

Über die Kinetik der Hitzeerinnung von Proteinen.

Von HEINRICH LÜERS und MAX LANDAUER.

Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium und der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München.

Vorgetragen auf der Hauptversammlung in Hamburg am 9. Juni in der Fachgruppe für Gärungschemie.

(Eingeg. 13./6. 1922.)

Allgemeiner Teil.

1. Die Hitzeerinnung der Proteine — ein zweiphasiger Prozeß.

Unter der Einwirkung höherer Temperaturen erfahren sehr viele gelöste Proteine eine chemische Veränderung, die äußerlich in Form der Koagulation in Erscheinung tritt. Während bereits W. B. Hardy¹⁾ auf die Zweiphasigkeit dieses Vorganges hinwies, konnten Wo. Pauli und H. Handovsky²⁾ teils durch Viskositätsmessungen an vorsichtig erhitzten Serumweißlösungen, teils durch Diffusionsversuche an erhitzten, stark rhodanidhaltigen, nicht koagulierten Proteinsolen den experimentellen Nachweis führen, daß die chemische Phase der Hitzeerinnung, nämlich die Denaturierung und die physikalische, die Koagulation der denaturierten, suspensoid gewordenen Eiweißteilchen sich voneinander trennen lassen. In der physiologisch-chemischen Literatur wird diese scharfe Scheidung meist nicht durchgeführt, sondern beide Bezeichnungen werden als gleichbedeutend für den gesamten Vorgang gebraucht.

Die wichtigste, äußerlich unmittelbar feststellbare Erscheinung bei der Denaturierung ist nach Untersuchungen von L. Michaelis³⁾ der Übergang der hydrophilen, solvatisierten Eiweißphase in eine hydrophobe, suspensoid, die nun ihrer Löslichkeit beraubt, je nach den vorhandenen Bedingungen besonders hinsichtlich Wasserstoffionenkonzentration und Elektrolytgehalt unter Verminderung des Dispersitätsgrades koaguliert.

L. Berczeller⁴⁾ wendet sich gegen diese Ansicht, weil nach seinen Feststellungen beim Erhitzen von Albuminlösungen eine Erniedrigung der Oberflächenspannung eintrete, lyophobe Kolloide aber kaum oberflächenaktiv sind. Dem kann man entgegenhalten, daß im ersten Augenblick die denaturierte Eiweißphase noch genügend dispers ist, um die Oberflächenspannung des Dispersionsmittels zu beeinflussen und erst allmählich unter Teilchenaggregation diese Eigenschaft verliert. Die von Berczeller mit der Zeit beobachtete Abnahme der Oberflächenaktivität und beginnende Trübung stehen damit im Einklang.

In jüngster Zeit entwickelten E. Herzfeld und R. Klinger⁵⁾ eine neuartige Theorie der Koagulation. Danach sollen durch die Erhitzung hydratisierte Eiweißabbauprodukte, welche das eigentliche, unlösliche Eiweiß in Lösung halten, ins Dispersionsmittel übergehen und damit die ihrer Lösungsvermittlung beraubten Eiweißteilchen zum Ausfallen gebracht werden.

Die Ergebnisse unserer unten mitgeteilten Versuche über die Kinetik und den Temperaturkoeffizienten der Hitzedenaturierung sprechen nicht für diese Theorie der Koagulation.

2. Der Chemismus der Denaturierung.

Über den chemischen Vorgang der Hitzedenaturierung der Proteine sind unsere Kenntnisse noch recht dürftig. Zwei Auffassungen findet man hauptsächlich vertreten, die beide zunächst das Gemeinsame besitzen, daß sie der Mitwirkung des Wassers eine entscheidende Rolle zuschreiben. Die einen, unter ihnen Th. B. Robertson⁶⁾, Wo. Pauli⁷⁾, W. Sutherland⁸⁾, G. Mann⁹⁾, J. Starke¹⁰⁾, Michailow¹¹⁾, L. J. Henderson und Ch. T. Ryder¹²⁾ nehmen einen Austritt von Wasser, eine Dehydratation des Proteinmoleküls als Ursache der Denaturierung an. H. Chick und C. J. Martin¹³⁾ als die hauptsächlichsten Vertreter der andern Richtung entscheiden sich hingegen für einen Eintritt des Wassers, also für eine Hydratation des Proteinmoleküls. Wenn auch bis heute trotz fortgesetzter Bemühungen (M. Hirsch-Pogany¹⁴⁾) eine endgültige Entscheidung über die Gültig-

