

# Ueber das Jodospongin, die jodhaltige eiweissartige Substanz aus dem Badeschwamm.

Von  
**Erich Harnack.**

(Aus dem pharmakolog. Institut zu Halle a. S.)  
(Der Redaction zugegangen am 14. Januar 1895.)

Die Entdeckung des Thyrojodins durch Baumann,<sup>1)</sup> der bald die Darstellung der Jodgorgosäure (aus Gorgonia Cavolini) durch Drechsel<sup>2)</sup> folgte, hat das allgemeine Interesse auf das Vorkommen von Jod in Organen und Organismen gelenkt. Es ist ein tragisches Geschick, dass die beiden um die physiologische Chemie so hochverdienten Forscher bereits nicht mehr unter den Lebenden weilen!

Angeregt durch jene Entdeckungen, habe ich mein Interesse dem Badeschwamm<sup>3)</sup> zugewendet: einmal weil das Material leicht in grossen Mengen zu beschaffen ist, sodann weil gerade dieser einfache Organismus verhältnissmässig jodreich ist, und endlich, weil mit der arzneilichen Verwendung des gerösteten Badeschwammes eine «Organotherapie» bereits seit einem halben Jahrtausend geübt wurde. Der Gedanke lag nahe, die kostspielige, schwer zu beschaffende Schilddrüse resp. das Thyrojodin für therapeutische Zwecke durch den jodhaltigen Körper aus dem Schwamme zu ersetzen.

Meine Bemühungen führten nach einigen vergeblichen Vor-

1) Baumann, diese Zeitschr., Bd. 21 u. 22. — München, med. Wochenschr. 1896, Nr. 14 u. 17.

2) Drechsel, Zeitschr. für Biologie, Bd. 33, S. 90 ff.

3) Vgl. Harnack, Ueber jodhaltige Organismen und deren arzneiliche Anwendung. — München, med. Wochenschr. 1896, Nr. 9.

versuchen zur Gewinnung eines wohl charakterisirten Körpers, der, obgleich von eiweissartigen Eigenschaften, nicht viel weniger Jod enthält, als das Thyrojodin, welches nach Baumann kein Eiweisskörper ist, sondern nur an Eiweiss gebunden sich in der Schilddrüse findet.

Als ich meine etwa zweijährigen Arbeiten zum vorläufigen Abschluss für diese Publication bringen wollte, erfuhr ich durch die Güte der Elberfelder Farbenfabriken (vorm. Fr. Bayer u. Co.), dass auch Baumann sich mit der Untersuchung des jodhaltigen Körpers aus dem Schwamme beschäftigt, aber ausser einigen spärlichen Andeutungen nichts Näheres darüber publicirt hat. Zugleich aber ersah ich aus den mir von der Fabrik gewordenen Privatmittheilungen, dass ich, ohne von Baumann's Methode und Resultaten das Geringste zu ahnen, im Wesentlichen (d. h. natürlich nur in Betreff des Schwammes!) zur gleichen Methode und den gleichen Ergebnissen, wie er, gelangt war. Baumann wurde, mit diesen Untersuchungen theilweise noch beschäftigt, durch einen jähen Tod der Wissenschaft leider entrissen. Was ich im Folgenden mittheile, sind also ausschliesslich meine eigenen Untersuchungen, zu denen ich indess, um dies nochmals zu betonen, durch die Entdeckung des Thyrojodins angeregt worden bin. Es sei ausserdem noch bemerkt, dass die obengenannte Firma auf Grund der wissenschaftlich noch nicht publicirten Untersuchungen Baumann's für das Verfahren der Darstellung des Jodkörpers aus dem Schwamm etc. Patent angemeldet hat.

Für das wissenschaftliche Ergebniss ist aber der Umstand in hohem Grade erfreulich, dass Baumann und ich völlig unabhängig voneinander, bis auf geringfügige Differenzen, zu der gleichen Methode und den gleichen Resultaten gelangt sind, weil dieser Umstand für die Einheitlichkeit und die constante Zusammensetzung des gewonnenen Körpers ein unanfechtbares Zeugniß ablegt.

