

# Ueber die Bedeutung der Jodsäurebildung bei der Jodirung des krystallisirten Eialbumins.

Von

Dr. med. C. H. L. Schmidt.

(Der Redaction zugegangen am 29. September 1901.)

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> beschäftigte ich mich mit Untersuchungen betr. die Abspaltung von Jod aus Jodoform durch eiweiss haltige Flüssigkeiten (Blut, Eiter, Hühnereiweiss) und kam zu dem Resultat, dass die Basicität dieser Lösungen die Ursache für die angegebene Zersetzung des Jodoforms sei. Das frei werdende Jod bildet mit dem «diffusiblen» Alkali Jodalkali und jodsaures Alkali, bis diese «native» Alkalescenz völlig erschöpft ist; bei weiterer Jodabspaltung wird das Eiweissmolekül hydroxyliert; es wird Wasserstoff aus letzterem frei, der mit dem in statu nascendi befindlichen Jod Jodwasserstoffsäure bildet. Wurde nun zu künstlichen Eiweisslösungen Albumin aus Eiweiss von G. Grüber) von verschiedener Concentration Jodlösung bis zur Sättigung hinzugefügt, so liess sich feststellen, dass die Intensität der Jodsäurereaction wechselte, und zwar proportional dem Gehalt an Albumin, in folgender Weise: Die jodirte Lösung wurde unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure gekocht, abgekühlt, filtrirt; das Filtrat mit Stärke und verdünnter Schwefelsäure versetzt: deutliche Blaufärbung, die um so intensiver war, je höher der Eiweissgehalt der Untersuchungsflüssigkeit. Diese Reactionen waren, wenn auch deutlich von einander verschieden, durchweg nur schwach, was darin seinen Grund haben konnte, dass durch Einwirkung der Jodwasserstoffsäure (wenn auch in äusserst geringer Concen-

<sup>1)</sup> Archives internationales. Bd. IX, I u. II.

tration) auf das Gemenge von Jodid und Jodat Spuren von Jod frei wurden, die der Identificirung als Jodsäure entgingen: dieselben Reactionen wurden jedoch bedeutend stärker, sobald ich die obigen Eiweisslösungen mit krystallinischem Jod (1,2 g) kochte, bis das coagulirte Albumin dunkelbraun gefärbt, sämtliches Jod aufgelöst und ein grosser Theil des letzteren in Dampf- form entwichen war: nach den Arbeiten von Hofmeister<sup>1)</sup> und Kurajeff<sup>2)</sup> konnte hiermit die Grenze der Aufnahmefähigkeit des Eiweisses für Jod noch nicht erreicht sein. Die Filtrate wurden weiter gekocht, bis sie völlig jodfrei waren, dann die Jodsäurereactionen angestellt. Diese fielen, wie erwähnt, bedeutend stärker aus als unter den erstgenannten Versuchs- bedingungen. Ob nun diese erhöhte Jodatbildung der Differenz zwischen der Säurecapacität (Gesammtsäurebindungsvermögen) und der nativen Alkaleszenz entspricht, also der intramole- kularen basischen Energie, bezw. ob unter den angegebenen energischeren Bedingungen eine direkte Abspaltung von basischen Gruppen aus dem Eiweissmolekül stattfindet, darüber suchte ich durch die folgenden Erwägungen und Versuche Aufklärung zu gewinnen. Solcher Ideengang gewann um so mehr an Interesse, als Prof. Hofmeister mir auf eine Anfrage hin brieflich mittheilte, dass Untersuchungen über die Stickstoff- vertheilung im jodirten Albumin von ihm bis dahin noch nicht gemacht seien und als weder in den oben genannten Arbeiten 1 und 2 noch sonstwo in der einschlägigen Litteratur, soweit sie mir zu Gebote stand, auf Beziehungen zwischen Amidstick- stoff des Eiweissmoleküls und Jodwirkung hingewiesen war.

