

Quantitative Bestimmung der bei der Jodirung von Albuminstoffen entstehenden Jodsäure und Jodwasserstoffsäure.

Von

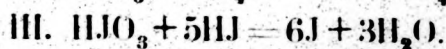
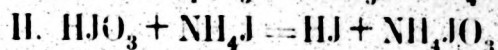
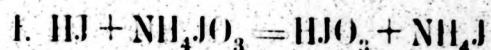
Dr. med. C. H. L. Schmidt.

Mit einer Tafel.

(Der Redaction zugegangen am 29. November 1901.)

Im XXXIV. Band, Heft 1 dieser Zeitschrift führte ich den Nachweis, dass bei der Einwirkung von Jod auf krystallisiertes Eieralbumin neben Jodwasserstoff stets Jodsäure sich bildet als Ammoniumjodat und dass diese Säure der Abspaltung von Amidstickstoff aus dem Proteinmolekül ihre Entstehung verdankt. Bei der Jodirung des Eiweisses werden demnach zwei verschiedene, im Eiweissmolekül ruhende chemische Energiequellen (Spannkräfte, Potentiale) gleichzeitig erschlossen, deren eine (Wasserstoff) Jodwasserstoff, deren andere (Amidgruppen) Ammoniumjodat und -jodid im molekularen Verhältniss von 1 : 5 liefert. Da nun (unter den günstigsten Bedingungen: wiederholtes Erwärmen der Jod-eiweissmischung auf 95° unter jedesmaligem Abkühlen auf etwa 0°, nachdem jene Temperatur erreicht ist) eine tiefere molekulare Spaltung des Eiweisses durch Jod bis dahin nicht erwiesen, also im weiteren Verlauf des Vorganges eine Eröffnung neuer in ähnlicher Weise durch Jod zu beeinflussender Energiequellen ausgeschlossen ist, so kann der oben beschriebene complicirte Process naturgemäss als ein endlicher angesehen

werden, dessen Resultat, vorausgesetzt, dass Nebenreactionen zwischen den entstehenden Stoffen nicht eintreten und dass der ganze Vorgang ein stetiger ist, eine allmähliche Anreicherung dieser Stoffe innerhalb des Lösungsmittels sein würde. Andererseits müsste sich unter den gleichen Voraussetzungen durch Einengen eines bestimmten Theiles des Lösungsmittels eine allmähliche Concentrirung der gelösten Substanzen erzielen lassen. Beides ist nicht der Fall, die Jodsäurereaction bleibt innerhalb gewisser Grenzen nahezu gleich intensiv; die Ursache ist: Jodwasserstoff in genügender Concentration zersetzt Ammoniumjodat zu Jodsäure: diese oxydirt das Jodid sowohl wie die stetig sich neu bildende Jodwasserstoffsäure zu Jod. Wie eine einfache Ueberlegung ergibt, müsste trotzdem eine Cumulirung der HJO_3 möglich sein, wenn die eine der genannten Kraftquellen sich früher erschöpft als die andere, insbesondere die Bildung der HJ nicht nur absolut, sondern auch in ihrem relativen Verhältniss zur Jodsäurebildung an Energie abnimmt. Mit anderen Worten: die Menge an Jodsäure müsste ihr Maximum erreichen, wenn die HJ ihr Minimum erreicht, und umgekehrt. Da nun beide Prozesse zum grössten Theil stetig neben einander hergehen, bei wahrscheinlich verschiedener Spannungsenergie — ich nehme an, dass die Oxydation und Halogensubstitution des Eiweisses weniger Energie erfordert, als die Abspaltung des Amidstickstoffes — da ferner die Potentiale sich innerhalb bestimmter Grenzen allmählich absolut vermindern, so müssen, abgesehen von Nebenreactionen, schon aus diesem Grunde die nachweisbaren Mengen beider Produkte (HJ und Jodat) eine allmähliche Herabminderung ihrer algebraischen Grösse erfahren. Solche Nebenreactionen treten aber ein nach den Formelgleichungen:



Die Geschwindigkeit dieser Vorgänge ist wegen der geringen Concentration der Reactionsprodukte im Allgemeinen sehr gering: deshalb kann man annehmen, dass die letzteren

sich bis zu einer bestimmten Grenze rascher bilden, rascher wieder aus dem Eiweiss ersetzen, als sie durch die beschriebenen Reactionen zerstört werden. Je lebhafter die Jodwirkung (Beginn der Jodirung), desto rascher der Ersatz, desto grösser die nachweisbare Jodsäuremenge.