keit der einen oder anderen Auffassung noch nicht erfolgt ist, so hat doch die Dehydratationstheorie dem derzeitigen Stand der Dinge nach und auch theoretisch mehr Aussichten auf Wahrscheinlichkeit. Die Reaktion des Eiweißmoleküls mit Wasser stellt man sich nach Th. B. Robertson¹⁵⁾ als an den Amino- und Carboxylgruppen einsetzend vor. Ferner ist nicht ausgeschlossen, daß auch Hydroxylgruppen enolisierter Peptidbindungen bei günstiger räumlicher Anordnung mit anderen Gruppen unter Wasseraustritt zu reagieren vermöchten.

Tritt aber tatsächlich eine chemische Reaktion während der Denaturierung ein, so muß sie sich durch das Zurechtbestehen eines zeitlich gesetzmäßigen Verlaufes nachweisen lassen.

3. Die Hitzeerinnung als Hilfsmittel in der Eiweißchemie.

Die Tatsache, daß die Proteine innerhalb engbegrenzter Temperaturintervalle koagulieren, führte dazu, einerseits die Koagulationstemporenterale als Hilfsmittel zur Trennung und Unterscheidung der Proteine voneinander zu verwenden (W. Kühne¹⁶⁾, L. Fredericq¹⁷⁾, W. D. Halliburton¹⁸⁾, E. Berard und G. Corin¹⁹⁾, andererseits förderte die intensive Beschäftigung mit dem Phänomen der Hitzeerinnung wertvolle Erkenntnisse zutage. So stellten z. B. R. Weyl²⁰⁾ und A. Heynsius²¹⁾, W. D. Halliburton¹⁸⁾, J. B. Haycraft und T. R. Duggan²²⁾, Wo. Pauli²³⁾, J. Starke²⁴⁾, Th. B. Osborne und G. F. Campbell²⁵⁾ zu wiederholten Malen den bedeutenden Einfluß des Elektrolytgehaltes und der Reaktion auf den Gerinnungsprozeß fest. C. Hammarsten²⁶⁾, Spiro²⁷⁾, Wo. Pauli²³⁾ betonten besonders auch einen wichtigen Einfluß der thermischen Vorgeschichte auf Geschwindigkeit und Temperatur der Gerinnung. R. T. Howlett²⁸⁾ hält deshalb infolge dieser Tatsachen eine Charakterisierung von Proteinen durch die Gerinnungstemperatur nur bei Einhaltung bestimmter Standardbedingungen für möglich, während J. Haycraft und R. Duggan²²⁾ den Wert solcher Methoden stark in Zweifel ziehen und besonders auf den zeitlichen Verlauf der Hitzeerinnung verweisen, worin sich ihnen J. Duclaux²⁹⁾ und Wo. Ostwald³¹⁾ eindringlich anschließen. An Stelle der Charakterisierung durch Koagulationspunkte muß eine solche durch kinetische Methoden treten.

Dieser Forderung haben zum erstenmal H. Chick und C. J. Martin³²⁾ entsprochen. Sie konnten am kristallisierten Hämoglobin, sowie am Eialbumin mit Hilfe kolorimetrischer Eiweißkonzentrationsermittlungen nachweisen, daß die Hitzeerinnung nicht augenblicklich erfolgt, sondern mit einer bestimmten, der jeweils herrschenden Proteinkonzentration proportionalen Geschwindigkeit fortschreitet. Es war das Gesetz der Reaktion erster Ordnung erfüllt.

Bei der großen theoretischen Bedeutung dieser Feststellung machten wir es uns zur Aufgabe, die Kinetik der Hitzedenaturierung an einem pflanzlichen Albumin, dem Leucosin, zu verfolgen und besonderen Wert auf eine subtile, experimentelle Versuchsanstellung zu legen, um dadurch den Wert der Versuchsergebnisse zu erhöhen.

Experimenteller Teil.

Als Versuchsmaterial dienten Auszüge aus Gerste oder hellem Malz, welche durch Extraktion von einem Teil feingemahlenem Material mit vier Teilen Wasser und nachfolgender Filtration erhalten wurden.