Ich ging aus vom krystallisirten Eieralbumin, das in fol- gender Weise nach Hofmeister<sup>4)</sup> 5) dargestellt wurde: Das Eierklar von 30 Hühnereiern wurde zu Schaum geschlagen, 24 Stunden stehen gelassen, filtrirt, behufs Ausscheidung des Globalins mit dem gleichen Volumen gesättigter Ammonsulfat-

1) Hofmeister, Diese Zeitschr., Bd. XXIV, 1 u. 2.

2) Kurajeff *ibid.* Bd. XXVI, 5 u. 6.

3) Erb, Zeitschr. f. Biologie, Bd. XXIII, 3.

4) Diese Zeitschr., Bd. XIV.

5) Krieger, Dissertation 1899.

lösung versetzt, nochmals filtrirt, dann in Petri'schen Schalen bei Zimmertemperatur der Verdunstung überlassen: nach 2 Mal 24 Stunden starke Ausscheidung von Globuliten, die abfiltrirt, ausgepresst, in einer halbgesättigten Ammonsulfatlösung gelöst und zu abermaligem Verdunsten, wie oben, in Schalen ausgegossen wurden. Der nach 2 Mal 24 Stunden erhaltene Krystallbrei (Sphärolithe, Globuliten, Uebergangsstadien) wurde filtrirt, in Wasser gelöst und diese Lösung der Dialyse unterworfen. Nachdem das anhaftende Ammonsulfat möglichst entfernt, wurde das Eiweiss durch Alkohol und Erhitzen gefällt, filtrirt, mit Wasser, Alkohol, Aether gewaschen und bei 100° C. getrocknet. Dass äusserst geringe Meagen von Sulfat dem Präparat noch anhafteten, zeigte folgender Versuch: 1 g des fein pulverisirten Eiweisses wurde mit 50 ccm. Aq. destill. gekocht (wenige Minuten), filtrirt: das Filtrat zeigte auf  $\text{BaCl}_2$  minimale, ganz langsam innerhalb einer Stunde eintretende Trübung: nach abermaligem Aufkochen der obigen Menge blieb jedoch das nunmehrige Filtrat auf  $\text{BaCl}_2$  völlig klar, gab ferner keine Eiweissreactionen (Ferrocyankali und Essigsäure, Tannin, Ammonsulfat negativ). Ich bemerke ausdrücklich, dass ich jedes Mal, bevor das vorliegende Eiweisspräparat zum ersten Mal der Jodeinwirkung unterworfen wurde, in der angegebenen Weise dasselbe von Sulfat zu befreien bemüht war. Ueber die Beschaffenheit des verwendeten resublimirten Jods ist Folgendes erwähnenswerth: Werden 50 mg Jod mit destillirtem Wasser (50 ccm.) gekocht, bis die Flüssigkeit ganz jodfrei ist, das verdampfte Wasser durch Auffüllen auf 50 ccm. wieder ersetzt, an einer hiervon entnommenen Probe von 10 ccm. die Jodsäurereaction angestellt (Zusatz von einigen Tropfen frisch gekochter Stärkelösung und verdünnter Schwefelsäure), so tritt deutliche Blaufärbung ein: auf Zusatz von Stärke und salpetriger Säure (einige Tropfen 5%iger Natriumnitritlösung mit verdünnter Schwefelsäure) zu einer neuen Probe von 10 ccm. zeigt sich weniger intensive Reaction (Auftreten eines matt-blauen Farbentons). Wenn ich aber im gleichen Gefäss 100 mg Jod mit 50 ccm. Wasser bis zur Jodfreiheit kochte (die Kochdauer war die gleiche), dann ebenso weiter behandelte, wie

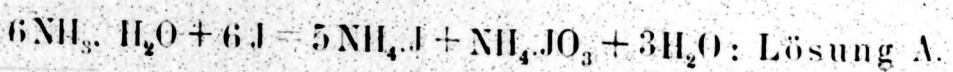
oben beschrieben, so ergab sich in beiden Fällen ein intensiveres Resultat (dunkelblau auf  $H_2SO_4$ , etwas heller auf  $HNO_3$ ), ohne dass sich jedoch das relative Verhalten beider Reactionen zu einander irgendwie verschoben hätte. Bezüglich dieses Verhaltens verglich ich nun aus verschiedenen Bezugsquellen stammendes Jod und konnte feststellen, dass das von Kahlbaum bezogene Jod im genannten Sinne stärker reagierte als das Merck'sche Jod. Wie waren diese Befunde zu deuten? Als Antwort auf diese Frage ziehe ich aus Vorstehendem folgende Schlüsse:

1. Da das verwendete Wasser absolut ammoniakfrei war, ferner der Einfluss des kochenden Wassers auf die Ablösung von Alkali von der Glasoberfläche,<sup>1)</sup> wenn überhaupt, so doch in den beiden in Frage stehenden Versuchen in gleichem Maasse zur Wirkung kommen musste, da endlich die Intensität der Reactionen proportional der angewendeten Jodmenge war, so kann hier nur eine (allerdings minimale) Verunreinigung des Jods mit Jodid und Jodat vorliegen.

2. Wenn Jod mit Wasser gekocht wird, entsteht keine freie Jodwasserstoffsäure: denn stets war nach Oxydation mit salpetriger Säure die Stärkereaction schwächer als nach Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure, was darin seinen Grund findet: die erstere ist ein Ausdruck für das Jod des Jodids allein, die letztere ein solcher für das Jod von Jodid plus Jodat.

Bevor ich zum eigentlichen Thema übergehe, sind noch einige Vorversuche über das Verhalten von freier Jodwasserstoffsäure zu einer Lösung von Ammoniumjodid plus Jodat (5 Molek. : 1 Molek.) sowie über Nachweis und Isolirung des letzteren aus dem Gemisch absolut nothwendig.

75 cem. verdünnter Ammoniakflüssigkeit wird mit 12 g Jod. resubl. (Merck) gekocht, bis freies Ammoniak und Jod verschwunden sind: hierbei spielt sich im Wesentlichen folgender Process ab — (die Bildung von Jodstickstoff ist auszuschliessen.) — :



<sup>1)</sup> Mylius u. Förster, Pharmaceut. Zeitung 1891, S. 571.

1. Dieses Gemisch von Jodid und Jodat — mag es in concentrirter oder sehr verdünnter Lösung vorliegen — zeigt bei unvollkommenem Luftabschluss (einfacher Kork- oder Watteverschluss) noch nach längerer Zeit (14 Tagen) keine Spur von Jodabspaltung, während eine Lösung von Jodkali und jodsaurem Kali in beliebigen Mengenverhältnissen unter denselben Bedingungen proportional dem Gehalt an Jodkali Jod abspaltet (Wirkung der Kohlensäure der Luft).

2. Versetzt man eine beliebig concentrirte Probe der Lösung A mit Stärke und Schwefelsäure, eine zweite gleich starke Probe mit Stärke und salpetriger Säure, so ist stets im ersteren Fall die Blaufärbung intensiver als im letzteren: Lösung A enthält also gerade so viel Jodsäure, wie zur Oxydation des Jodids erforderlich:



3. Eine verdünnte Probe der Lösung A erhält 2 ccm. einer dünnen Lösung von Jodwasserstoffsäure (schwache Jodsilberausfällung auf Zusatz von Silberacetat) und einige Tropfen Stärkelösung: noch nach 24 Stunden keine Blaufärbung, während Stärke und Schwefelsäure in einer neuen Probe gleicher Beschaffenheit gute Blaufärbung, Stärke und salpetrige Säure an einer dritten Probe äusserst intensive Reaction bewirken (entsprechend dem Gehalt an freier Jodwasserstoffsäure). Wird nun die erste Probe, die also ohne Reaction geblieben, successive mit einigen Tropfen der obigen Jodwasserstoffsäure versetzt, so tritt entsprechend der Zunahme des HI allmählich Blaufärbung auf. Hieraus schliesse ich: Geringe Mengen von Jodwasserstoffsäure können neben Jodid und Jodat (5 Molek. : 1 Molek.) frei bestehen; überschreitet der Gehalt an HI eine bestimmte Grenze, so findet durch Reduction der Jodsäure (auch proportional der Dauer der Einwirkung) neben Abnahme der HI auch eine solche der Jodsäure statt, und zwar beansprucht ein Gewichtstheil Jodsäure zur Reduction fast die vierfache Menge HI.

