Werk

Titel: Über die elektrische Ladung von Eiweiß und ihre Bedeutung

Autor: Pauli, Wolfgang

Ort: Braunschweig

Jahr: 1906

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110_0021|LOG_0021

Kontakt/Contact

Digizeitschriften e.V.
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

info@digizeitschriften.de

Naturwissenschaftliche Rundschau.

Wöchentliche Berichte

über die

Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der Naturwissenschaften.

XXI. Jahrg. 11. Januar 1906. Nr. 2.

Über die elektrische Ladung von Eiweiß und ihre Bedeutung.

Von Dozent Dr. **Wolfgang Pauli** (Wien).

(Schluß.)

III.

Halten wir uns zunächst an die Tatsache, daß unser salzfreies Eiweiß keinerlei elektrische Ladung besitzt, und versuchen wir daraus auf seine Reaktionen zu schließen. Wie verhält es sich gegen Salze der Schwermetalle, wie Cu, Fe, Zn, Pb, Hg, welche allgemein als typische Eiweißfäller schon in sehr geringer Verdünnung gelten? Alle diese Salze sind dadurch ausgezeichnet, daß sie im verdünnten Zustande stark hydrolytisch dissoziieren, also unter Wasseraufnahme in ihr Metallhydroxyd und die Säure zerfallen. Nach verschiedenen im Ergebnis übereinstimmenden Untersuchungen ist ihr kolloidal gelöstes elektropositives Metallhydroxyd der eigentliche eiweißfällende Bestandteil. Wenn es nun richtig ist, daß Kolloide sich nur durch Vermittelung ihrer entgegengesetzten elektrischen Ladungen wechselseitig ausfällen, dann kann das unelektrische Eiweiß durch elektropositive Schwermetalle im allgemeinen nicht präzipitierbar sein. Sie sehen in der vorgeführten Versuchsreihe, daß unser unelektrisches Eiweiß im Gegensatze zum natürlichen durch Fe-, Cu-, Hg-, Pb-, Zn- Salze nicht ausgeflockt werden kann. Dieses Experiment fällt also im Sinne der Theorie Billitzers aus, denn das Eiweiß ist gerade im unelektrischen Zustande überaus stabil.

Betrachten wir nun ein Gegenstück. Bekanntlich ist Alkohol ein ausgezeichnetes Fällungsmittel für Eiweißkörper. Da Alkohol als Nichtelektrolyt fast keine Ionen in wässeriger Lösung bildet, so kann sein Fällungseffekt nicht auf elektrischen Wirkungen beruhen. Er läßt sich in folgender Weise verstehen. Eiweißkörper sind im Alkohol nicht löslich, während dieser mit Wasser vollkommen mischbar ist. Sie werden also aus ihrem Lösungsmittel durch reichlichen Alkoholzusatz verdrängt, wobei ihre Teilchen durch Oberflächenkräfte zu größeren Aggregaten verschmelzen, ähnlich der Zusammenflockung der Teilchen eines frischen, feinen Niederschlages zu gröberen Klümpchen. Wir werden daher nicht überrascht sein, daß unser unelektrisches Eiweiß, wie diese Probe zeigt, von Alkohol mächtig gefällt wird. Was wird jedoch geschehen, wenn wir dieses Eiweiß vorher positiv oder negativ laden? Nun schaffen wir abstoßende elektrische Kräfte zwischen seinen kleinsten Teilchen, und diese werden dem Zusammenfließen oder -flocken derselben durch Oberflächenspannung entgegenwirken. Erteile ich also durch Zusatz von etwas Säure oder Base dem Eiweiß eine Ladung, dann wird, wie der Versuch zeigt, die Fällbarkeit durch Alkohol gehemmt oder völlig aufgehoben. Wir entnehmen daraus, daß für die Fällung durch nichtelektrische Kräfte sich Vorstellungen ergeben, einigermaßen verwandt denen, die Hardy und Bredig gerade für die Ausflockung durch Elektrolyte entwickelt haben.

Nur nebenbei sei hier erwähnt, daß unser ungeladenes Eiweiß leicht durch Hitze koagulabel ist und, wie vorauszusehen, durch Essigsäure Ferrocyankali, Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure gefällt wird. Im ersteren Falle handelt es sich um eine noch nicht zur Gänze aufgeklärte chemische Umwandlung des Eiweißes durch die hohe Temperatur, im zweiten Falle wird das Albumin durch Ansäuern vorher positiv geladen und dann von den verschiedenen negativen, wahrscheinlich kolloidalen Säure-Ionen abgeschieden.