Der Jodgehalt in der organischen Rohsubstanz des Badeschwammes ist, namentlich in älteren grösseren



Exemplaren, kein unerheblicher: Proust<sup>1)</sup> fand (i. Jahre 1837) 1,8 % Jod (wahrscheinlich wohl inclus. Brom) in der Rohsubstanz des Schwammes, Crookewitt<sup>2)</sup> 1,91 %, ich selbst in mittleren Schwämmen bei vorläufigen Bestimmungen 1,1 bis 1,2 %. Die letzteren Zahlen waren indess, wie sich mir bald ergab, noch zu gering: einmal muss die Substanz des Schwammes sehr sorgfältig von beigemengten anorganischen Concrementen befreit werden, da man sonst für die Berechnung der Procentzahl ein zu hohes Substanzgewicht ansetzen würde. Schwämme, die nach wiederholtem Klopfen noch 20 gr. wogen, wogen nach sorgfältigem Zerschneiden und Auswaschen nur noch 1½ gr.! Es empfiehlt sich, nach dem Zerschneiden in ganz winzige Partikel mit verdünnter HCl auszuziehen, letztere wieder völlig herauszuwaschen und dann zu trocknen. Sodann aber ergab sich, dass man, um genaue Werthe für das Jod zu erhalten, die Substanz nicht einfach mit Soda etc. verbrennen darf, weil man dabei Verluste an Jod erleidet, dessen Bindung in der organischen Substanz eine zu feste ist. Man muss daher die Bestimmungen nach Carius ausführen, den gewonnenen Niederschlag zur Trennung des Jodes von etwa vorhandenem Chlor und Brom noch einmal aufschliessen und das Jod schliesslich als PdJ<sub>2</sub> wägen. Auf diese Weise fand ich einen Jodgehalt von 1,5 bis 1,6 %. Dagegen erhielt ich aus ganz kleinen Schwämmen nur etwa die Hälfte dieser Menge; es scheint demnach der Jodgehalt mit dem Alter zu steigen, was begreiflich ist, wenn man erwägt, in wie ungeheurer Verdünnung das Jod dem im Meerwasser lebenden Organismus zugeführt wird.

Dabei konnte ich aber zugleich feststellen, dass das Jod unmittelbar von der organischen Substanz des Schwammes aufgenommen werden muss: denn die in den Höhlungen des Schwammes sitzenden anorganischen Concremente, welche bis

1) Proust, citirt nach Pereira, Handbuch der Heilmittellehre, bearb. von Buchheim, Leipzig 1848, I, S. 824.

2) Crookewitt, citirt nach Schlossberger, Thierchemie I, S. 259, 1856. — In der Trockensubstanz von tropischen Hornschwämmen sind nach neueren Untersuchungen von Hundeshagen sogar 8—14 % Jod enthalten! (cfr. Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 175)

zu Schwammsteinen von beträchtlicher Grösse anwachsen, fand ich völlig frei von Jod und Brom. Diese Steine bestehen zum grössten Theile aus den Carbonaten des Calciums und Magnesiums, sie enthalten ferner nach meinen Analysen 1,53 % Eisen, 1,34 % Thonerde, auch Kieselsäure und kleine Mengen von Mangan,<sup>1)</sup> dagegen keine Spur von Jod oder Brom. Der Eisenreichtum dieser Concremente ist von Interesse, da der Eisengehalt des Meerwassers minimal ist, also auch hier eine Aufspeicherung aus ungeheurer Verdünnung stattfindet. Die organische Substanz des Schwammes scheint so gut wie eisenfrei zu sein: sie hinterliess, in der obigen Weise gereinigt, überhaupt nur noch 0,35 % Asche, die zwar leicht gelblich gefärbt war, in der sich aber Eisen nur in unwägbaren Spuren nachweisen liess. Das Jod wird also von der organischen Substanz des Schwammes, das Eisen von den in ihm befindlichen anorganischen Concrementen aufgenommen.

Was nun zuvörderst die Methode zur Isolirung des jodhaltigen organischen Körpers aus dem Schwamm anlangt, so führten Extractionsversuche nicht zum Ziel: es stellte sich bald heraus, dass es sich bei der Isolirung im Grunde um eine Abspaltung relativ jodreicher Atomgruppen aus der organischen Grundsubstanz des Schwammes handelt, und es müsste daher eine Aufschliessung der Substanz auf nassem Wege vorgenommen werden. Die Zersetzung der Schwämme durch Wasser in einem Autoclaven bei 2 bis 3 Atm. Druck führte zur völligen Zerstörung der organischen Jodverbindung. Ich beschloss darauf, auf die Wärme ganz zu verzichten und die Zersetzung nur in der Kälte vorzunehmen. Ein besseres Resultat ergab schon die Behandlung der Schwämme mit kalter 15%iger

<sup>1)</sup> Das Mangan habe ich nicht quantitativ bestimmt, sondern nur qualitativ nachgewiesen: der zerriebene Stein wurde mit Soda und Salpeter stark im Gebläse geglüht und die Masse mit Wasser extrahirt. diese Lösung gab, mit Bleihyperoxyd und starker Salpetersäure anhaltend gekocht, eine durch Bildung von Uebermangansäure bedingte sehr deutliche Violettfärbung.