4. Eine Probe der Lösung A (mässig concentrirt) wird mit Jodwasserstoffsäure versetzt, bis deutliche Gelbfärbung eintritt, also die Potentialdifferenz zwischen HI einerseits und

Jodid plus Jodat andererseits ausgeglichen, bezw. das System im Gleichgewicht ist. Nun erhebt sich die äusserst wichtige Frage: wie lässt sich die Jodsäure isoliren? Nach vielen zum Theil recht mühsamen Versuchen gelangte ich zu einem recht einfachen Verfahren: bevor ich dasselbe schildere, soll nochmals betont werden: je kürzer die Dauer der Einwirkung der  $\text{HJ}$ , desto geringer die Menge des freigewordenen Jods, desto grösser die Ausbeute an Jodsäure. Die zu analysirende Lösung wurde also möglichst bald nach Zusatz der  $\text{HJ}$  mit einigen Tropfen Natriumnitrit (5%) und verdünnter Schwefelsäure versetzt: entsprechend dem Gehalt an  $\text{HJ}$  (und Jodalkali) fiel das Jod zum Theil krystallinisch aus; von demselben wurde rasch abfiltrirt und das Filtrat von dem in Lösung verbliebenen Jod durch Eindampfen befreit. Die so erhaltene Flüssigkeit B gab niemals  $\text{HJ}$ -Reaction (Stärke- und salpetrige Säure), enthielt entsprechend der Zeit des Eindampfens freie Jodsäure in geringeren oder grösseren Mengen und den basischen Theil des Jodats als schwefelsaures Ammoniak. Der Nachweis der Jodsäure wurde in der Weise geführt, dass ich die Lösung B mit Zinkstaub (und Essigsäure) erhitze, filtrirte und Stärke und salpetrige Säure hinzufügte: schöne Blaufärbung, in ihrer Intensität entsprechend der Concentration der Lösung B. Das schwefelsaure Ammonium liess sich leicht, wie folgt, identificiren: Lösung B wird mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt: schwacher Ammoniakgeruch, die entweichenden Dämpfe bläuen rothes Lackmuspapier, schwärzen einen mit salpetersaurem Quecksilber (oxydul) getränkten Streifen Fliesspapier und bilden mit  $\text{HCl}$  weisse Nebel von Chlorammonium. Der Einwand, dass die aus der salpetrigen Säure entstehende Salpetersäure an sich schon mit dem Jod Jodsäure bildet, wird entkräftet durch den Hinweis darauf, dass ich nach dem angegebenen Verfahren aus Lösungen von Jodwasserstoffsäure verschiedenster Concentration stets sämtliches Jod entfernen konnte, ohne jemals nach Reduction mit Zinkstaub (und Essigsäure) noch Reaction auf Jodsäure (bez. Zinkjodid) zu erhalten: ferner dürfte sich das freie Jod, insbesondere aber die salpetrige Säure, unter den erwähnten

Bedingungen zu rasch verflüchtigen, die Salpetersäure, wenn überhaupt in viel zu geringer Concentration entstehen, als dass von einer Oxydation von Jod zu Jodsäure die Rede sein könnte.

Nachdem dies vorausgeschickt ist, gehe ich zum eigentlichen Thema über.