Wie Vorversuche zeigten, beginnt die Gerinnung des in diesen Auszügen enthaltenen Leucosins bei Temperaturen zwischen 53 und 58° mit gut meßbarer Geschwindigkeit, so daß diese Temperaturen als für die Versuche am geeignetsten gewählt wurden.

¹⁵⁾ Th. B. Robertson, Physikal. Chem. der Proteine 107, 274 [Dresden 1912].

¹⁶⁾ W. Kühne, Untersuch. über das Protopl. u. d. Kontrakt. 317 [Leipzig 1864].

¹⁷⁾ L. Fredericq, Ann. de la Soc. de Med. Gand [1877].

¹⁸⁾ W. D. Halliburton, Journ. of Physiol. 5, 155 [1884].

¹⁹⁾ E. Berard u. G. Corin, Zentrabl. f. Physiol. 3, 601 [1890].

²⁰⁾ R. Weyl, Z. f. physiol. Chem. 1, 72 [1877].

²¹⁾ A. Heynsius, Pflüg. Arch. 12, 568, 557 [1876].

²²⁾ J. B. Haycraft u. T. R. Duggan, Journ. of Anat. and Phys. 24, 288 [1890].

²³⁾ Wo. Pauli, Pflüg. Arch. 78, 315 [1899].

²⁴⁾ J. Starke, Z. f. Biol. 42, 189 [1901]; 40, 494 [1900].

²⁵⁾ Th. B. Osborne u. G. F. Campbell, Journ. Amer. Chem. S. 22, 422 [1900].

²⁶⁾ C. Hammarsten, Pflüg. Arch. 18, 64 [1878].

²⁷⁾ Spiro, Z. f. physiol. Chem. 30, 184 [1900].

²⁸⁾ Wo. Pauli, Hofmeisters Beitr. 11, 417 [1908].

²⁹⁾ R. T. Howlett, Journ. of Physiol. 13, 493 [1892].

³⁰⁾ J. Duclaux, Ann. de l'Inst. Past. 7, 641 [1893].

³¹⁾ Wo. Ostwald, Koll. Z. 12, 218 [1913].

³²⁾ H. Chick u. C. J. Martin, Koll. Beihefte 5, 49 [1913]; Journ. of Physiol. 40, 404 [1910]; 43, 1 [1911]; 45, 61 [1912]; IV, 45, 261 [1912].

¹⁾ W. B. Hardy, Journ. of Physiol. 24, 158 [1899].

²⁾ Wo. Pauli u. H. Handovsky, Bioch. Z. 25, 528 [1910].

³⁾ L. Michaelis, Bioch. Z. 24, 86 [1910]; Virchows Archiv 179, 195 [1905].

⁴⁾ L. Berczeller, Bioch. Z. 53, 217 [1913].

⁵⁾ E. Herzfeld u. R. Klinger, Bioch. Z. 83, 43 [1917]; 88, 241 [1918].

⁶⁾ Th. B. Robertson, Journ. Biol. Cem. 5, 147 [1908].

⁷⁾ Wo. Pauli u. H. Handovsky, Kolloid Z. 7, 183, 267 [1910].

⁸⁾ W. Sutherland, Proc. Roy. Soc. 79 (B), 130 [1907].

⁹⁾ G. Mann, Chemistry of the Proteins, S. 318 [London 1906].

¹⁰⁾ J. Starke, Z. f. Biol. 42, 206 [1901].

¹¹⁾ Michailow, Chem. Zentrabl. 18, 1088 [1887].

¹²⁾ L. J. Henderson u. Ch. T. Ryder, Proc. Amer. Soc. Biol. Chem. 1, 26 [1907].

¹³⁾ H. Chick u. C. J. Martin, Journ. of Physiol. 40, 404 [1910].

