

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### KWI. für Medizinische Forschung Heidelberg.

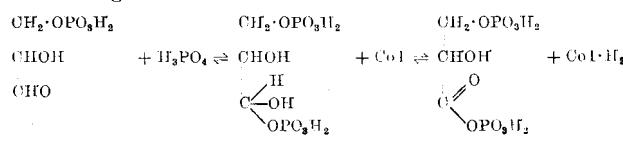
Colloquium am 31. März 1941.

Vorsitzender: R. Kuhn.

F. Lynen, München: *Die Pasteursche Reaktion.*

Läßt man zu einer in Zuckerlösung (anaerob) gärenden Hefe Sauerstoff zutreten, so wird die Vergärung des Kohlenhydrats gebremst und Sauerstoff verbraucht. An die Stelle der Gärung tritt die Atmung. Der Totalumsatz an Kohlenhydrat ist unter anaeroben Bedingungen wesentlich größer als unter aeroben. Bei diesem Übergang der Hefe von der Gärung zur Atmung sinkt also der Zuckerverbrauch. Diese Reaktion wurde von *Pasteur* entdeckt<sup>1)</sup> und von *Meyerhof* erklärt<sup>2)</sup>, indem er annahm, daß in Gegenwart von Sauerstoff die Vergärung des Kohlenhydrats wohl mit derselben Geschwindigkeit weiter ginge wie in seiner Abwesenheit, daneben aber der gebildete Alkohol, der anaerob nicht weiter verändert wird, bei Sauerstoffzutritt nun zum Teil weiter zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  verbraucht wird, zum andern Teil aber wieder zu Kohlenhydrat resynthetisiert wird. So findet sich im Endeffekt unter Sauerstoff mehr Kohlenhydrat im System. Auf Grund von manometrischen Messungen nahm *Meyerhof* an, daß das Verhältnis der beiden Reaktionen des Alkohols — Oxydation : Resynthese — wie 1:2—5 ist. *Wieland* u. *Wille*<sup>3)</sup> stellten mit chemischen Methoden ein anderes Verhältnis fest. Sie fanden, daß von 14 Molekülen Alkohol 11 völlig oxydiert, 2 in Fett und 1 in Kohlenhydrat übergehen. Dies Verhältnis reicht aber zur Erklärung der *Pasteurschen Reaktion* (PR) nicht mehr aus, und man muß annehmen, daß bei Gegenwart von Sauerstoff der anaerobe Abbau des Kohlenhydrats gehemmt ist.

*Warburg* u. *Christian*<sup>4)</sup> zeigten, daß bei der wasserstoffliefernden Reaktion der Gärung, der Dehydrierung des 3-Phosphoglycerinaldehyds, anorganische Phosphorsäure notwendig ist, die in die Reaktion eingeht und verbraucht wird.



CoI = Codehydrase I CoIII = Dihydrocodehydrase I

Die 1,3-Diphosphoglycerinsäure überträgt nunmehr ihre 1ständige Phosphorsäure auf die Adenosindiphosphorsäure. Von der Adenosintriphosphorsäure wird sie dann wieder bei den verschiedenen Phosphorylierungen der Zelle abgegeben. Es ist wichtig festzustellen, daß eine Intermediärreaktion der Gärung mit der Überführung von freier Phosphorsäure in organische Bindung verknüpft ist.

Ebenso wie zur Gärung benötigt die Hefe zur Verbrennung des Alkohols anorganisches Phosphat, wie Vortr. an Hand von Phosphorsäurebilanzen bei Atmungsversuchen mit varierter Hefe zeigen konnte. Es wird angenommen, daß wie bei der Gärung auch bei der Oxydation des Alkohols Dehydrierung und Phosphorylierung miteinander gekoppelt sind. Diese Kopplung ist wahrscheinlich bei der Dehydrierung der  $\gamma$ -Ketoglutaräure vorhanden, die als Zwischenstufe beim Abbau der Essigsäure auftritt<sup>5)</sup>.