Kalilauge: nach achttägiger Einwirkung wurde die vom ungelösten Rückstand getrennte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, wobei ein flockiger Körper fiel, der sich als jodhaltig erwies. Indess war die Ausbeute gering und das Abfiltriren der alkalischen Lösung höchst langwierig.

Am besten führte die Behandlung der Schwämme mit Mineralsäuren zum Ziele, während Essigsäure, selbst als Eisessig, nicht anwendbar ist. Nach achttägigem Stehen mit kalter, 38° oiger Schwefelsäure (vom spec. Gew. 1.20) war das Gefüge der Schwämme fast vollständig gelöst, wobei sich eine fein vertheilte ungelöste Masse von pulveriger Beschaffenheit abgeschieden hatte. Dieser letztere, von der Flüssigkeit abfiltrirte Theil wurde nun in verdünnter Natronlauge gelöst und diese Lösung wieder in verdünnte Schwefelsäure filtrirt: es schied sich nun ein feinflockiger Niederschlag ab, der, nochmals in Lauge gelöst und mit Säure gefällt, einen reichlichen Jodgehalt ergab.

In einigen Fällen wurde (aus einem unten näher anzugebenden Grunde) von vornherein statt der 38° oigen Schwefelsäure rohe Salzsäure zur Aufschliessung benutzt: die Zersetzung erfolgte nicht minder schnell, doch war die Ausbeute geringer.

Die ganze Methode wird vielleicht, sobald es sich um eine möglichst grosse Ausbeute handeln sollte, noch einer Verbesserung fähig sein, da nach der Zerstörung der Schwämme durch die Säure die saure Lösung noch ziemlich viel organische Jodverbindung enthält, die demnach in der Säure nicht in dem wünschenswerthen Grade unlöslich ist.

Da der in der angegebenen Weise isolirte Körper nicht bloss saure, sondern ausgesprochen eiweissartige Eigenschaften zeigte, so konnte seine weitere Reinigung in folgender Weise geschehen: die Substanz wurde in Ammoniak gelöst, aus der Lösung durch Eintragen von Ammonsulfat bis zur Sättigung ausgesalzen und dann auf dem Dialysator vom Salze vollständig befreit, d. h. solange dialysirt, bis das Wasser auf  $\text{BaCl}_2$  nicht mehr durch Trübung reagierte.

Der Körper sieht, frisch gefällt, ziemlich hell aus, dunkelt aber beim Trocknen, selbst bei Luftabschluss, sehr rasch nach

und erscheint bald wie ein braunschwarzes, melaninähnliches Pigment: er zeigt einerseits eiweissartige Eigenschaften, verbrennt an der Luft mit dem bekannten Geruch, gibt beim Kochen mit Alkalien einen leimigen und zugleich schwach ammoniakalischen Geruch, ist unlöslich in Wasser, nicht völlig unlöslich in Alkohol, löst sich leicht in Alkalien, ist aus dieser Lösung durch Neutralisiren fällbar (wenn auch nicht ganz ohne Verluste) und durch Sättigen der alkalischen (resp. ammoniakalischen) Lösung mit Ammonsulfat aussalzbar. Von beigemischten Salzen lässt sich der Körper durch Dialyse befreien. Von den Eiweissreactionen fiel die Millon'sche Probe unsicher, die Schwärzung beim Kochen mit alkalischer Bleioxydlösung positiv aus, dagegen negativ die Biuretprobe, die Zuckerreaction nach Molisch (mit  $\alpha$ -Naphthol) und die Adamkiewicz'sche Reaction. Die Substanz ergab einen mittleren Jodgehalt von 8,2%. Das Jod befindet sich in sehr fester Bindung: durch Kochen und selbst durch Schmelzen mit Alkalien erhält man keine anorganische Jodverbindung, dagegen wird durch mehrstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure das Jod, wenn auch nur sehr allmählich, in Form von  $HJ$  abgespalten, was nach Baumann beim Thyrojodin nicht der Fall sein soll. Am raschesten lässt sich das Jod sichtbar machen, wenn man die Substanz mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt und das Gläschen mit feuchtem Kleisterpapier bedeckt, in dessen Mitte man einen Tropfen rauchender Salpetersäure gebracht hat. Der Fleck färbt sich sofort schwarzblau: das Jod wird dabei als  $HJ$  frei, die Dämpfe sind kaum sichtbar gefärbt.