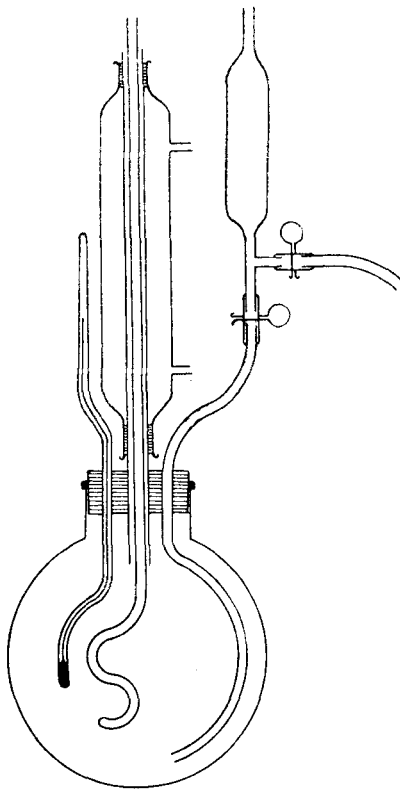
¹⁴⁾ M. Hirsch-Pogany, Bioch. Z. 128, 396 [1922].

Nach Untersuchungen von S. P. L. Sørensen³³⁾, H. Chick und C. J. Martin³²⁾, Quagliariello³⁴⁾, nimmt die Wasserstoffionen-konzentration der Proteinlösung während der Hitzeerinnung infolge Konzentrationsverminderung des Säurecharakter besitzenden Proteins ab, sofern nicht die (H⁺) durch Puffersysteme festgelegt wird. Da aber der Säuregrad auf die Koagulation der denaturierten Proteinteilen und wahrscheinlich auch auf die Denaturierung selbst einen bedeutenden Einfluß ausübt, überzeugen wir uns durch Messung der (H⁺) auf elektrometrischem Wege von der Konstanz derselben vor und nach der Koagulation, wie folgende Werte beweisen:

vor der Koagulation	1 h bei 57° koaguliert
(H ⁺) $8,00 \times 10^{-7}$	$8,05 \times 10^{-7}$

Diese Konstanz der aktuellen Azidität ist auf das in den Cerealien-extrakten vorhandene, gutwirkende Puffersystem von primären und sekundären Phosphaten zurückzuführen.

Eine letzte Vorbedingung für ein tadelloses Gelingen der Versuche ist eine gleichmäßige, intensive Durchmischung der Proben während der Gerinnung, einmal um eine homogene Verteilung der koagulierenden Phase und damit eine einwandfreie Probenahme zu ermöglichen, ferner die Temperatur so rasch als möglich auszugleichen und endlich durch die stete Bewegung der Flüssigkeit die Flockungsgeschwindigkeit der denaturierten Proteinteilen zu fördern (M. v. Smoluchowski³⁵⁾).



Die zu den Versuchen verwendete Apparatur ist in nebenstehender Figur abgebildet und erübrigt wohl eine nähere Beschreibung. Der Rührer aus Glas (100 Touren/Min.) geht durch den Kühler; neben dem Thermometer ist eine besonders konstruierte Pipette vorgesehen, welche gestattet, während der Gerinnung in verschiedenen Zeitabschnitten Proben zu entnehmen. Der Apparat samt Inhalt wurde nach möglichst rascher Vorwärmung auf Versuchstemperatur in einen genau eingestellten Ostwaldschen Thermostaten verbracht.

Eine schwach saure Reaktion, ein genügend hoher Gehalt an Elektrolyten, die Konstanz der Reaktion und eine gleichmäßige, lebhaft bewegte Flüssigkeit sorgen so zusammen für einen gleichmäßigen Verlauf des Gerinnungsvorganges. Die Versuchsbedingungen sind also so gewählt, daß die Agglutination der jeweils denaturierten, lyophoben Eiweißteilchen mit praktisch unmeßbar großer Geschwindigkeit vor sich geht. Unter solchen Umständen sind wir in der Lage, mit Hilfe

der physikalischen Phase, der Koagulation, die Geschwindigkeit des Verlaufes der chemischen Phase, der Denaturierung zu messen.

Die zur Festlegung der Reaktionskinetik erforderlichen Konzentrationsermittlungen suchten wir anfangs auf interferometrischem Wege, jedoch ohne genügende Zuverlässigkeit durchzuführen, so daß wir uns zur direkten Wägung der Koagulas schließlich entschlossen.

