

Zur Kenntniss der Jodirungsproducte der Albuminstoffe. II.

Von
C. H. L. Schmidt.

(Der Redaction zugegangen am 19. August 1902.)

- A. Quantitativ-vergleichende Untersuchungen über Jodwasserstoffbildung α) bei 100° Reactionstemperatur; p. 343-354; β) bei Blutwärme; p. 354-360.
B. Weitere Jodirungsproducte der Albuminstoffe, qualitativ, zum Theil auch quantitativ bestimmt: Jodoform, Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Ammoniumjodid, Para-jodbrenzcatechin (?). α) Albumin aus Eiweiss, nicht coagulirt (Blutwärme); p. 360-369; β) Albumin aus Eiweiss, coagulirt, gereinigt (Temperatur bis 60°); p. 369-375; γ) Albumin aus Eigelb, coagulirt p. 375-385 (Temperatur wie δ); Casein Hammarsten, Casein Eberhard p. 385-388; ϵ) Schlussfolgerungen p. 388-390.

Nach dem in meiner letzten Arbeit¹⁾ angegebenen Verfahren wurden zwecks quantitativer Bestimmung der entstandenen Jodwasserstoffsäure folgende Albuminstoffe der Jodirung unterworfen: Krystallisirtes Eieralbumin (nach Hofmeister dargestellt, coagulirt und ausgewaschen), Casein Hammarsten (von Schuchardt bezogen), Casein. pur., entfettet (von Grübler), ein drittes Casein (von Dr. Eberhard nach besonderem, zum Patent angemeldeten Verfahren dargestellt), Albumin aus Eigelb (coagulirt) von Grübler, Vitellin aus Eigelb (von Schuchardt).

1. 2 g krystallisirtes Eieralbumin, mit 1,5 g Jod, resubl. versetzt, je 7 Minuten lang im kochenden Wasserbade erhitzt; ich erhielt folgende Resultate:

Lfd. Nr.	Silber ccm.	$\frac{1}{100}$ Thios. ccm.	Freies Jod	HJ	Lfd. Nr.	Silber ccm.	$\frac{1}{100}$ Thios. ccm.	Freies Jod	HJ
1	7.0	4.4	0.0139	0.0755	13	4.5	13.4	0.0425	0.0147
2	7.6	10.0	0.0317	0.0653	14	3.9	11.6	0.0368	0.0115
3	6.5	9.8	0.0311	0.0518	15	3.8	12.6	0.0399	0.00896
4	6.2	8.7	0.0275	0.0512	16	3.5	12.2	0.0387	0.0064
5	5.4	6.2	0.0197	0.0493	17	3.1	11.3	0.0358	0.0038
6	4.8	7.2	0.0228	0.0384	18	3.0	10.5	0.0333	0.0051
7	6.0	14.0	0.0444	0.0320	19	2.9	9.2	0.0292	0.0077
8	6.2	17.3	0.0548	0.0243	20	2.8	9.2	0.0292	0.0064
9	6.2	17.8	0.0564	0.0097	21	2.7	9.6	0.0304	0.0038
10	5.2	14.8	0.0469	0.0192	22	2.4	7.8	0.0247	0.0058
11	4.5	12.6	0.0399	0.0179	23	2.2	7.5	0.0238	0.0038
12	3.9	12.1	0.0384	0.0115	24	2.4	7.0	0.0222	0.0083

Gesamtmenge an HJ = 0.4461

Gesamtmenge an HJ = 0.0863

2 g krystallisirtes Albumin lieferten demnach unter den angegebenen Bedingungen: 0.5324 g Jodwasserstoff.

1) Diese Zeitschrift, Bd. XXXV, Heft 4 u. 5.