Dieser Satz bestätigt sich durch die Erfahrung, wie aus folgenden Versuchen resultirt:

2 g krystallisirtes Eieralbumin werden mit 75 ccm. Wasser und einem Ueberschuss von Jod über der Spiritusflamme bis zum Sieden langsam erhitzt; das Gemisch wird rasch abgekühlt, filtrirt und das Filtrat mit einigen Tropfen Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure versetzt; nach Beseitigung des ausgeschiedenen Jods durch Filtration bringt man die Flüssigkeit in eine etwa 400 ccm. fassende Abdampfschale und beginnt einzudunsten. Inzwischen werden die obigen 2 g Eiweiss unter beständigem Jodüberschuss noch drei Mal hinter einander in der beschriebenen Weise behandelt, die jedesmaligen Filtrate in die auf Drahtnetz über der Gasflamme befindliche Abdampfschale gegossen, sodass im Ganzen etwa 300 ccm. Flüssigkeit resultiren, die nun auf etwa 50 ccm. einzudampfen sind. Die eingeeengte Probe enthält kein freies Jod mehr, keine HJ, sondern als wesentliche Bestandtheile nur Jodsäure, schwefelsaures Ammoniak und freie Schwefelsäure;¹⁾ zur Reduction der Jodsäure wird Zinkstaub hinzugesetzt, das Filtrat durch BaCO_3 von der Schwefelsäure befreit und, nachdem BaSO_4 und ausgeschiedenes BaCO_3 durch Filtration beseitigt, die abgekühlte 50 ccm. fassende Probe mit Zehntelnormalsilberlösung unter Anwendung von Kaliumchromat als Indicator titirt, 1 ccm. Silberlösung = 0,0176 g $\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_6$.

¹⁾ Die Jodsäure lässt sich auch als solche gewichtsanalytisch bestimmen, indem man nach Abstumpfen der Schwefelsäure direkt Silberlösung zusetzt, den Niederschlag auf gewogenem Filter sammelt, trocknet und die Gewichts Differenz bestimmt; ich erhielt so stets kleinere Werthe als mittels der Titrimethode; für vergleichende Untersuchungen erschien mir jedoch letztere ausreichend. Von jetzt ab gedenke ich bei den Untersuchungen weiterer Albuminstoffe gewichtsanalytisch zu verfahren.

	I.	II.	III.
1. Krystallisirtes Eiweiss . . .	2,3 cem. Ag	1,85 cem. Ag	1,3 cem. Ag
2. Serumglobulin ¹⁾	1,85	1,5	—
3. Serumalbumin ¹⁾	2,1	1,3	—
4. Vitellin ¹⁾ aus Eigelb	1,7	1,6	—
5. Fibrin aus Blut	1,9	0,9	—
6. Legumin ¹⁾	1,9	1,3	—
7. Casein Hammarsten ¹⁾	1,7	0,8	—
8. Casein aus Pflanzen	2,0	1,3	—
9. Elastin	2,2	1,7	1,0 cem. Ag

Zwischen I und II ist eine grosse Reihe (ca. 50) von Jodirungen eingeschaltet, die der Ausgangspunkt für anderweitige analytische Bestimmungen wurden. Eine nähere Betrachtung der Tabelle ergibt die wichtige Thatsache, dass die Entwicklung der Jodsäure (ein Ueberschuss von Jod stets vorausgesetzt) entsprechend der oben gegebenen Darstellung ein stetig an Energie abnehmender, also endlicher Vorgang ist. Bei dem krystallisirten Eiweiss gilt die Zahl 1,3 cem. Ag für die letzten 20 Jodirungen (nachdem etwa 70 vorausgegangen, ohne dass jemals eine Unterschreitung der Ziffer zu constatiren war; sicherlich arbeitet für so geringe zeitliche Unterschiede die Methode nicht präzise genug, oder man muss annehmen, dass nach einer gewissen Zeit eine Gleichmässigkeit in der Abspaltung des Amidstickstoffs eintritt. Betrachten wir nun diese Menge von Jodsäure als diejenige, welche sich bei äusserst geringem Nachschub beider Reactionsprodukte unter den günstigsten Versuchsbedingungen noch nachweisen lässt, so müsste sich eine ähnliche Zahl ergeben, falls eine sehr verdünnte Lösung von Ammoniumjodat und -jodid (1 : 5) A mit einer gleichfalls sehr verdünnten Lösung von Jodwasserstoffsäure B versetzt wird: 50 cem. von A erhalten kleine Mengen von B, bis deutliche Braunfärbung eintritt und die Gesamtmenge

¹⁾ Sämmtliche Albuminstoffe (mit Ausnahme des krystallisirten Eieralbumins und des Vitellins) sind von Th. Schuchardt-Görlitz bezogen.