Die analytische Untersuchung des Körpers, den ich als Jodospongin<sup>1)</sup> bezeichnen will, ergab folgendes Resultat:

I. Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung.

1.	0,2340 Substanz gaben	0,3881 $CO_2$	0,1058 C	= 45,20 % C.
		0,1263 $H_2O$	= 0,01403 H	= 5,99 % H.
2.	0,3614 Substanz gaben	0,5938 $CO_2$	0,1619 C	= 44,81 % C.
		0,1919 $H_2O$	= 0,02132 H	= 5,90 % H.

<sup>1)</sup> Die sehr naheliegende Bezeichnung ist bereits von Hundes-  
hagen (cf. oben) vorgeschlagen worden.



## II. Stickstoffbestimmung (nach Kjeldahl).

1. 1.2651 Substanz gaben 0.12176 N = 9,63 % N.
2. 0.3309 Substanz gaben 0,03178 N = 9,60 % N.

## III. Schwefelbestimmung (nach Hammarsten).

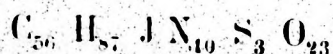
1. 0.1155 Substanz gaben 0,0530 BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 6,30 % S.
2. 0.1235 Substanz gaben 0,0564 BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 6,28 % S.

IV. Jodbestimmung (nach Carius<sup>1)</sup>).

1. 0.2914 Substanz gaben 0,0448 Ag J, entsprechend 8,31 % J.
2. 0.2417 Substanz gaben 0,0362 Ag J, entsprechend 8,09 % J.

Die Substanz enthielt 0,5 % eigentliche Aschebestandtheile, die Zahlen sind auf aschefreie Substanz berechnet.

Die gefundenen Werthe passen etwa zu der Bruttoformel



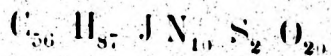
Auf ein Atom Jod pro Molekül würde das Molekulargewicht der Verbindung = 1490 betragen:

	% berechnet:	gefunden im Mittel:
für C . . . . .	45.10	45.01
H . . . . .	5.84	5.95
N . . . . .	9.40	9.62
S . . . . .	6.44	6.29
J . . . . .	8.52	8.20
O . . . . .	24.70	[24.93]
	100.00	100.00

Bei Betrachtung der gefundenen Werthe fällt vor Allem der relativ niedrige Stickstoffgehalt und der überaus hohe Schwefelgehalt in die Augen, zumal das Jodospongins sich aus der sehr schwefelarmen Substanz des Schwammes (Fibroin oder Spongins) abgespalten hat. Es liegt natürlich der Einwand sehr nahe, dass der Schwefelreichtum des Jodospongins eine Folge der langdauernden Einwirkung der Schwefelsäure auf die

1) Jodbestimmungen durch Verbrennen der Substanz mit Soda und Salpeter ergaben selbst bei grosser Vorsicht stets zu niedere Werthe, im besten Falle bis gegen 7 %. Nur die nach Carius im zugeschmolzenen Rohre ausgeführten Bestimmungen ergaben die obigen Zahlen. — Bei Ausführung der Analysen haben meine Assistenten Dr. Freyer, Dr. Vahlen und Dr. Starke mich freundlichst unterstützt.

Schwämme sei, dass sich also eine Art von Acidalbumin gebildet habe oder Sulfosäure-Gruppen in das Molekül eingetreten seien. Um dies zu entscheiden, stellte ich ein Präparat her, wobei unter Vermeidung der Schwefelsäure die Schwämme von vornherein mit roher Salzsäure behandelt wurden, im Uebrigen aber das gleiche Verfahren zur Anwendung kam. Das leider in geringer Ausbeute gewonnene Präparat enthielt allerdings erheblich weniger Schwefel, aber doch noch ca. 4,7% S. Es ist das ziemlich genau  $\frac{2}{3}$  der obigen Menge und man darf daher annehmen, dass von den in der obigen Formel enthaltenen 3 Atomen S das eine durch die Behandlung mit Schwefelsäure eingeführt worden ist: es ist daher wohl ohne Zweifel eine  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe in Abzug zu bringen, so dass dann das Jodospongin etwa der Zusammensetzung