In dem Augenblick, in dem zu der bisher anaerob gärenden Hefe Sauerstoff zugeführt wird und die Atmung einsetzt, wird also außer durch Gärung auch noch durch die Atmung anorganisches Phosphat verbraucht. Nachdem die Dephosphorylierung, die das anorganische Phosphat liefert, mit unveränderter Geschwindigkeit weiterläuft, tritt alsbald eine Abnahme der Phosphatkonzentration ein. Dies hat aber, wie oben gezeigt, zur Folge, daß die Phosphoglycerinaldehyddehydrierung, und damit die Gärung, verlangsamt wird. Erst, wenn sich bei niedrigerer Phosphatkonzentration wiederum ein Gleichgewicht zwischen Phosphorylierung und Dephosphorylierung eingestellt hat, kommt die weitere Phosphatabnahme zum Stillstand. Die vom Vortr. gezeigten Kurven für den Verlauf der Phosphatkonzentration unter anaeroben und aeroben Bedingungen und bei Versuchen, bei denen die zuckerhaltige Hefesuspension abwechselnd unter Sauerstoff und Stickstoff geschüttelt wurde, entsprechen ganz dieser Erwartung. Durch die Atmung wird also die Phosphatkonzentration erniedrigt und damit die Gärung zurückgedrängt, was sich nach außen hin durch die Vergrößerung des Kohlenhydratumsatzes, d. h. durch die PR, zu erkennen gibt.

In Übereinstimmung damit steht, daß bei Heferassen von geringer Atmung, aber großem Gärvermögen (z. B. Bierhefe), der zusätzliche Phosphatverbrauch durch Atmung nur sehr gering ist, und daher auch die PR nur geringen Uinfang hat<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Etudes sur la Bière, Paris 1876.

<sup>2)</sup> Biochem. Z. **162**, 43 [1925].

<sup>3)</sup> Liebigs Ann. Chem. **515**, 260 [1935].

<sup>4)</sup> Biochem. Z. **303**, 40 [1939].

<sup>5)</sup> F. Lynen u. N. Neciullah, Liebigs Ann. Chem. **541**, 203 [1939].

Die PR tritt auch bei tierischem Gewebe in Erscheinung. Nur tritt hier an die Stelle der alkoholischen Gärung die Milchsäuregärung, die Glykolyse. Auch für die glykolysierenden Zellen ist derselbe Mechanismus der PR anzunehmen, denn auch der oxydative Abbau der Brenztraubensäure im tierischen Gewebe führt wie derjenige des Acetaldehyds in der Hefe über die Citronensäure und deren Folgeprodukte<sup>6)</sup>. Wie *Peters* u. Mitarb. an Hirn- und Nierenschnitten<sup>7)</sup> und *Lipmann*<sup>8)</sup> an Milchsärebakterien zeigen konnten, wird bei der Dehydrierung der Brenztraubensäure ebenfalls anorganisches Phosphat in organische Bindung übergeführt.

Abschließend läßt sich feststellen, daß zur Erklärung der Lebensvorgänge der Zelle neben dem *Wielandschen Prinzip* der Wasserstoffverschiebung das Prinzip der Phosphorsäureverschiebung wesentlich ist.

### Technische Hochschule Stuttgart gemeinsam mit dem KWI. für Metallforschung Stuttgart.

Anorganisch- und physikalisch-chemisches Colloquium vom 6. März 1941.

Prof. Dr. U. Dehlinger: *Legierungschemische Fragen*<sup>9)</sup>.

Man muß bei intermetallischen Phasen einen von der Struktur abhängigen verschiedenen Grad der Heteropolarität annehmen, je nachdem, ob *Coulombsche* oder *van der Waalsche Kräfte* die bestimmenden Bindungs Kräfte sind. So läßt sich z. B. für die *Laves-Phasen* ( $\text{MgCu}_2$ ,  $\text{MgZn}_2$  usw.) strukturtheoretisch zeigen, daß Struktur und Affinität dieser Phasen vollständig durch die rein metallische Bindung (*van der Waalsche Kräfte*) zustande kommen, die möglichst hohe Koordinationszahlen anstreben. Bei anderen Legierungstypen dagegen ergibt sich, daß für das Zustandekommen der Bindung auch ein heteropolarer Anteil verantwortlich ist. Zur Untersuchung der Frage, welche Bindung die Ursache der legierungsbildenden Affinität ist, werden nebeneinander die Kenntnisse über Bildungswärmen, Kristallstrukturen, Koordinationszahlen und Zustandsdiagrammen von Legierungen im Zusammenhang mit dem Periodischen System herangezogen.