75 cem. beträgt: dann wird sofort, wie oben, salpetrige Säure hinzugefügt, das ausgeschiedene Jod abfiltrirt und das Filtrat eingeeengt: hierzu kommen noch drei in gleicher Weise gewonnene Filtrate von je 75 cem.: die resultirenden 300 cem. werden auf 50 cem. eingedampft und quantitativ auf Jodsäure untersucht: 1,3 cem. Ag sind zum Ausfällen des Baryumjodids erforderlich. Da in diesem Versuch von beiden Stoffen ganz beliebige Mengen in verdünnter Lösung auf einander wirken, so bedeutet die erhaltene Zahl 1,3 cem. Ag = 0,02288 g Jodsäure, diejenige Menge, welche — rasches Arbeiten und Aufhören des Nachschubs, sobald Jodreaction erkennbar, vorausgesetzt — neben Jodwasserstoffsäure frei bestehen kann. Damit ist jedoch durchaus nicht gesagt, dass nicht unter entsprechender Veränderung der Versuchsbedingungen — z. B. Erhöhung der Reactionstemperatur vor Zusatz der salpetrigen Säure — eine weitere Herabminderung der Jodsäure möglich wäre. Diese Frage prüfte ich näher an dem Elastin. Nach etwa 50 Jodirungen erhielt ich die Zahl 1,7 cem. Ag als Ausdruck für die entstandene Jodsäure: bei der nächstfolgenden Jodirung wurden die Filtrate nicht mit HNO_2 behandelt, sondern sofort auf Eis gekühlt: die Herstellung der 300 cem. Flüssigkeit erforderte $\frac{3}{4}$ Stunde: nach Ablauf dieser Zeit sofort Zusatz von salpetriger Säure, freies Jod schied sich nicht ab, sodass die Eingengung auf 50 cem. sich gleich anschloss. Die Untersuchung auf Jodsäure ergab 1,1 cem. Ag. Diese nicht unbedeutende Verminderung des Jodsäurewerthes hat darin ihren Grund, dass, sobald der Nachschub der beiden Stoffe aufhört, bis zu einer durch die Versuchsbedingungen stipulirten Grenze reactionsäquivalente Mengen der vorhandenen HI und HIO_3 in Wechselwirkung treten. Bei den folgenden beiden Jodirungen wurde das Gesamtfiltrat wieder jeweils auf Eis gekühlt, dann $\frac{3}{4}$ (2 Stunden) Stunde bei gleichmässiger Temperatur von 20° (55°) aufbewahrt, mit HNO_2 oxydirt, filtrirt, rasch auf 50 cem. eingedampft: es ergab sich eine Concentration von 0,9 cem. Ag bei 20° , 0,8 cem. bei 55° . Die letztere Zahl scheint die Menge von Jodsäure anzugeben, welche unter allen Umständen neben HI unzersetzt bestehen kann: die Reaction

hört dann eben auf. Angesichts der vorstehenden Resultate dürfte ein Versuch, die Reaktionsgeschwindigkeit (Reactions-constante) zahlenmässig zu bestimmen, nicht ungerechtfertigt sein, zumal ein $\frac{3}{4}$ stündiges Erwärmen des Gemenges von HJ und Jodat plus Jodid auf 20° noch nicht genügte, das Minimum der Concentration an Jodsäure herbeizuführen. Ich bemerke, dass ich wegen der meiner Methode noch anhaftenden Unvollkommenheit den gefundenen Zahlen wenig Werth beilege, erachte jedoch als sehr wesentlich den in Obigem geführten Nachweis, dass beide Produkte in reactionsäquivalenten Mengen vorhanden sind, die sich so lange nach den S. 195 angegebenen Formelgleichungen zersetzen, bis eben nach dem Versiegen der Energiequellen das System im Gleichgewicht ist. Ich betrachte den ganzen Vorgang als einen (seltenen) Fall einer trimolekularen Reaction, dessen Grundgleichung bekanntlich lautet:

$$-\frac{dC}{dt} = K \cdot C \cdot C_1 \cdot C_2, \text{ wo } C, C_1, C_2$$

die Concentrationen der drei Stoffe darstellen; die Gleichung vereinfacht sich, wenn man annimmt, dass die drei Stoffe in der Lösung in äquivalenten Mengen zugegen sind, zu