Zur Filtration dienten Goochtiel, die über einer Lage Asbest eine mehrere Zentimeter hohe Schicht von Quarzsand enthielten, in welchem sich das Koagulum ohne Filtrationsstörung locker verteilte. Die zu verschiedenen Zeiten entnommenen Proben wurden augenblicklich in Eis gekühlt, um sie von der Koagulationstemperatur so rasch als möglich zu entfernen, dann gewogen, $\frac{1}{2}$ h zentrifugiert, zuerst durch die Goochtiel dekantiert und zuletzt erst das Koagulum aufgegeben. Zuerst wurde mit kaltem, dann mit warmem Wasser (von 50°) bis zum Verschwinden der α -Naphtholreaktion ausgewaschen, mit Alkohol und Äther entwässert und bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Zur Berechnung der Reaktionskinetik wurde die bei der Versuchstemperatur in genügend langer Zeit zu erzielende Gesamtmenge an Koagulum ermittelt. Denn es zeigte sich, daß in sämtlichen Versuchen zwischen 53 und 58° während einer Koagulationsdauer von etwa 60 bis 100 Minuten konstante, nicht mehr zunehmende Mengen Koagula erhalten wurden. (Tabelle I Nr. VII, Tabelle III Nr. VII, Tabelle IV Nr. VI.) Die Differenz aus dem so ermittelten Koagulum-

höchstgehalt und der Menge an Koagulum in der Probe zur Zeit $t = 0$ liefert die Anfangskonzentration an koagulierbarem Protein und wurde gleich 100 gesetzt.

Kinetik der Hitzeerinnung bei 54,50–54,60°.

Sämtliche analytischen Belege finden sich ausführlich in Tabelle I zusammengestellt, so daß weitere Erläuterungen überflüssig sein dürften. Das Ergebnis dieses Versuches ist, daß die Geschwindigkeit der Reaktion mit befriedigender Genauigkeit dem logarithmischen Gesetze folgt. Die Denaturierung des Leucosins gehorcht der für Reaktionen erster Ordnung gültigen Gesetzmäßigkeit.

Kinetik der Hitzedenaturierung des Leucosins.

Tabelle I. Temperatur 54,50–54,60°.

Probe	Zeit (Min.)	Gew. der Proben	Diese enthalten Koagulum-trockens.	in 100 g Urlösung	Konzentration d. koagulierb. Proteins zur Zeit t	$\log C_0 - \log C_t$
Nr.	t	g	mg	mg	absolut mg prozentual C	$t_n - t_0$ K. $10^3 \cdot 0,4343$
I	0	50,88	27,2	53,5	31,7 $C_0 = 100$	—
II	12,2	53,98	37,8	70,0	15,2	48,0
III	21,1	52,65	39,8	75,6	9,6	30,3
IV	32,2	52,20	41,8	80,1	5,1	16,1
V	44,0	51,90	42,8	82,5	2,7	8,5
VI	54,2	51,36	44,6	85,2	—	—
(VII)	60,0	51,90	44,1	85,0	—	—

Tabelle II. Temperatur 52,90–52,95°.

I	0	52,44	27,6	52,6	33,7 $C_0 = 100$	—
II	14,2	52,90	34,5	65,2	21,1	62,6
III	23,0	52,04	35,8	68,8	17,5	51,9
IV	32,0	52,10	37,0	71,0	15,3	45,4
V	42,1	52,50	39,2	74,7	11,6	34,4
VI	52,1	52,94	41,0	77,5	8,8	26,1
VII	85,1	52,86	44,0	83,2	3,1	9,2
VIII	150,0	52,38	45,2	86,3	—	—

Tabelle III. Temperatur 56,0°.

I	0	51,10	32,4	63,4	22,7 $C_0 = 100$	—
II	7,0	51,38	38,2	74,4	11,7	51,6
III	13,5	51,74	41,0	79,2	6,9	30,4
IV	21,8	51,34	42,8	83,4	2,7	11,9
V	28,9	51,64	43,8	84,8	1,3	5,7
VI	35,1	51,32	44,2	86,1	—	—
(VII)	44,0	51,40	44,2	86,0	—	—

Tabelle IV. Temperatur 57,05°.