3 g möglichst sulfatfreien krystallisirten Eieralbumins werden mit 50 cem. Wasser versetzt und  $\frac{1}{2}$  g Jod. resubl. Merck: das Gemisch wird langsam über der Spiritusflamme erhitzt, bis es tiefbraune Färbung angenommen, Joddämpfe entweichen und der Siedepunkt erreicht ist; dann wird circa 3 Minuten gekocht, rasch abgekühlt (am besten eignet sich ein 100 cem. Schottcher Kolben nach Erlenmeyer), das Gemisch filtrirt.<sup>1)</sup> Schon während des Filtrirens setze ich einige Tropfen Natriumnitrit und verdünnte Schwefelsäure hinzu: das krystallinisch ausfallende Jod, welches von der Flüssigkeit nicht in Lösung gehalten werden kann, wird abfiltrirt, der feste Rest durch Eindampfen entfernt. Sobald sämtliches Jod heraus ist, wird sofort eine Probe von 15 cem. entnommen, mit Zinkstaub (und Essigsäure) reducirt, und nach Zusatz von Stärkelösung mit  $\text{HNO}_2$  auf Jod geprüft: schöne Blaufärbung, fast dunkelblau (I. Versuch). Das in dem Erlenmeyer'schen Kolben verbleibende, nimmehr stark braungefärbte Eiweiss wurde nach beendigter erster Filtration wiederum mit 50 cem.

<sup>1)</sup> Auf die Möglichkeit der Jodsäurebildung bei Jodirung von Eiweiss kam ich durch folgenden Versuch, den ich hier erwähnen muss, weil er ganz allmählich zur Ausbildung meines Verfahrens führte: 1 g krystallisirtes Eieralbumin wurde mit 50 cem. Wasser und  $\frac{1}{4}$  g Jod gekocht, bis sämtliches Jod gelöst war, dann filtrirt und das Filtrat wiederum durch Kochen (ohne jeden Zusatz) jodfrei gemacht; wurde nun weiter eingedampft, so erhielt ich aus naheliegenden Gründen auf Stärke und Schwefelsäure stets nur die gleiche schwache Jodsäurereaction (sofortige mattblaue Färbung), die im Verlauf von 24 Stunden noch etwas dunklicher wurde (Einwirkung der Schwefelsäure auf die freie  $\text{HI}$ ): concentriren liess sich die Jodsäure erst nach vorsichtiger Neutralisirung mit Normalnatronlauge und Oxydation der  $\text{HI}$  durch  $\text{HNO}_2$ , oder durch demige Behandlung der Lösung mit  $\text{HNO}_2$ ; nach Reduction mit Zink: schöne Jodreaction, proportional der Zeit des Eindampfens.

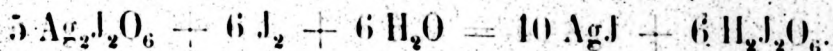
Wasser und 10 mg Jod versetzt und genau ebenso weiter behandelt wie im ersten Versuch. Insbesondere rathe ich, das Kochen des Gemisches nicht länger, als angegeben, fortzusetzen, da hierdurch

1. aus früher angeführten Gründen und auch, wie Kontrollversuche lehren, eine grössere Ausbeute an Jodsäure, als sie durch die obige Schlussreaction (I. Versuch) ausgedrückt wird, nicht erreichbar ist,
2. eine längere Einwirkung der HJ auf Eiweiss zur Bildung der nächsten Spaltungsprodukte (Albumosen) Anlass gibt.

Die beschriebene Manipulation wurde nun mit denselben 3 g Eiweiss unter jedesmaligem Zusatz von einigen Milligramm Jod innerhalb drei Tagen ungefähr 32 Mal vorgenommen, sämtliche jodfreien Schlussfiltrate vereinigt und auf etwa 50 ccm. eingedampft (Lösung C). Ich bemerke ausdrücklich, dass bei sämtlichen Versuchen das gleich nach der Jodirung gewonnene erste Filtrat mit Ferrocyankalium und Essigsäure, oder mit Tamin oder mit gesättigter Ammonsulfatlösung, niemals Niederschläge gab, also eine Spaltung des Proteinmoleküls nicht eingetreten war, und dass sämtliche Schlussproben (nach Entfernung des freien Jods und vor dem Eindampfen) — abgesehen von geringfügigen Abweichungen — nach Reduction mit Zink stets gleiche Reaction auf Jod zeigten. — Die Lösung C hatte folgende Eigenschaften: sie war klar, geruchlos, grüngelblich gefärbt, vom specifischen Gewicht 1,26, enthielt keine freie HJ, spaltete auch nach längerem Stehen kein freies Jod ab. Eine Probe derselben wurde mit Zinkstaub (und Essigsäure) reducirt, abgekühlt, filtrirt; auf Zusatz von Stärke und  $\text{HNO}_2$ : Blaufärbung bis zur Undurchsichtigkeit (schwarzblau). Eine zweite Probe wird mit Natronlauge bis zur schwach sauren Reaction versetzt, mit Zehntelsilberlösung behandelt, bis kein Niederschlag mehr entsteht: der letztere, ziemlich reichlich, ist feinflockig, setzt sich rasch ab, erweist sich als leicht löslich in Ammoniak. Durch Ansäuern wieder gewonnen, wird er auf dem Filter gesammelt, gründlich ausgewaschen, in 30 ccm. Wasser suspendirt und mit einigen