entsprechen würde. Immerhin kommt also dem Jodospongin an sich ein auffallend hoher Schwefelgehalt zu und der Körper ähnelt in dieser Hinsicht, wie auch im Aussehen, den schwefelreichsten Melaninen,<sup>1)</sup> wie sie von Berdez und Nencki,<sup>2)</sup> sowie von Mörner<sup>3)</sup> analysirt worden sind und in denen über 8% und selbst über 11% Schwefel gefunden wurden. Der Stickstoffgehalt<sup>4)</sup> des Jodospongins ist für ein

<sup>1)</sup> Vgl. die Ausführungen von Schmiedeberg (Archiv f. exp. Path. u. Pharm., Bd. 39, S. 84) über die Entstehung der schwefelreichen Melanine aus dem viel schwefelärmeren ursprünglichen Materiale.

<sup>2)</sup> Berdez und Nencki, Archiv f. exp. Path. u. Pharm., Bd. 20, S. 348.

<sup>3)</sup> Mörner, diese Zeitschrift, Bd. 11, S. 115.

<sup>4)</sup> Es sei hier erwähnt, dass nach den mir gewordenen privaten Mittheilungen Baumann das von ihm hergestellte Jodospongin auch bereits analysirt und in Bezug auf C, H und J fast genau die gleichen Zahlen wie ich erhalten hat: Schwefelbestimmungen scheint er noch nicht ausgeführt zu haben, für den N hat er etwas höhere Werthe bekommen. Indess muss die Substanz, je reiner sie wird, um so N-ärmer werden, weil die ursprüngliche Schwammsubstanz viel N-reicher ist, beigemengte Verunreinigungen daher erheblich reicher an N sein müssen. Es erscheint daher a priori der niedrigere Werth als der wahrscheinlichere.



eiweissartiges Derivat ein auffallend niedriger (was übrigens bei den Sarkomelaninen auch der Fall ist), der Sauerstoffgehalt dagegen, entsprechend dem sauren Charakter der Verbindung, ein bedeutender. Von der Möglichkeit, salzartige Verbindungen des Jodospongins mit Baryum etc. herzustellen, habe ich mich überzeugen können.

Alle diese Zahlenwerthe gewinnen indess erst ein Interesse, wenn man die Zusammensetzung des Jodospongins mit der der ursprünglichen Substanz des Schwammes vergleicht, und am interessantesten ist darin das Verhältniss der Jod- und Schwefelmengen. Da ich von der Schwammsubstanz nur ältere Analysen aufzufinden vermochte, habe ich selber solche ausgeführt, namentlich möglichst genaue Schwefelbestimmungen.

Nach Analysen von Crookewitt und von Posselt<sup>1)</sup> soll das Fibroin (oder Spongine) bestehen aus:

48—49% C.
6.3% H
15.9—16.4% N
0.49% S
1.8% J (+ Br).

Das Material für die folgenden Analysen gewann ich, indem die gereinigten Schwämme in kleinste Partikelchen zerschnitten, dann mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, gewaschen und getrocknet wurden. Die Substanz, deren Kohle sehr langsam verbrennt, hinterliess doch nur 0,35% einer gelblichen Asche.

### Analysen der ursprünglichen Schwamm-Substanz.

#### I. Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung.

1.	0,2306 Substanz gaben	0,4404 CO <sub>2</sub>	0,1120 C	= 48,57% C.
		0,1304 H <sub>2</sub> O	0,0145 H	= 6,29% H.
2.	0,2121	0,3768 CO <sub>2</sub>	0,1028 C	= 48,45% C.
		0,1199 H <sub>2</sub> O	0,01333 H	= 6,29% H.
3.	0,2236	0,1268 H <sub>2</sub> O	0,0141 H	= 6,31% H.

<sup>1)</sup> Citirt nach Schlossberger, *Thierchemie* I, S. 259. 1856.