$$-\frac{dC}{dt} = K \cdot 5C \cdot C \cdot C = K \cdot 5 \cdot C^3$$

HJ HJO₃ NH₄J

$$\text{oder } -\frac{1}{5C^3} \cdot dC = K \cdot dt.$$

Durch Integration ergibt sich

$$\frac{1}{10} \cdot \frac{1}{C^2} = Kt + \text{Konst.}$$

Sind nun die Concentrationen C_1 und C_2 der Jodsäure zu verschiedenen Zeiten t_2 und t_1 bekannt (durch den Versuch ermittelt), sodass $t_2 - t_1$ die Dauer der Einwirkung bei einer beliebigen konstanten Temperatur bedeutet, so ergibt sich für diese bestimmte Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit aus den Gleichungen:

$$\frac{1}{10} \cdot \frac{1}{C_1^2} = K \cdot t_1 + \text{Konst.}$$

$$\frac{1}{10} \cdot \frac{1}{C_2^2} = K \cdot t_2 + \text{Konst.}$$

$$\frac{1}{10} \left(\frac{1}{C_2^2} - \frac{1}{C_1^2} \right) = K (t_2 - t_1)$$

$$K = \frac{1}{10 (t_2 - t_1)} \cdot \frac{C_1^2 - C_2^2}{C_1^2 \cdot C_2^2}$$

In einem weiteren Versuch fand ich bei Jodirung des Elastins $K (22,5^\circ) = 7,1$; $K (45^\circ) = 16,8$ und hieraus unter Benutzung der drei bekannten Gleichungen (Arrhenius):

$$1 K_1 = - \frac{A}{T_1} + \text{Konst.}$$

$$1 K_2 = - \frac{A}{T_2} + \text{Konst.}$$

$$1 K = - \frac{A}{T} + \text{Konst.}$$

$K (100^\circ) = 37,7$. Mit Hülfe dieser Grösse lässt sich die Anfangskonzentration der Jodsäure berechnen, wenn nach bestimmter Dauer $t_2 - t_1$ der Einwirkung von Jod auf Eiweiss bei 100° die Endkonzentration C_2 durch den Versuch festgestellt wurde, nach der Gleichung

$$C_1 = \frac{C_2}{\sqrt{1 - 10 \cdot C_2^2 \cdot K (t_2 - t_1)}}$$

Die Differenz zwischen C_2 und C_1 gibt die bei 100° C. während der Zeit $t_2 - t_1$ umgewandelte Menge von Jodsäure an (C_1 und C_2 ausgedrückt in Grammolekeln).

Ich gehe jetzt zu einer weiteren interessanten Frage über, um deren Lösung ich mich lange Zeit vergeblich bemühte: Wie lässt sich die bei der Jodirung des Eiweisses gebildete (freie) Jodwasserstoffsäure quantitativ bestimmen? Dieser Frage lag folgender Gedanke zu Grunde: Falls die Oxydirbarkeit der Albuminstoffe durch Jod eine graduell verschiedene ist, lässt sich diese Eigenschaft der Eiweisskörper als ein wichtiges Kriterium zu ihrer Unterscheidung verwerthen. Wie angedeutet, wollte anfänglich kein brauchbares Resultat herauskommen, doch glaube ich durch folgende Methodik (Differenzverfahren) dem Ziele nähergerückt zu sein: 2 g des Albuminstoffes wurden in 75 cem. Aq. destill. suspendirt, mit Jod (Merck) im Ueberschuss 8 Minuten lang im kochenden Wasserbade gehalten (Durchschnittstemperatur 95°) unter öfterem Umschütteln, dann rasch abgekühlt, filtrirt, das Filtrat mit Zehntelsilberlösung zunächst bis zur Entfär-

bung, dann nach Zusatz einiger Tropfen concentrirter Kaliumchromatlösung bis zur bleibenden schwachen Rothfärbung vorsichtig titirt: A_1 (I. Jodirung); diese Bestimmung gibt sämtliches Jod an: freies Jod, Jodid, Jodat, Jodwasserstoff (es kann hier bei einer bestimmten Jodconcentration vorkommen, dass sich bei anfänglichem Silberzusatz die Probe dunkelbraun färbt, es bildet sich Silberperjodid, das bei weiterer Titration sehr bald in Silberjodid übergeht). Nachdem das Resultat der 1. Jodirung notirt, wird ein etwaiger auf dem Filter verbleibender Rückstand des schwach jodirten Eiweisses in die Entwicklungsflasche zurückgespült, und die Gesamteiweissmenge abermals nach Auffüllung des Volumens auf 75 cem. unter Jodüberschuss auf 8 Minuten in ein kochendes Wasserbad gebracht; rasch abgekühlt und filtrirt: jetzt titire ich das Filtrat mit $\frac{1}{40}$ Natriumthiosulfat bis zum Verschwinden der Braunfärbung: kurz vor diesem Zeitpunkt setze ich Stärkelösung als Indicator hinzu und verfare besonders vorsichtig mit der Titration, weil die Blaufärbung in Folge von Reduction der Jodsäure nicht nur langsam verschwindet, sondern nicht selten sich zeitweilig noch verstärkt. Durch diese 2. Jodirung erhalte ich eine algebraische Grösse für freies Jod und Jodsäure, unbestimmt bleibt Jodwasserstoffsäure und Jodid: A_2 (II. Jodirung). Die Differenz zwischen A_1 und A_2 entspricht also der freien HJ plus Jodid. Diese Differenz wurde immer für je 6 in der obigen Weise beschriebene aufeinander folgende (zuerst Silbertitration, dann Thiosulfat) Jodirungen desselben Albuminstoffes ermittelt und das Resultat tabellarisch geordnet (die allmähliche Veränderung des Eiweisses wurde ausser Acht gelassen, da wegen der geringen Mengen der zu bestimmenden Stoffe nicht beide Titrations an der gleichen Probe vorgenommen werden konnten).

