. 388. Anm. 3).

2) van 't Hoff-Cohen, chem. Dyn. (1896), S. 221.