Die Überführungsversuche, zusammengehalten mit den Ergebnissen der Präzipitation, gestatten nun auch die Frage zu beantworten, in welchem elektrischen Zustande das Eiweiß im Blute und den Gewebsflüssigkeiten verkehrt. Da Laugen dem Eiweiß eine negative, Säuren eine positive Ladung erteilen, so könnte man aus den Reaktionsverhältnissen der tierischen Flüssigkeiten auf die Ladung ihrer Proteïne schließen wollen. Über die Reaktion der Gewebssäfte oder genauer das Verhältnis ihrer H- und OH-Ionen haben uns neuere Untersuchungen Aufklärung gebracht. Nach diesen sind die Körpersäfte neutral. Die freien Wasserstoff- und Hydroxylionen sind darin im gleichen Verhältnis enthalten wie im Wasser. Dies geht sowohl aus der Prüfung mit geeigneten Indikatoren, wie Phenolphtaleïn, als auch der elektrischen Messung des Gehaltes an diesen Ionen übereinstimmend hervor. Das früher verwendete Lackmusreagens ist selbst eine zu starke Säure für die schwachen Säuren der Gewebssäfte und gibt daher alkalische Farbenänderung. Halten wir uns an die Tatsache, daß unelektrisches Eiweiß durch die positiven Schwermetalle nicht fällbar ist, während das der Gewebssäfte durch dieselben sofort ausgeflockt wird, so ergibt sich unmittelbar die Folgerung einer

negativen Ladung des nativen Eiweißes. Diese Ladung kann nur den von seinen Salzen abgespaltenen Hydroxylionen entstammen, und zwar in Übereinstimmung mit den Überführungsversuchen von den Carbonaten und Phosphaten. Versetzt man unelektrisches frisches Eiweiß mit Mononatriumcarbonat, dann hat das Eiweiß bereits eine starke negative Ladung erlangt, schon wenn eine gegen Lackmus neutrale, gegen Phenolphtaleïn saure Mischung resultiert. Es fand sich in einem solchen Versuche das Stickstoffverhältnis von Kathoden- zur Anodenflüssigkeit ungefähr gleich 3:5, während auf das Mittelgefäß die Verhältniszahl 4 entfiel.

IV.

Wir sind nun genügend ausgerüstet, um die Fällungsverhältnisse des natürlichen elektronegativen Eiweißes näher ins Auge zu fassen und, wo es zum Verständnis nötig, mit denen des ungeladenen oder künstlich geladenen zu vergleichen.

Betrachten wir vorerst die Fällung durch neutrale Alkalisalze, soweit die Ionen daran unmittelbar beteiligt sind. Die folgende Tabelle[1]) liefert einen guten Überblick dieser Verhältnisse.

	→ Zunehmende Hemmung							
		SO_4	$C_2H_3O_2$	Cl	NO_3	Br	J	CNS
Abnehmende Fällung ↑	Li	+		+	+	+		
	Na	+	+	+	+	—	—	—
	K	+	+	+	—	—	—	—
	NH_4	+	—	—	—	—	—	—

Sie enthält in vertikaler Reihe die positiven Ionen, geordnet nach ihrer abnehmenden Beförderung der Eiweißfällung, in der horizontalen die negativen, fallend nach ihrer Hemmung der Ausflockung. Die antagonistische Wirkung der Ionenarten ergibt sich aus dem Vorkommen desselben Ions im eiweißfällenden und in nicht fällenden Salzen, z. B. des Natriums im Sulfat und Bromid, und geht man noch weiter in der Natriumreihe, so überwiegen offenbar die hemmenden Eigenschaften von Jod und Rhodanionen, so daß die betreffenden Salze die Eiweißfällung durch andere verhindern. In Wirklichkeit erfolgte die Entdeckung der fällungswidrigen Salze bereits als Konsequenz der Annahme antagonistischer Ionenwirkungen. Daß gerade die positiven Metallionen die Träger des Fällungseffektes sind, läßt sich aus dem Bestehen einer negativen Ladung vom nativen Eiweiß erschließen.

Fragen wir uns nun, was geschehen wird, wenn wir etwa durch leichtes Ansäuern elektropositiv gemachtes Eiweiß mit neutralen Alkalisalzen zu fällen versuchen. Die Theorie läßt erwarten, daß dann die negativen Ionen der Salze fällen und die Metallionen hemmend wirken werden. Und in der Tat werden bei Säuerung von Eiweiß die früher fällungswidrigen Bromide, Jodide und Rhodanide zu starken Eiweißfällern und die früher fällenden zu hemmenden Salzen, mit einem Worte es verkehren sich die Vorzeichen der Tabelle, wobei aber die fällende Wirkung der negativen Ionen in der gleichen Reihenfolge wächst wie früher ihre hemmende, während für die nun hemmenden positiven Ionen sich auch die Richtung ihrer Anordnung umkehrt.