I	0	51,20	35,4	69,1	15,7 $C_0 = 100$	—
II	4,9	51,50	39,6	76,9	7,9	50,3
III	7,1	51,34	40,6	79,1	5,7	36,3
IV	9,1	51,70	41,6	80,5	4,3	27,4
V	13,1	51,26	43,4	84,7	—	—
(VI)	16,1	51,86	44,0	84,8	—	—

Zur Sicherheit wurden die analytischen Daten noch auf zwei anderen Wegen, unabhängig von der oben zugrundegelegten Anfangskonzentration ausgewertet, nämlich zunächst durch paarweise Kombination zweier aufeinanderfolgender Werte nach der Gleichung

$$K \cdot 0,4343 = \frac{\log C_1 - \log C_2}{t_2 - t_1}$$

Das Ergebnis ist folgendes:

Probe	Zeit in Min.	absol. Konz. des koagulierb. Proteins	$\log C_1 - \log C_2$ $t_2 - t_1$ $= K \cdot 0,4343 \cdot 10^3$
Nr.			
I	0	31,7	—
II	12,2	15,2	26,2
III	21,1	9,6	22,7
IV	32,2	5,1	24,3
V	44,0	2,7	23,4
VI	54,2	—	—

Eine dritte Art der Berechnung erfolgte nach der Gleichung $-\frac{dc}{dt} = K \cdot C$

worin $-\frac{dc}{dt}$ die Reaktionsgeschwindigkeit, dc die Konzentrationsabnahme des koagulierbaren Proteins in der Zeit dt , C die während des Zeitintervalls dt herrschende mittlere Konzentration an koagulierbarem Protein (arithmetisches Mittel aus den am Anfang und Ende des Zeitabschnittes dt herrschenden Proteinkonzentrationen) bedeuten.

³³⁾ S. P. L. Sørensen, Comp. rend. du trav. du Lab. de Carlsberg 10, 1 [1911].

³⁴⁾ Quagliariello, Bioch. Z. 44, 157 [1912].

³⁵⁾ M. v. Smoluchowski, Zeitschr. f. physik. Chem. 92, 129 [1917].

Aus den in den Tabellen enthaltenen Daten ergibt sich:

Probe Nr.	dt	dc	C	K, 0,4343 · 10 ³
I	—	—	—	—
II	12,2	16,5	23,45	25,1
III	8,9	5,6	12,40	22,0
IV	11,1	4,5	7,35	24,0
V	11,8	2,4	3,9	22,7
VI	12,2	2,7	—	—

Bei Berücksichtigung der experimentellen Schwierigkeiten erscheint uns mit genügender Überzeugung der Beweis von der Gültigkeit des monomolekularen Gesetzes für die Denaturierung des Leucosins erbracht.

Wir haben uns mit anderem, neu hergestellten Versuchsmaterial von der Reproduzierbarkeit dieses Resultates des öfteren überzeugt; so erhielten wir z. B. als Mittelwert zweier weiterer Versuchsserien für $K \cdot 10^3 \cdot 0,4343$ 24,6 oder 24,0 in sehr guter Übereinstimmung mit den oben mitgeteilten Werten. Von einer ausführlichen Wiedergabe des Versuchsmaterials glauben wir Abstand nehmen zu können, da es nichts Neues mehr bietet.

Einfluß der Temperatur auf die Denaturierungsgeschwindigkeit des Leucosins.

In den Tabellen II, III und IV sind die Ergebnisse von Versuchen verzeichnet, welche die Ermittlung des Temperaturkoeffizienten der Leucosindenaturierung zum Gegenstand hatten. Die experimentellen Schwierigkeiten ließen nur eine geringe Variation des Temperaturintervalls zu.

Es ergab sich einerseits wieder mit hinreichender Genauigkeit das Zurechtbestehen des monomolekularen Reaktionsverlaufes auch bei den in diesen Versuchen zugrundegelegten Temperaturen, andererseits eine äußerst starke Abhängigkeit der Denaturierungskonstante von der Temperatur. Für die Temperatur 52,90 errechnete sich als Mittelwert von

Für 56,0	K, 0,4343 · 10 ³	12,0
„ 57,05	„	41,2
„ 57,05	„	61,6

Daraus läßt sich der Temperaturkoeffizient, wie in Tabelle V zusammengestellt, berechnen. Für das Temperaturintervall von 52,90 bis 57,05° ergibt sich als Mittel gut übereinstimmender Werte für 1°

Tabelle V. Temperaturkoeffizient der Denaturierung des Leucosins.