II. Casein. pur., entfettet (von Gröbler):

Lfd. Nr.	Silber ccm	$\frac{1}{100}$ Thios. ccm	Freies Jod	HJ	Lfd. Nr.	Silber ccm	$\frac{1}{100}$ Thios. ccm	Freies Jod	HJ
1	5.9	5.8	0.0184	0.0570	13	4.1	14.0	0.0444	0.0077
2	3.6	1.8	0.0057	0.0403	14	3.6	12.6	0.0399	0.0064
3	5.4	6.7	0.0212	0.0474	15	4.4	15.4	0.0488	0.0077
4	5.3	8.2	0.0260	0.0416	16	3.8	13.4	0.0425	0.0064
5	4.8	9.2	0.0292	0.0320	17	4.2	15.7	0.0498	0.0038
6	3.8	8.0	0.0254	0.0230	18	3.6	12.4	0.0393	0.0064
7	3.6	9.0	0.0285	0.0179	19	3.5	13.5	0.0428	0.0013
8	2.6	7.2	0.0228	0.0102	20	4.0	12.2	0.0387	0.0115
9	2.9	8.7	0.0276	0.0090	21	4.0	13.6	0.0431	0.0077
10	2.4	8.3	0.0263	0.0038	22	4.2	12.6	0.0399	0.0141
11	2.7	8.0	0.0254	0.0090	23	4.0	10.8	0.0342	0.0166
12	3.0	8.4	0.0266	0.0115	24	3.2	9.2	0.0292	0.0115

Gesamtmenge an HJ = 0,3027

Gesamtmenge an HJ = 0,1011

Totalmenge an HJ = 0,4038 g.

III. Casein Hammarsten (von Schuchardt): 2 g.

Lfd. Nr.	Silber ccm	$\frac{1}{100}$ Thios. ccm	Freies Jod	HJ	Lfd. Nr.	Silber ccm	$\frac{1}{100}$ Thios. ccm	Freies Jod	HJ
1	2.6	0.8	0.0025	0.0307	13	3.5	12.4	0.0393	0.0051
2	6.5	15.7	0.0498	0.0333	14	5.6	19.6	0.0621	0.0090
3	4.2	5.2	0.0165	0.0371	15	4.5	13.6	0.0431	0.0141
4	5.8	11.6	0.0368	0.0371	16	5.0	16.0	0.0507	0.0128
5	4.8	11.8	0.0374	0.0230	17	4.0	12.8	0.0406	0.0102
6	4.8	12.4	0.0393	0.0218	18	4.6	14.4	0.0456	0.0128
7	4.6	13.8	0.0437	0.0154	19	3.6	12.4	0.0393	0.0064
8	4.2	13.4	0.0425	0.0115	20	3.4	10.8	0.0342	0.0090
9	3.4	10.0	0.0317	0.0115	21	3.4	9.8	0.0311	0.0128
10	3.4	11.0	0.0349	0.0090	22	2.3	7.8	0.0247	0.0051
11	3.4	10.7	0.0339	0.0090	23	3.0	8.2	0.0260	0.0115
12	3.5	10.4	0.0330	0.0115	24	2.3	6.1	0.0193	0.0102

Gesamtmenge an HJ = 0.2509

Gesamtmenge an HJ = 0,1190

Totalmenge an HJ = 0.3699 g.

IV. Casein Eberhard: 2 g.

Lfd. Nr.	Silber ccm	$\frac{1}{100}$ Thios. ccm	Freies Jod	HJ	Lfd. Nr.	Silber ccm	$\frac{1}{100}$ Thios. ccm	Freies Jod	HJ
1	2,8	3,2	0,0101	0,0256	13	3,2	11,4	0,0361	0,0051
2	5,1	13,0	0,0412	0,0243	14	4,8	17,4	0,0552	0,0064
3	2,1	1,5	0,0047	0,0218	15	4,3	17,2	0,0545	—
4	2,6	2,5	0,0079	0,0256	16	5,1	19,2	0,0609	0,0038
5	3,1	3,4	0,0108	0,0294	17	4,7	18,1	0,0574	0,0026
6	2,9	3,8	0,0120	0,0256	18	4,1	15,6	0,0495	0,0026
7	2,6	3,9	0,0124	0,0218	19	3,8	13,7	0,0434	0,0051
8	2,6	5,4	0,0171	0,0166	20	4,0	14,2	0,0450	0,0064
9	2,4	5,2	0,0165	0,0141	21	3,7	13,6	0,0431	0,0038
10	2,1	5,0	0,0159	0,0115	22	3,5	12,0	0,0380	0,0064
11	2,1	5,2	0,0165	0,0102	23	3,6	12,3	0,0390	0,0064
12	2,0	4,7	0,0149	0,0102	24	2,6	8,3	0,0263	0,0064