Es hat sich weiterhin die interessante Erfahrung ergeben, daß die gleiche Umkehr der Ionenwirkungen wie durch Säuren auch durch Zusatz von Salzen der Erdalkalien Ca, Ba, Sr zu natürlichem Eiweiß bewirkt wird. Man darf daraus schließen, daß auch in diesem Falle ein Umschlagen der Eiweißladung aus einer negativen in eine positive eintritt. Nach unseren Überführungsversuchen empfängt aber das ungeladene Eiweiß keinerlei elektrische Ladung durch die neutralen Erdalkalisalze, und so ist die Möglichkeit zu prüfen, ob dieselben nicht durch Umsetzung mit den Salzen der tierischen Flüssigkeiten zu einer Säuerung führen. Betrachten wir zu diesem Zwecke jene Veränderungen, welche etwa durch Calciumchlorid in einer Lösung von Natriumbicarbonat oder Dinatriumphosphat bewirkt werden. Diese Salze reagieren bekanntlich schwach alkalisch, sie vermehren in wässeriger Lösung die OH-Ionen. Dies geschieht dadurch, daß sie unter Wasseraufnahme hydrolytisch in Natronlauge und Kohlen- oder Phosphorsäure zerfallen. Da aber Natronlauge als Base stärker ist als diese schwachen Säuren, so werden mehr OH- als H-Ionen in der Lösung existieren. Denken wir uns nun die Natronlauge durch den viel schwächeren Ätzkalk ersetzt, dann wird sofort die Konzentration der freien OH-Ionen sinken. In dieser Richtung einer Säuerung wird aber die Umsetzung der zu tierischen Säften gefügten Erdalkalien mit deren Phosphaten und Carbonaten wirken müssen. Sie sehen in diesem Versuche, daß in einem sogar durch Lauge alkalisierten, natürlichen Eiweiß, welches Phenolphtaleïn stark rötet, bei Zusatz von Chlorcalcium die auftretende Säuerung durch Entfärbung angezeigt wird. In dieser Art hat sich die übereinstimmende Wirkung von Säuren und Erdalkalien auf negatives Eiweiß völlig aufklären lassen.

Daß die Erdalkalien nur auf dem Umwege der Serumsalze wirken können, zeigt schlagend ein Versuch, bei dem salzfreies Serum mit Calciumchlorid versetzt wurde. Hier kann zugefügtes Jod- oder Rhodannatrium keine Fällung erzeugen. Wird aber das Eiweiß durch etwas Säurezugabe elektropositiv, dann erzeugt Rhodan darin sofort einen grobflockigen Niederschlag.

Wir wollen damit die Anführung von jenen Beobachtungen beschließen, welche in eindringlicher Weise dartun, eine wie große Bedeutung dem elektrischen Zustande von Proteïnen für ihre Reaktionen zukommt. Da nun dieser Zustand für die Eiweißkörper der Gewebsäfte nur durch ihre nichtneutralen Salze bestimmt ist, so erkennen wir leicht, wie wichtig deren richtiges Verhältnis für den Organismus sein muß.

[1]) + = fällt Eiweiß, — = fällt nicht.

Man wird deshalb nicht fehlgehen, in den zweckmäßigen Einrichtungen des Tierkörpers gegen Säureüberladung zugleich Schutzvorrichtungen für Maß und Sinn der physiologischen Eiweißladung zu erblicken.

V.

Wir werden jedoch auch voraussetzen dürfen, daß die Verhältnisse in den Zellen mit denen der Gewebssäfte Analogien bieten werden. So hat Höber in einer trefflich angelegten Arbeit gezeigt, daß die Blutkörperchen anodische Konvektion besitzen, also normalerweise negativ geladen sind und diese Ladung unter mannigfachen Umständen festhalten. Wenn sie somit in ihrem elektrischen Vorzeichen mit der Blutflüssigkeit übereinstimmen, so können sie doch gelegentlich Schwankungen in ihrem Verhalten zeigen, beispielsweise unter dem Einflusse von Säuren. In einer ihnen isosmotischen Rohrzucker-Kochsalzmischung werden sie schon unter dem Einflusse von Kohlensäure elektropositiv, ein Vorgang, der durch Beseitigung der Kohlensäure wieder umgekehrt wird. Es scheint also, daß die Blutkörperchen auch beim Passieren des Lungenkreislaufes eine vollständig reversible elektrische Schwankung durchmachen.

Das Wesen des elektrischen Zustandes von Zellen läßt sich unschwer an den elektrischen Eigenschaften von Proteïnstoffen veranschaulichen. Jeder Erklärungsversuch derselben endet in der Frage, wieso ein etwa in verdünnter Salzsäure schwebendes Eiweißteilchen eine elektropositive Ladung annimmt, obwohl die Säure gleich viel positive Wasserstoff- und negative Chlorionen enthält. Offenbar ist dies nur möglich, wenn Eiweiß mehr positive H-Ionen als negative Cl-Ionen aufnimmt oder, wie man dies bezeichnet, für Ionen halbdurchlässig ist. Dasselbe gilt mutatis mutandis für Hydroxylionen. Eine ähnliche Fähigkeit ist auch vielen Zellen zuzusprechen, und Höber hat für die Blutkörperchen wahrscheinlich gemacht, daß sie bei Behandlung mit Kohlensäure positiv werden, weil sie für einige negative Ionen ihres Inneren durchlässig geworden sind, die sie verlassen, wodurch ein Überschuß positiver Ionen zurückbleibt.