I. Krystallisirtes Eieralbumin.

1. Serie.					2. Serie.				
95°	1, 2)	3, 4	5, 6	Mittelwerth	95°	7, 8	9, 10	11, 12	Mittelwerth
Silber	5,7	9,5	9,1	8,1	Silber	6,9	6,0	5,1	6,0
Thiosulfat	20	21	22,8	21,3	Thiosulfat	21,2	17,2	17,7	18,7
HJ	—	—	—	0,0353	HJ	—	—	—	0,0169

1) Diese Zahlen bedeuten die einzelnen Jodirungen, wie sie auf einander folgen.

3. Serie.

95°	13, 14	15, 16	17, 18	Mittelwerth
Silber	4,5	4,2	4,2	4,3
Thiosulfat	14,3	16,4	15,1	15,26
HJ	—	—	—	0,00624

4. Serie.

95°	19, 20	21, 22	23, 24	Mittelwerth
Silber	3,9	3,9	3,2 ¹⁾	3,7
Thiosulfat	12,3	12,3	13,4	12,7
HJ	—	—	—	0,03673

5. Serie.

95°	25, 26	27, 28	29, 30	Mittelwerth
Silber	3,3	3,2	2,8	3,1
Thiosulfat	12,0	11,3	11,8	11,7
HJ	—	—	—	0,0023

6. Serie.

95°	31, 32	33, 34	35, 36	Mittelwerth
Silber	2,8	3,2 ²⁾	3,5	3,16
Thiosulfat	9,9	13,5	14,4	12,6
HJ	—	—	—	0,00019

7. Serie.

95°	37, 38	39, 40	41, 42	Mittelwerth
Silber	2,9	3,3	3,4	3,2
Thiosulfat	12,0	11,8	11,5	11,8
HJ	—	—	—	0,00321

8. Serie.

95°	43, 44	45, 46	47, 48	Mittelwerth
Silber	3,35	3,1	2,5	2,98
Thiosulfat	9,2	8,3	7,9	8,5
HJ	—	—	—	0,0109

9. Serie.

95°	49, 50	51, 52	53, 54	Mittelwerth
Silber	1,9	1,9	1,2	1,7
Thiosulfat	5,6	4,9	3,9	4,8
HJ	—	—	—	0,00637

10. Serie.

95°	55, 56	57, 58	59, 60	Mittelwerth
Silber	1,3	1,1	1,0	1,13
Thiosulfat	2,5	2,6	2,2	2,8
HJ	—	—	—	0,00547

11. Serie (Jodzusatz).

95°	61, 62	63, 64	65, 66	Mittelwerth
Silber	1,9	2,7	2,5	2,4
Thiosulfat	8,5	10,0	8,3	8,9
HJ	—	—	—	0,00228

12. Serie (weiterer Jodzusatz).

95°	67, 68	69, 70	71, 72	Mittelwerth
Silber	2,9	3,2	3,0	3,03
Thiosulfat	13,5	12,7	12,5	12,9
HJ	—	—	—	< 0

13. Serie.

95°	73, 74	75, 76	77, 78	Mittelwerth
Silber	3,1	2,7	2,8	2,9
Thiosulfat	11,05	12,0	11,1	11,38
HJ	—	—	—	0,00076

14. Serie.

95°	79, 80	81, 82	83, 84	Mittelwerth
Silber	3,0	3,1	3,0	3,03
Thiosulfat	11,3	8,7	9,2	9,7
HJ	—	—	—	0,00773

1) und 2) bedeuten Zusatz von Jod.