Gesamtmenge an HJ = 0,2367

Gesamtmenge an HJ = 0,0550

Totalmenge an HJ = 0,2917 g.

V. Albumin aus Eigelb, coagulirt (Grübler): 2 g.

Lfd. Nr.	Silber ccm	$\frac{1}{100}$ Thios. ccm	Freies Jod	HJ	Lfd. Nr.	Silber ccm	$\frac{1}{100}$ Thios. ccm	Freies Jod	HJ
1	11,0	3,8	0,0120	0,1293	13	5,4	16,8	0,0533	0,0154
2	6,2	5,8	0,0184	0,0614	14	5,2	18,0	0,0571	0,0090
3	6,7	9,6	0,0304	0,0550	15	6,0	20,6	0,0653	0,0115
4	5,9	9,6	0,0304	0,0448	16	4,8	16,4	0,0520	0,0090
5	5,3	9,8	0,0311	0,0371	17	4,2	15,4	0,0488	0,0051
6	5,0	10,6	0,0336	0,0307	18	4,5	14,4	0,0456	0,0115
7	4,3	8,8	0,0279	0,0269	19	4,1	12,6	0,0399	0,0128
8	4,0	7,8	0,0247	0,0256	20	3,6	10,6	0,0336	0,0128
9	3,9	7,2	0,0228	0,0269	21	3,3	9,6	0,0304	0,0115
10	3,8	10,2	0,0323	0,0154	22	2,7	8,4	0,0266	0,0077
11	5,5	18,1	0,0574	0,0128	23	3,0	9,0	0,0285	0,0115
12	6,1	20,6	0,0653	0,0128	24	2,6	6,4	0,0203	0,0128

Gesamtmenge an HJ = 0,4787

Gesamtmenge an HJ = 0,1306

Totalmenge an HJ = 0,6093 g.

VI. Vitellin aus Eigelb (Schuchardt): 2 g.

Lfd. Nr.	Silber ccm	$\frac{1}{100}$ Thios. ccm	Freies Jod	HJ	Lfd. Nr.	Silber ccm	$\frac{1}{100}$ Thios. ccm	Freies Jod	HJ
1	9.4	2.0	0.0063	0.1139	13	6.7	20.8	0.0659	0.0192
2	5.8	3.6	0.0114	0.0627	14	6.0	17.6	0.0558	0.0205
3	7.2	8.6	0.0273	0.0653	15	5.6	17.4	0.0552	0.0166
4	6.5	9.2	0.0292	0.0538	16	5.8	16.6	0.0526	0.0218
5	6.1	10.4	0.0330	0.0448	17	6.7	17.0	0.0539	0.0320
6	5.8	9.6	0.0304	0.0435	18	4.0	11.6	0.0368	0.0141
7	5.4	9.5	0.0301	0.0384	19	5.1	13.0	0.0412	0.0243
8	5.1	9.4	0.0298	0.0358	20	4.4	11.4	0.0361	0.0205
9	4.0	7.6	0.0241	0.0397	21	4.2	9.7	0.0307	0.0230
10	5.7	16.6	0.0526	0.0205	22	3.8	10.6	0.0336	0.0154
11	6.0	17.2	0.0545	0.0218	23	3.6	8.5	0.0269	0.0192
12	6.3	18.8	0.0596	0.0205	24	3.7	7.6	0.0241	0.0230

Gesamtmenge an HJ = 0.5607

Gesamtmenge an HJ = 0.2496

Totalmenge an HJ = 0.8103 g.