Jodkrystallen kurze Zeit gekocht. Es entsteht ein neuer in Ammoniak unlöslicher Niederschlag von Jodsilber, das Filtrat hiervon gibt nach Reduction mit Zinkstaub auf Zusatz von Stärke und  $\text{HNO}_2$  intensive Jodreaction:

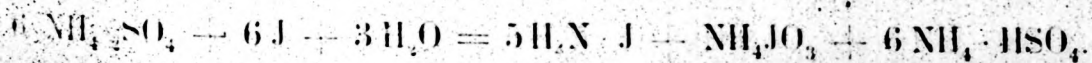


Eine dritte Probe wird mit Natronlauge alkalisiert; deutlicher Ammoniakgeruch bei Erwärmen der Flüssigkeit. Eine vierte Probe wird ebenfalls mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt, bleibt bei Zimmertemperatur stehen, nachdem in dem Halse des Probirgläschens ein Wattepfropf mit einem Streifen angefeuchteten rothen Lackmuspapiers und einem Streifen mit Quecksilbernitrat (Oxydul) getränkten Fliesspapiers befestigt ist: der erste Streifen ist sehr bald blau, letzterer schwarz; ferner entstehen bei Annäherung von  $\text{HCl}$  an die Mündung des Gläschens sofort weisse Salmiaknebel. Die Lösung enthält demnach freie Jodsäure und schwefelsaures Ammoniak. Diese beiden Verbindungen können unter den angegebenen Versuchsbedingungen nur durch Vermittelung des Proteinmoleküls entstanden sein, und zwar durch direkte Einwirkung des Jods auf den lose gebundenen Amidstickstoff des Eiweissmoleküls; dieser Stickstoff wird durch Jod als Ammoniumjodat und -jodid abgespalten.

Diese Vorstellung hat durchaus nichts Befremdendes, wenn man zum Vergleich das Verhalten des Jods zu einigen anderen ammoniakhaltigen organischen und anorganischen Verbindungen heranzieht.

1. 0.5 g chlorfreies Ammonsulfat wurden in 50 cem. Wasser gelöst, die neutrale Lösung mit  $\frac{1}{4}$  g Jod erhitzt, bis sie so gut wie jodfrei war; nach dem Abkühlen fügte ich Stärke und Schwefelsäure hinzu: intensive Blaufärbung unter Anstellen eines beträchtlichen Jodstärkeniederschlags.

Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



2. 0.5 g Harnstoff, in 50 cem. Wasser gelöst, mit  $\frac{1}{4}$  g Jod versetzt, gekocht, bis jodfrei; auf Zusatz von Stärke und Schwefelsäure: Schwarzblaufärbung; auch hier ist also

durch Jod eine Abspaltung der Amidogruppen von dem (negativen) Carbonyl (CO) bewirkt worden, analog dem obigen Vorgang bildeten sich Ammoniumjodid und -jodat.

3. Arginin in Lösung, gewonnen nach Kossel und Kutscher<sup>1)</sup> aus 40 g Albumin aus Eiweiss (Grübler), wurde mit 1,4 g Jod erhitzt, bis die Lösung jodfrei geworden. Auf Zusatz von Stärke und Schwefelsäure: enorme Jodsäure-reaction.