Temperatur	Temperaturdiffer.	Geschwindigkeitskonst.	log K + 2	Mittl. logar. Differenz der Geschwindigkeitskonst. für 1° C	Temperaturkoeffiz. = mittl. relat. Änderg. d. Geschw.-Konst. f. 1° C	$\frac{2T_0 - T_n}{T_0 - T_n} \cdot \log e \cdot \frac{k_0}{k_n}$
t_n	$t_0 - t_n$	K, 0,4343				
57,05°	—	0,0616	0,7896	—	—	—
= t_0		= K_0				
56,00°	1,05°	0,0412	0,6149	0,1664	1,47	83 200
54,60°	2,45°	0,0245	0,3892	0,1634	1,46	81 370
52,95°	4,10°	0,0120	0,0792	0,1733	1,49	85 840
				Mittel: 1,47	Mittel: 83 500	

Temperatursteigerung der Temperaturkoeffizient 1,47. Bei graphischer Darstellung liefern die Logarithmen der Denaturierungsgeschwindigkeit als Ordinate über der Temperatur als Abszisse eine logarithmische Abhängigkeit von Denaturierungsgeschwindigkeit und Temperatur.

Eine Temperatursteigerung um 10° würde in dem beobachteten Temperaturbereich (53—63°) eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit um das 48 fache bedingen. Für die Arrheniussche Konstante μ berechnet sich im Mittel der Wert 83500.

Diese außerordentlich hohe Abhängigkeit der Denaturierungsgeschwindigkeit von der Temperatur findet nur bei wenigen anderen Prozessen ein Analogon. Neben den von H. Chick und C. J. Martin³²⁾ bei der Denaturierung von Haemoglobin ermittelten Werten $\mu = 60050$ und von Eialbumin $\mu = 135600$ finden sich nur noch bei Enzyminaktivierungen und bei der Hitzezerstörung von Vibrio-Tetano- und Hämolysinen derartig hohe Werte in der Literatur verzeichnet. (Arrhenius, Madsen)³³⁾.

Bei der Desinfektion von Milzbrandsporen mit heißem Wasser oder Wasserdampf fand Ballner³⁷⁾ für eine Temperaturzunahme von 10° eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit um das 9—11 fache. H. Chick³⁸⁾ konnte auch für diesen Vorgang die Gültigkeit eines logarithmischen Gesetzes nachweisen. Es liegt deshalb der Gedanke nahe, daß die Desinfektion durch Wasserdampf in einer Denaturierung der Plasmaproteine ihre Ursache findet.

³²⁾ loc. cit.

³³⁾ S. Arrhenius, Immunochemie.

³⁷⁾ Ballner, Sitzungsberichte d. Akad. d. Wissenschaft. Wien 111, 97 [1902].

³⁸⁾ H. Chick, Journ. of Hyg., 8, 91 [1908].

Da fast alle jene Reaktionen mit solch ungewöhnlich hohen Temperaturkoeffizienten in kolloiden oder heterogenen Systemen sich abspielen, ist, wie H. Chick und C. J. Martin³²⁾ bereits betonten, die Möglichkeit gegeben, daß die Temperaturwirkung sich noch in einer anderen Weise als in einer bloßen Zunahme der inneren molekularen Energien äußert. Möglicherweise spielt im Anschluß an eine Ansicht W. B. Hardys³⁹⁾ eine starke Vergrößerung des Dispersitätsgrades, also Zunahme der reagierenden Oberfläche mit steigender Temperatur eine Rolle. Es sei hier nur an manche nahezu einen echten Schmelzpunkt vortäuschenden Gel-Solumentwandlerungen der Kolloidchemie erinnert.

Zusammenfassung.

1. Die Hitzezerstörung der Proteine stellt einen in zwei voneinander trennbaren Phasen ablaufenden Prozeß dar. Die Denaturierung, der primäre Vorgang, muß als ein chemisches Geschehnis betrachtet werden, während die zweite Phase, die eigentliche Gerinnung sich als ein kolloidchemisches Phänomen, eine radikale Zustandsänderung der denaturierten, suspensoiden Proteinteilchen erweist.

2. Sind die äußeren Bedingungen, nämlich ein geeigneter Säuregrad, Konstanz der (H⁺), genügender Elektrolytgehalt und gleichmäßige mechanische Bewegung erfüllt, so läßt sich die chemische Phase durch die physikalische messend verfolgen.