Die folgende Tabelle diene zur Orientirung über die bis dahin gewonnenen Resultate.

Albuminstoff	Jodwasserstoff
Krystall. Eieralbumin	0.5324 g
Casein pur. entfettet	0.4038 »
Casein Hammarsten	0.3699 »
Casein Eberhard	0.2917 »
Albumin aus Eigelb	0.6093 »
Vitellin aus Eigelb	0.8103 »

Dass die genannten Albuminstoffe frei von Silbernitrat zersetzenden Substanzen waren, stellte ich durch Vorversuche fest: 1 g des Eiweissstoffes wurde in 100 ccm Wasser sus-

pendirt und 24 Stunden bei 40° hingestellt, dann abgekühlt und filtrirt: das Filtrat wurde auf Zusatz eines Tropfens Silberlösung (Kaliumchromat als Indicator) dauernd roth: ebenso, wenn nach Ablauf der 24 Stunden die Eiweiss suspension noch kurz zum Sieden erhitzt wurde.

Wir sehen also, dass, abgesehen von der Genese der Jodwasserstoffsäure, unter möglichst gleichen Bedingungen die Caseine durch ihre geringe Oxydirbarkeit in einen gewissen Gegensatz treten zu den Albuminen, und dass hier wieder die Kernalbumine (Albumine aus Eigelb und Vitellin) durch eine grössere Oxydirbarkeit als das coagulirte Eieralbumin charakterisirt sind.

Interessant ist weiter die Frage: Wie verhält sich unter gleichen Versuchsverhältnissen eine Combination verschiedener (denaturirter) Albuminstoffe, wie wir dieselben leicht durch Trocknung specifischer Organgewebe erhalten können? Ist, falls die Reaction bei Blutwärme stattfände, bei Gegenwart von Wasser die Rolle des Jods mit der des activirten Sauerstoffs innerhalb des lebenden Organismus zu parallelisiren? Kommt den einzelnen Organen eine specifische Oxydirbarkeit, ein specifisches Sauerstoffbedürfniss zu, das etwa mit der Energie der Function, also der Bedeutung des Organs für den Gesamtstoffwechsel in Beziehung zu bringen wäre? Die letzteren Fragen sollen mich weiter beschäftigen, der zuerst aufgeworfenen suchte ich wie folgt näher zu treten: Das betreffende Gewebe wurde (ganz frisch) von Fett und Bindegewebe möglichst befreit, fein zerschnitten und bei 80° getrocknet; dann fein pulverisirt. So erhielt ich ein Gemenge verschiedener Albuminstoffe (Albumin, Globulin, Nucleoalbumin) und den Geweben eigenthümlicher organischer wie anorganischer Verbindungen, soweit dieselben durch den Trocknungsprocess nicht zersetzt sind: zur Hauptsache jedoch liegt coagulirtes Eiweiss vor. Aus diesem Grunde muss auch dieses bei der Jodbehandlung als die Hauptquelle der HJ angesehen werden, indem eine geringfügige Absorption, die Zersetzung von Silberlösung durch Asche und organische Verbindungen, namentlich während der ersten Jodirung nicht absolut auszuschliessen ist.