In der Halbdurchlässigkeit für Ionen wurde zuerst von Ostwald die Ursache der elektrischen Erscheinungen an tierischen Zellen gesucht und diese Vermutung hat in neuerer Zeit einen recht hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erlangt. Oker-Blom und nach ihm Bernstein haben diese Vorstellung für die elektrischen Erscheinungen am Muskel und Nerven am meisten fortentwickelt und experimentell begründet. Denken wir uns die Grenzfläche der Muskelfibrille für positive Ionen des Inneren durchlässiger, dann muß sie außen positiv, innen negativ sein. Legen wir zwei Elektroden an der Außenseite eines unversehrten Muskels an, so werden keine Stellen von elektrischer Verschiedenheit berührt, der Muskel ist stromlos.

Sobald aber die eine Elektrode an einen künstlichen Querschnitt angesetzt wird, also an Partien des Fibrilleninhaltes, so wird der bekannte Ruhestrom im äußeren Stromkreise zu den negativen, bloßgelegten Stellen des Muskelplasmas gehen. Die Versuche Bernsteins haben gelehrt, daß dieser Strom recht genau jenen eigenartigen Gesetzen folgt, welche für die Ionenkonzentrationsketten Geltung haben. Ähnliches gilt für den Nervenstrom, und die Nerveneerregung würde, indem sie die Ionendurchlässigkeit ändert, jenes als negative Schwankung bekannte Phänomen bewirken.

Auch am elektrischen Organ von Torpedo, welches von Bernstein und Tschermak untersucht wurde, liegen verwandte Erscheinungen vor. Dasselbe besteht aus zahlreichen, gleich einer Voltaschen Säule an einander geschichteten, plattenförmigen Zellen, die immer nur auf der einen Seite die Nervenausbreitung tragen. Wird diese Seite durch Nerveneerregung für negative Ionen durchlässiger, dann kommt es zum elektrischen Schlag durch Summation der Einzelladungen der Zellen, deren Größe den Muskelstrom nicht zu übertreffen braucht. Auch die Elektrizitätserzeugung beim elektrischen Organ folgt, wie die Messungen lehrten, in den Hauptzügen den Energiegesetzen der Konzentrationsketten.

Kehren wir noch einmal zum Ruhestrom des Muskels zurück, den wir auf die Halbdurchlässigkeit der Plasmahülle für Ionen bezogen haben. Denken wir uns nun diese Plasmahaut durch eine eiweißfällende oder -lösende Wirkung in ihrer Ionendurchlässigkeit geändert, so werden wir auch parallele Schwankungen des Ruhestromes erwarten dürfen. Als Höber Froschmuskeln mit ihrem frisch angelegten Querschnitt in Salzlösungen tauchte und ihren Ruhestrom ableitete, zeigte sich, daß die Salze in ihrer Wirkung auf denselben sich in einer ähnlichen Tabelle anordneten, wie sie von uns für die Fällung von elektropositivem Eiweiß gefunden wurde. Der Eiweißfällung entspricht Umkehr, der Lösung normale Richtung des Ruhestromes.

Auch für das Verständnis der dem Histologen so wichtigen Zellreaktionen bei der Fixierung und Färbung sind die elektrischen Verhältnisse von Wichtigkeit. Trotzdem die Fixierung alle Zellteile der gleichen Einwirkung aussetzt, sei es bei der Behandlung von indifferenten Mitteln, wie Alkohol, oder positivierenden Lösungen von Säuren oder Schwermetallen, zeigen die einzelnen Zellbestandteile verschiedene Reaktionen mit sauren oder basischen Farbstoffen. Da heute vor allem durch die Untersuchungen von Biltz die Übereinstimmung des Färbungsprozesses mit den Kolloidreaktionen festgestellt erscheint, so ist anzunehmen, daß verschiedene Zellbestandteile unter den gleichen Einwirkungen verschiedene elektrische Zustände aufweisen können. Wir wollen diese Frage hier nicht weiterführen, sondern nur eine Beobachtung anschließen, die mit den unseren in engerem Zusammenhange steht. Herr E. Mayr (Graz) hat unter Bethes Leitung den Einfluß von Salzen auf die Fixierbarkeit und Fällbarkeit des nervösen Gewebes studiert. Dabei ergab sich für die Einwirkung von Salzionen