4. Asparaginsäure, 1 g, wird mit 1,4 g Jod erhitzt, bis sämtliches Jod verschwunden: auf Zusatz von Stärke und Schwefelsäure: keine Spur von Reaction: auf Stärke und salpetrige Säure: ganz intensive Blaufärbung (HJ). In diesem Fall war demnach nur Wasserstoff aus dem Molekül der Asparaginsäure entzogen, keine Amidogruppe; ferner war eine Jodsubstituierung nicht eingetreten, weil nach vorsichtigem Eindampfen einer Probe in dem Rückstand nach der Volhard'schen Methode kein Jod sich nachweisen liess: hier lag also nur Oxydationswirkung des Jods vor (Äpfelsäure).

5. Guanidincarbonat zeigt dasselbe Verhalten wie Arginin.

Man sieht aus diesen wenigen Versuchen, dass die Fähigkeit des Jods, Amidstickstoff als Ammoniumjodid und -jodat abzuspalten, ganz allein durch die Art der Bindung der Amidogruppen im Molekül bedingt wird. Sind letztere durch Vermittelung von Sauerstoff (Carbamid  $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ , eine ähnliche Bindung wird ja auch für den Amidstickstoff des Eiweissmoleküls angenommen), oder durch den Imidrest (NH: Arginin, Guanidin

$\alpha$ -Amidovaleriansäure  $\text{C} = \text{NH} \begin{matrix} \text{NH}_2 & \text{NH}_2 \\ \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} - \text{COOH} \end{matrix}$ ) an Kohlenstoff gebunden, so vermag Jod diese Abspaltung herbeizuführen: letzteres ist dazu nicht im Stande, sobald, wie in der Asparaginsäure ( $\text{COOH} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$ ), der Stickstoff als an einen Kohlenwasserstoff angelagerte Amidogruppe in festerer Bindung sich befindet.

Das Resultat meiner Arbeit fasse ich in folgende Sätze zusammen:

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. XXXI, S. 165—175.

1. Bei der Jodirung des krystallisirten Eieralbumins findet neben einer Oxydation (Jodwasserstoffbildung) eine continuirliche Abspaltung von Amidgruppen (Amidstickstoff) aus dem Proteinmolekül statt in Form von Ammoniumjodat und -jodid.

2. Jodwasserstoffsäure vermag neben Jodid und Jodat (5 Moleküle : 1 Molekül) nur bis zu einer bestimmten Grenze frei zu bestehen: wird diese Grenze überschritten, so tritt Reduction der Jodsäure ein. Diese Wechselwirkung zwischen Jodwasserstoff einerseits und Jodid und Jodat andererseits bedingt, dass bei der Jodirung des Eiweissmoleküls unter sonst gleichen Versuchsbedingungen die Jodsäurereaction stets gleich intensiv bleibt, so lange eben der Amidstickstoff nicht vollständig abgespalten, bezw. eine tiefere Zersetzung des Eiweisses nicht stattgefunden hat.

3. Jodsäure lässt sich in dem Filtrat von jodirtem Eiweiss so nachweisen (bezw. aus demselben rein darstellen), dass man durch salpetrige Säure (Natriumnitrit und Schwefelsäure) Jodwasserstoff und Jodid oxydirt, das noch gelöste Jod enthaltende Filtrat eindampft und mit Zinkstaub (und Essigsäure) reducirt. Der abgespaltene Amidstickstoff ist schliesslich als schwefelsaures Ammoniak durch die üblichen Reactionen erkennbar.

4. Wenn bereits unter gewöhnlichen Bedingungen (Zimmertemperatur) durch Einwirkung von Jod auf concentrirte Eiweisslösungen Jodsäurebildung auftritt, so ist diese Reaction nur als Beweis für den basischen Charakter der Proteinmoleküle, für die Ionisirung der Proteine aufzufassen.

Ludwigslust, den 27. September 1901.