3. Die Denaturierung des pflanzlichen Albumins Leucosin erfolgt nach dem Gesetz der Reaktionen erster Ordnung.

4. Der Temperaturkoeffizient der Hitzedenaturierung des Leucosins besitzt bei $pH = 6,09$ und innerhalb eines Temperaturbereiches von 52,90—57,05° für je 1° Temperatursteigerung den Wert 1,47. Die Arrheniussche Konstante μ berechnet sich zu 83500. Daraus ergibt sich für $\frac{K}{K_0}$ der außerordentlich hohe Wert 48. [A 141.]

Aus Vereinen und Versammlungen.

Gesellschaft für Geschichte der Naturwissenschaften, der Medizin und der Technik am Niederrhein.

47. Sitzung. Hörsaal 7 der Univ. Köln am 24. Juni 1922 gemeinsam mit dem „Rheinischen Bezirksverein deutscher Chemiker“. (Vgl. ds. Ztschr. S. 400.) Vorsitz Dir. Dr. Paul Guckel, Schlebusch.

Herr Dr. Bruno Kuske, o. Prof. der Wirtschaftsgeschichte an der Univ. Köln, spricht über die „Entwicklung der Wechselwirkungen der rheinischen Industrien seit Ende des 18. Jahrhunderts“.

Der Vortragende wählte aus den zahlreichen Faktoren, von denen die rheinische Industrieentwicklung getragen wird, sowie von den Gruppen ihrer Wechselwirkungen zwei der für ihr Verständnis wichtigsten aus:

1. Die Beziehungen, die sich aus den für das Rheinland eigenartigen Grundlagen der Industrieentwicklung ergeben,

2. Die Wechselwirkungen der Industrien untereinander, soweit sie aus ihrem Produktionsbedarf hervorgehen.

Er teilte die eigenartigen Grundlagen in die auf den Menschen beruhenden und die stofflich-technischen ein. Zu den ersteren gehört der Warengroßhandel, der ein Ergebnis der bedeutenden Verkehrslage des Rheinlandes ist und seit dem frühesten Mittelalter von seinen ausländischen Rohstoffen aus der Reihe nach besondere Gewerbe anregte, wie die Baumwoll-, Seiden-, Kupfer-, Tabak-, Zucker-, Schokoladen-, Margarine- und Farbenindustrie. Eigentümlich ist der rheinischen Industrie der religiöse Einschlag, indem bis zur Gegenwart besonders der Kultbedarf der katholischen Kirche in ihr wirkt: in der Seiden-, Glas-, Metall-, Wachs-, Musikinstrumenten-, Möbel- und keramischen Industrie und im Buchgewerbe. — Die Grenzlage des Rheinlandes hatte zur Folge, daß es mehr als andere deutsche Gebiete seit früheren Jahrhunderten vom Ausland beeinflusst wurde. Die holländische, englische, belgische, französische und sogar amerikanische Volkswirtschaft projizierten sich zum Teil in das rheinische Industriesystem eigenartig hinein: Holland z. B. besonders ins Lebensmittel- und Genußmittelgewerbe, England in Bergbau, Metall- und Textilindustrie, Frankreich im Luxusgewerbe aller Art.

Die natürliche Eigenart des Rheinlands rief ähnliche Systeme innerhalb des industriellen Ganzen hervor, die mit zahlreichen Zweigen und Einzelercheinungen aus einer bestimmten Grundlage hervorsprossen, ohne oftmals untereinander Beziehungen zu haben.

Der Wasserreichtum der nördlichen links- und rechtsrheinischen Bergländer und die besondere chemische Beschaffenheit des Wassers riefen hervor Getreide-, Öl-, Walk-, Lohe-, Farb-, Papier- und Pulvermühlen, Metallhütten und Hämmer aller Art, Bleicherei, Färberei und Gerberei.

Aus dem Vulkanismus der Eifel gingen seit alter Zeit schon hervor Basalt-, Lava-, Tuffstein-, Traß- und Mineralwasserindustrie, im 19. Jahrhundert dazu Kohlensäure-, Bleiweiß und andere Zweige der chemischen Industrie, Lagerbierbrauerei, Malz-, Faß-, Krug- und Flaschenindustrie.

Der Weinbau verursachte an Mosel, Nahe, Saar und Mittelrhein Industrien von Fässern, Flaschenhülsen, Kork, Kognak, Trester,

³⁹⁾ Hardy bei Chick u. Martin, Journ. of Physiol., 43, 1 [1911].