II. Stickstoffbestimmung (nach Kjeldahl).

- |    |                       |           |                        |
|----|-----------------------|-----------|------------------------|
| 1. | 0.4667 Substanz gaben | 0.0700 N, | entsprechend 15.00 % N |
| 2. | 0.5870                | 0.0855 N, | 14.79 % N.             |

III. Schwefelbestimmung (nach Carius).

- |    |                       |                            |                       |
|----|-----------------------|----------------------------|-----------------------|
| 1. | 0.4290 Substanz gaben | 0.0241 BaSO <sub>4</sub> , | entsprechend 0.77 % S |
| 2. | 0.7084                | 0.0357 BaSO <sub>4</sub> , | 0.69 % S.             |

An Jod wurden, wie oben bereits bemerkt, bei Bestimmungen nach Carius 1,5—1,6 % gefunden. Demnach enthält die organische Substanz des Schwammes im Mittel:

48.51 % C.  
 6.30 % H  
 14.79 % N  
 0.73 % S  
 1.5 % J  
 [ca. 28 % O].

Das nach der Formel C<sub>56</sub>H<sub>87</sub>JN<sub>10</sub>S<sub>2</sub>O<sub>20</sub> zusammengesetzte Jodospongins<sup>1)</sup> (bei dessen Isolirung keine Schwefelsäure angewendet worden) würde enthalten:

47.66 % C.  
 6.17 % H  
 9.93 % N  
 4.54 % S  
 9.01 % J  
 [22.69 % O].

Das aus der ursprünglichen Substanz abgespaltene Molekül des Jodospongins ist also viel ärmer an N, viel reicher an J und S als jene; weiter aber: das Verhältniss der procentischen S- zu der J-Zahl ist in der ursprünglichen Substanz annähernd wie 1:2 (oder 2 Atome S auf 1 Atom J), in dem Jodospongins ebenfalls wie 1:2, oder mit anderen Worten: Das Jod wird nur von den schwefelhaltigen Atomgruppen der organischen Substanz des Schwammes aufgenommen. Diese schwefel- und jodhaltigen Atomgruppen, welche

1) Ich habe dieses durch Behandeln der Schwämme mit HCl erhaltene Jodospongins wegen Mangels an Material noch nicht analysiren können, sondern bisher nur den S bestimmt; vielleicht ist es etwas N-reicher als das andere, da die Sulfosäuregruppe an Stelle einer N-haltigen Atomgruppe eingetreten sein könnte.



bei der Behandlung des Schwammes mit Mineralsäuren in Form des Jodospongins abgespalten werden, bilden dem Gewicht nach etwa  $\frac{1}{6}$  (1,5:9,0) des gesammten ursprünglichen Moleküls. Das letztere muss daher, wenn es nur 1 Atom Jod und demnach 2 Atome Schwefel enthält, ein Molekulargewicht von über 8000 besitzen: bei der Abspaltung des Jodospongins aus dem Spongim müssen demnach stickstoffreiche, schwefelfreie Atomgruppen übrig bleiben.

Die ursprüngliche Substanz des Schwammes ist also bereits, wie Hundeshagen richtig vermuthet hat, ein jodhaltiges Albumoid, welches augenscheinlich die Neigung hat, sich mit dem Alter oder unter günstigen Bedingungen höher zu jodiren. Ein ähnliches jodhaltiges Albumoid von sehr bedeutendem Jodgehalt (7,8%) ist nach Drechsel die Substanz des Achsen skeletts der Weichkoralle *Gorgonia Cavolini* (Gorgonin), aus welcher Drechsel durch Kochen mit Barytwasser die einfache Jodgorgosäure (Amidojodbuttersäure,  $C_4H_5NJO_2$ ) als Spaltungsprodukt gewann. Von besonderem Interesse ist auch ein Vergleich meines Jodospongins mit dem neuerdings von Hofmeister<sup>1)</sup> hergestellten und analysirten reinen Jodalbamin (aus krystallisirtem Eiereiweiss): das letztere besitzt mit dem Jodospongim den gleichen Jodgehalt (fast 9%), aber nur 1,2% Schwefel, das Molekül ist fast 4 Mal so gross, wie das des Jodospongins, und Hofmeister berechnet 4 Atome Jod auf 2 Atome Schwefel. Vergleicht man die Hofmeister'sche Formel für das Jodalbamin:



mit der vervierfachen Formel des Jodospongins:



so fällt bei sonstiger auffallender Uebereinstimmung der geringere N-gehalt und der enorme Unterschied im Schwefelgehalt in die Augen. Es wird von hohem Interesse sein, festzustellen, ob es gelingen wird, bei tiefgreifender Spaltung des Jodalbumins mit Säuren zunächst einen dem Jodospongim ähnlichen ein-

1) Hofmeister, diese Zeitschrift, Bd. 24, S. 159. Das Eiweiss bleibt bei der Jodirung nicht unverändert, behält aber doch nahezu die Grösse seines Moleküls.

einfachen jodhaltigen Eiweisskörper zu erhalten. Hofmeister deutet bereits an, dass er bei solchen Versuchen eine in Säuren unlösliche, in Alkalien und auch etwas in Alkohol lösliche Substanz erhalten habe, welche sehr jodreich ist und an das Jodothyrin erinnert.