Eine deutliche Heteropolarität läßt sich auf diese Weise bei den *Zintischen* Verbindungen der unedlen Metalle nachweisen, und zwar sowohl für valenzmäßig zusammengesetzte Verbindungen als auch für solche ohne valenzmäßige Zusammensetzung. So besitzen z. B. folgende valenzmäßig zusammengesetzte Verbindungen salzartige Strukturen:  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Ge}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Sn}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Pb}$ ,  $\text{Be}_2\text{C}$  sowie  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Mg}_3\text{P}_2$ ,  $\text{Mg}_3\text{As}_2$  bzw.  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$ ,  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$ . Hierher gehören ferner die innenzentrierten Gitter mit Überstruktur von  $\text{Li}_3\text{Bi}$ ,  $\text{Na}_3\text{Bi}$ ,  $\text{K}_3\text{Bi}$ , sowie die hexagonalen Gitter von  $\text{Na}_3\text{As}$  und  $\text{Li}_3\text{Sb}$ . Bei den valenzmäßig zusammengesetzten Verbindungen  $\text{Na}_4\text{Si}$ ,  $\text{Li}_4\text{Sn}$  und  $\text{Li}_4\text{Pb}$  dagegen, die im Verhältnis zu den anderen in diesen Systemen auftretenden Phasen einen niedrigen Schmelzpunkt haben, ist keine stärkere heteropolare Bindung anzunehmen. Als Beispiele für heteropolare Verbindungen ohne valenzmäßige Zusammensetzung lassen sich die  $\text{NaTl}$ -Strukturen und Legierungen vom  $\beta$ -Messing-Typ ( $\text{LiAg}$ ,  $\text{LiTl}$  usw.) anführen.

Neben diesen Verbindungen hauptsächlich der Alkali- und Erdalkalimetalle gibt es noch eine Reihe weiterer Strukturtypen, bei denen eine mehr oder weniger starke heteropolare Bindung anzunehmen ist. Das wird im einzelnen für die Legierungen vom Zinkblende- und Wurzittyp ( $\text{AlP}$ ,  $\text{GaP}$ ,  $\text{AlAs}$ ,  $\text{GaAs}$ ,  $\text{AlSb}$ ,  $\text{GaSb}$ ,  $\text{InSb}$  bzw.  $\text{AlN}$ ) und im Zusammenhang damit das Zustandekommen der Flußspatstruktur von  $\text{AuAl}_2$ ,  $\text{AuGa}_2$ ,  $\text{AuIn}_2$ ,  $\text{PtAl}_2$ ,  $\text{PtGa}_2$ ,  $\text{PtZn}_2$  erörtert. Weiterhin läßt sich nachweisen, daß die raumzentrierten Gitter der *Hume-Rotheryschen* Legierungen heteropolar sind. Dadurch wird eine weitreichende Vereinfachung der Legierungssystematik erzielt. Es ergibt sich, daß in allen Fällen, bei denen in Legierungen Heteropolarität nachgewiesen wurde, bei den Zusammensetzungen der stärksten Heteropolarität (meist AB) Gitter mit innenzentriertem Koordination auftreten. Mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit läßt sich ferner das Wirksamsein von *Coulombschen Kräften* bei den Legierungen mit  $\text{CsCl}$ -Struktur ( $\text{MgHg}$ ,  $\text{MgTl}$ ) und vom  $\text{NiAs}$ -Typ annehmen.

Auf Grund dieser vergleichenden Untersuchungen lassen sich Regeln für die heteropolare Verbindungsbildung angeben.

In der *Aussprache* (Prof. Dr. G. Grube) wurde vor allem die Frage nach dem Zustandekommen der Farbe von Legierungen, wie  $\text{LiZn}$  und  $\text{LiCd}$ , erörtert. Doz. Dr. F. Weibke gab eine Übersicht über die Thermochemie von Verbindungen der Schwermetalle mit Aluminium, Silicium und Phosphor. Auch hier lassen sich die sonst schwer verständlichen geringen Unterschiede in der Größe der Bildungswärmen durch den verschiedenen Grad der Heteropolarität zwangsläufig deuten.

<sup>6)</sup> H. A. Krebs u. W. A. Johnson, Enzymologia [Den Haag] **4**, 148 [1937]; H. A. Krebs u. L. V. Eggleston, Biochem. J. **34**, 442 [1940].

<sup>7)</sup> I. Banga, S. Ochoa u. R. A. Peters, ebenda **33**, 1980 [1939].

<sup>8)</sup> Enzymologia [Den Haag] **4**, 65 [1937]; Nature **143**, 281 [1939].

<sup>9)</sup> Der Vortrag stellt eine erweiterte Fassung der in der Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46**, 637 [1940] erschienenen Arbeit des Verfassers dar.