15. Serie.

95°	85, 86	87, 88	89, 90	Mittelwerth
Silber	2,5	2,0	2,0	2,16
Thiosulfat	7,0	6,2	7,0	6,7
HJ	—	—	—	0,00619

16. Serie (15. Min. langes Erhitzen).

95°	91, 92	93, 94	95, 96	Mittelwerth
Silber	2,8	2,2	1,9	2,3
Thiosulfat	6,7	5,3	5,2	5,7
HJ	—	—	—	0,01614

17. Serie (wie 16).

95°	97, 98	99, 100	101, 102	Mittelwerth
Silber	1,6	1,6	1,4	1,5
Thiosulfat	3,2	2,5	1,9	2,5
HJ	—	—	—	0,01112

II. Vitellin aus Eigelb.

1. Serie (8 Minuten).

95°	1, 2	3, 4	5, 6	Mittelwerth
Silber	10,6	10,0	6,7	9,1
Thiosulfat	26,9	21,0	17,8	21,9
HJ	—	—	—	0,0462

2. Serie.

95°	7, 8	9, 10	11, 12	Mittelwerth
Silber	6,9	5,5	4,6	5,7
Thiosulfat	18,2	16,4	14,1	16,2
HJ	—	—	—	0,02104

3. Serie.

95°	13, 14	15, 16	17, 18	Mittelwerth
Silber	4,3	4,1	4,3	4,2
Thiosulfat	14,3	14,3	12,6	13,7
HJ	—	—	—	0,00991

4. Serie.

95°	19, 20	21, 22	23, 24	Mittelwerth
Silber	3,8	3,3	3,0	3,7
Thiosulfat	10,8	11,1	11,0	10,9
HJ	—	—	—	0,01244

5. Serie (Jodzusatz).

95°	25, 26	27, 28	29, 30	Mittelwerth
Silber	3,9	4,0	3,6	3,8
Thiosulfat	14,1	14,9	13,4	14,1
HJ	—	—	—	0,00357

6. Serie.

95°	31, 32	33, 34	35, 36	Mittelwerth
Silber	3,5	3,7	3,3	3,5
Thiosulfat	14,4	12,7	11,5	12,9
HJ	—	—	—	0,00356

7. Serie.

95°	37, 38	39, 40	41, 42	Mittelwerth
Silber	3,0	2,6	3,0	2,9
Thiosulfat	10,3	10,3	9,7	10,1
HJ	—	—	—	0,00481

8. Serie (15. Min. erhitzt).

95°	43, 44	45, 46	47, 48	Mittelwerth
Silber	4,2	3,1	1,3	2,9
Thiosulfat	12,1	8,2	5,6	8,6
HJ	—	—	—	0,0095

9. Serie (25 Min. erhitzt).

95°	49, 50	51, 52	53, 54	Mittelwerth
Silber	4,6	3,8	3,1	3,8
Thiosulfat	8,5	6,8	8,2	7,8
HJ	—	—	—	0,0235

10. Serie (ebenso wie 9.)

95°	55, 56	57, 58	59, 60	Mittelwerth
Silber	2,6	2,6	2,1	2,4
Thiosulfat	6,1	4,6	2,6	4,8
HJ	—	—	—	0,0153

III. Casein Hammarsten.

1. Serie.

95°	1, 2	3, 4	5, 6	Mittelwerth
Silber	2,5	8,0	8,0	6,2
Thiosulfat	14,5	19,7	20,3	18,2
HJ	—	—	—	0,021

2. Serie.

95°	7, 8	9, 10	11, 12	Mittelwerth
Silber	5,8	5,6	4,8	5,4
Thiosulfat	17,5	17,1	18,4	17,7
HJ	—	—	—	0,01247

3. Serie.

95°	13, 14	15, 16	17, 18	Mittelwerth
Silber	4,7	5,0	4,5	4,7
Thiosulfat	16,4	14,8	12,7	14,6
HJ	—	—	—	0,0134

4. Serie.

95°	19, 20	21, 22	23, 24	Mittelwerth
Silber	3,6	3,7	3,6	3,6
Thiosulfat	11,8	9,8	7,3	9,6
HJ	—	—	—	0,0153

5. Serie.

95°	25, 26	27, 28	29, 30	Mittelwerth
Silber	3,4	2,9	2,0	2,8
Thiosulfat	6,0	6,0	3,9	5,3
HJ	—	—	—	0,01876

6. Serie (Jodzusatzt).

95°	31, 32	33, 34	35, 36	Mittelwerth
Silber	3,8	3,4	3,6	3,6
Thiosulfat	12,0	11,6	11,1	11,6
HJ	—	—	—	0,00895

7. Serie.

95°	37, 38	39, 40	41, 42	Mittelwerth
Silber	3,5	3,4	2,6	3,2
Thiosulfat	9,4	7,6	5,0	7,3
HJ	—	—	—	0,0175