Das so schwefelreiche Jodospongine, welches aus einem so schwefelarmen Körper, wie es das Spongine ist, durch Spaltung entstanden ist, kann im Vergleich zu letzterem nur ein verhältnissmässig kleines, einfaches Molekül sein, wofür auch seine übrigen Eigenschaften sprechen. Trotzdem besitzt es noch verschiedene typische Eigenschaften der eiweissähnlichen Substanzen, namentlich den charakteristischen Geruch beim Verbrennen. Das Studium dieser durch Spaltung der ursprünglichen Körper erhaltenen einfachen eiweissartigen Substanzen wird jedenfalls einen für die weitere Erforschung der Albuminate sehr werthvollen Weg bilden; denn hier ist die Zersetzung eben noch nicht bis zur Entstehung ganz einfacher Moleküle vorgeschritten.

Die Thatsache, dass das Jodospongine 6 Mal soviel Schwefel und Jod enthält, wie das Spongine, ist ein sicherer Beweis dafür, dass letzteres mindestens ein 6 Mal so grosses Molekül haben muss als ersteres. Man darf überhaupt wohl im Allgemeinen den Satz aufstellen, dass die Moleküle eiweissartiger Substanzen um so grösser sind, je geringer ihr Procentgehalt an Schwefel ist. Betrachtet man etwa die folgende Reihe:

Hämoglobin	mit etwa	0.4% S
Spongine		0.7% S
Myosin		1.2% S
Globuline		1.3% S
Albumin		2.0% S
Thier. Pigmente		3.6% S
Jodospongine		4.7% S
Sarkomelanine	bis über	11.0% S

so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die Grösse der Moleküle in der Reihe abnimmt.

Die Aufgabe weiterer Untersuchungen wird es nun sein, unter Verarbeitung genügender Materialmengen festzustellen, ob sich aus dem Jodospongine einfache jodirte organische Ver-



bindungen, etwa nach Art der Jodgorgosäure, als Spaltungsprodukte gewinnen lassen, wobei das Augenmerk namentlich auf Säuren und auf phenolartige Körper gerichtet werden muss.

Allgemein biologisch betrachtet ist es aber von hohem Interesse, dass der einfache Organismus des Schwammes dieselbe Befähigung besitzt, wie einzelne Organe der höheren Organismen, nämlich die Fähigkeit, das ihnen als Ion zugeführte Jod unmittelbar in organische Bindung überzuführen. Für die Beurtheilung der arzneilichen Wirkungen des Jodkaliums etc. ist diese Frage ebenfalls von der grössten Bedeutung.

Ueber die arzneiliche Brauchbarkeit des Jodospongins lässt sich noch nichts Abschliessendes angeben: dass die Substanz gegen Kropf nicht unwirksam sein kann, beweist schon der Umstand, dass die praktische Heilkunde sich während eines halben Jahrtausends des Jodospongins (in Form der Spongia tasta) thatsächlich bedient hat. Versuche, die ich an Hunden nach operativer Exstirpation der Schilddrüse anstellte, zeigten, dass das Jodospongin einen unverkennbaren Einfluss auf die sehr heftigen strumipriven Symptome ausübte. Die Substanz scheint nicht besonders giftig zu sein, wie es das Jodothyrin doch jedenfalls ist: ob sie die Schilddrüsentherapie zu ersetzen im Stande sein wird, müssen weitere Erfahrungen lehren, die nur an geeignetem menschlichen Krankenmateriale gesammelt werden können.

Halle, im Januar 1898.

### Nachwort.

Beim Ansetzen der Schwämme mit Schwefelsäure ist darauf zu achten, dass die Gefässe nicht zu kalt stehen, weil sonst die Einwirkung der Säure ungenügend ist. Es empfiehlt sich daher, die Gefässe an einem mässig gewärmten Orte stehen zu lassen; auch sind die Schwämme vorher möglichst zu reinigen.