8. Serie.

95°	43, 44	45, 46	47, 48	Mittelwerth
Silber	1,9	1,6	1,1	1,5
Thiosulfat	3,0	2,5	2,5	2,7
HJ	—	—	—	0,0105

Ich gedenke, diese Untersuchungen mit anderen (reinen, nach Merck dargestellten) Eiweissstoffen noch fortzusetzen. Um die in den einzelnen Tabellen erhaltenen Werthe besser vergleichen zu können, bringe ich sie zur graphischen Darstellung, indem ich als Abscissen die Zahlen der Jodirungsreihen auf der X-Achse, als Ordinaten in 10 gleiche Theile ge-

theilte, je 1 cg bedeutende Strecken (Jodwasserstoff + Ammoniumjodid) auf der Y-Achse abtrage:

Eine eingehende Betrachtung dieser Curven (richtiger gebrochenen Linien) führt zu folgenden Schlüssen, die ich zugleich mit den übrigen Resultaten als Schlussätze der vorstehenden Abhandlung formulire:

1. Krystallisirtes Eieralbumin, Casein Hammarsten und Vitellin zeigen unter gleichen Versuchsbedingungen (8 Minuten langes Erhitzen im kochenden Wasserbade) der Einwirkung von Jod gegenüber insofern ein ähnliches Verhalten, als zu Beginn der Jodirung die entstandene Jodwasserstoffsäure stets ein Maximum erreicht; dieses Maximum kann als ein Ausdruck für die Oxydirbarkeit der Albuminstoffe und, weil bei den einzelnen Substanzen verschieden gross, als ein wichtiges Kriterium für die Unterscheidung der Eiweissstoffe von einander gelten.

2. Bei der quantitativen Bestimmung der Jodwasserstoffsäure darf für die ersten fractionirten Jodirungen das Jodid vernachlässigt werden; denn wäre die Abspaltung von Amidstickstoff von vornherein ebenso energisch wie die Oxydation, müsste die entstandene Jodsäure ein so plötzliches hohes initiales Ansteigen der Curven verhindern.

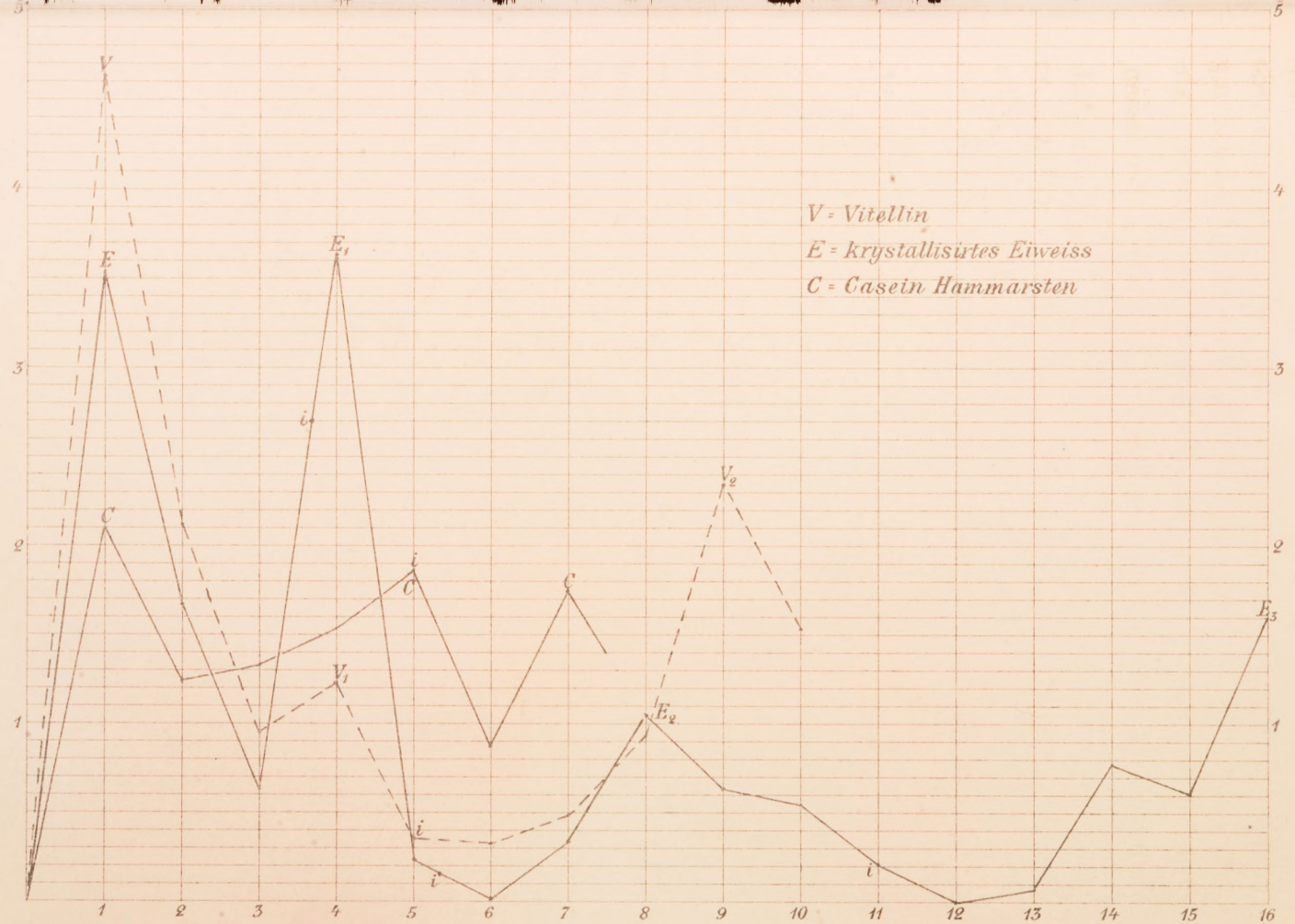
3. Nach Beendigung der initialen Oxydation beginnt die Jodsubstitution und Abspaltung von Amidstickstoff; weil der erstere Vorgang (Substitution) langsamer verläuft, als die reine Oxydation ohne Substitution, ferner die bei dem zweiten Vorgang entstehende Jodsäure den Jodwasserstoff oxydirt, tritt im Allgemeinen, wie ein Vergleich der Gipfelpunkte der Curven E und V : $V_1 V_2$ einerseits, E_1, E_3 andererseits ergibt, eine plötzliche bedeutende Abnahme der Ordinaten ein als Ausdruck für die plötzliche Verminderung des Jodwasserstoffs, der auch durch energischere Versuchsbedingungen (E_3) nur um Weniges wieder zunimmt. Wenn im Einzelnen sehr bald nach dem Jodzusatz stets eine wesentliche Reduction der Ordinaten sich bemerkbar macht, so liegt der Grund hierfür sicherlich in der bereits früher nachgewiesenen Verunreinigung des Jods mit Jodid und Jodat.

4. Nimmt man an, dass der Jodzusatz in streng periodischen Zeitintervallen stattfindet, und denkt man sich Thal- und Gipfel-punkte der Curve in geeigneter Weise verbunden, so würde der combinirte Vorgang der Jodsubstitution und Abspaltung von Amidstickstoff sich durch eine Wellenlinie mit stetig abnehmenden Ordinaten (also dem Factor $e^{-\lambda x}$) darstellen lassen, etwa von der Form $y = a \cdot e^{-\lambda x} \cos (p x + q)$; eine Auffassung, wie sie der Natur aller chemischen Vorgänge, in denen durch fractionirte Einwirkung bestimmte Atome oder Atomgruppen hochmolekularer Verbindungen allmählich von diesen abgelöst werden, gerecht wird.

5. Die bei der Jodirung der Albuminstoffe sich abspielenden Vorgänge sind endlich; anzunehmen ist, dass die Abspaltung des Stickstoffs sich später erschöpft als die Jodsubstitution, dass also die Grösse der Ordinaten schliesslich nur noch einen Massstab für das gebildete Ammoniumjodid abgibt. — Der ganze Process der Jodirung des Eiweisses lässt sich, wenn man dem veränderten Eiweiss selbst eine active Rolle nicht beimisst, als trimolekulare Reaction auffassen, bei der bis zu einer bestimmten Grenze (Vollendung der Jodsubstitution) beständig reactionsäquivalente Mengen miteinander in Wechselwirkung treten. Die Reactionskonstante, bei verschiedenen Temperaturen beobachtet, ist dann nach folgender Gleichung bestimmbar:

$$K = \frac{1}{10 \cdot (t_2 - t_1)} \cdot \frac{C_1^2 - C_2^2}{C_1^2 \cdot C_2^2}$$

Ludwigslust, den 27. November 1901.



Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie, Band XXXIV.
 Zu „Schmidt, Quantitative Bestimmung der bei der Jodirung von
 Albuminstoffen entstehenden Jodsäure und Jodwasserstoffsäure.“

Verlag von Karl J. Trübner, Strassburg.
 Lith. Werner & Witten, Frankfurt a/M.