I. Pancreas (vom Kalb).

Lfd. Nr.	Silber ccm	^{1/10} Thios. ccm	Freies Jod	HJ	Lfd. Nr.	Silber ccm	^{1/10} Thios. ccm	Freies Jod	HJ
1	18,4	8,0	0,0254	0,2099	13	6,2	17,8	0,0564	0,0230
2	10,2	8,4	0,0266	0,1037	14	5,7	16,2	0,0514	0,0218
3	10,2	10,8	0,0342	0,0960	15	5,6	18,1	0,0574	0,0141
4	7,8	9,5	0,0301	0,0691	16	4,9	16,2	0,0514	0,0115
5	6,9	8,5	0,0269	0,0614	17	5,2	16,8	0,0533	0,0128
6	5,0	6,6	0,0209	0,0435	18	4,2	13,8	0,0437	0,0102
7	7,5	16,4	0,0520	0,0435	19	4,0	12,2	0,0387	0,0128
8	7,5	18,1	0,0574	0,0384	20	3,2	9,7	0,0307	0,0102
9	7,0	17,6	0,0558	0,0333	21	3,4	8,6	0,0273	0,0166
10	5,6	15,8	0,0501	0,0205	22	3,1	8,3	0,0263	0,0128
11	5,0	12,6	0,0399	0,0243	23	3,0	7,8	0,0247	0,0141
12	4,2	10,2	0,0323	0,0218	24	2,2	5,5	0,0174	0,0102

Gesamtmenge an HJ = 0,7654

Gesamtmenge an HJ = 0,1701

Totalmenge an HJ = 0,9355 g.

Zur Kontrolle dieses Ergebnisses behandelte ich in gleicher Weise einen auf anderem Wege aus der Pancreasdrüse gewonnenen Albuminstoff, und zwar das nach Oefele von E. Merck dargestellte Pancreaseiweiss (wie üblich extrahiert, coaguliert, ausgewaschen): ich erhielt folgendes Resultat:

II. Pancreaseiweiss (nach Oefele): 2 g.

Lfd. Nr.	Silber ccm	^{1/10} Thios. ccm	Freies Jod	HJ	Lfd. Nr.	Silber ccm	^{1/10} Thios. ccm	Freies Jod	HJ
1	25,9	20,0	0,0634	0,2675	7	4,4	4,3	0,0136	0,0422
2	10,4	6,4	0,0203	0,1126	8	6,7	8,8	0,0279	0,0576
3	7,4	5,0	0,0159	0,0781	9	5,4	7,4	0,0235	0,0461
4	6,4	3,8	0,0120	0,0704	10	4,5	6,4	0,0203	0,0371
5	6,0	3,2	0,0101	0,0666	11	4,0	6,5	0,0206	0,0307
6	5,6	2,6	0,0082	0,0627	12	4,0	6,8	0,0216	0,0294

Gesamtmenge an HJ = 0,6579

Gesamtmenge an HJ = 0,2431

Lfd. Nr.	Silber cem	$\frac{1}{100}$ Thios. cem	Freies Jod	HJ	Lfd. Nr.	Silber cem	$\frac{1}{100}$ Thios. cem	Freies Jod	HJ
13	4.8	10,1	0,0320	0,0294	19	3,6	9,4	0,0298	0,0166
14	4.8	11,8	0,0374	0,0269	20	3,5	8,5	0,0269	0,0179
15	5,0	13,5	0,0428	0,0205	21	2,6	7,9	0,0250	0,0077
16	4,1	11,6	0,0368	0,0154	22	2,9	6,6	0,0209	0,0166
17	4,2	10,8	0,0342	0,0192	23	2,9	5,6	0,0178	0,0192
18	3,6	10,2	0,0323	0,0141	24	2,7	4,8	0,0152	0,0192

Gesamtmenge an HJ = 0,1255

Gesamtmenge an HJ = 0,0972

Totalmenge an HJ = 1,1237 g.

Das Oefele'sche Eiweiss besitzt demnach eine grössere Oxydirbarkeit als das von mir dargestellte Trockenpräparat.

Beide Stoffe sind jedoch verwandt, wie folgende Reflexion beweist: Berechnet man den Quotienten aus den ersten 12 Jodirungen und der Summe sämtlicher Ordinaten, so finden wir $\frac{11237}{9010} = 1,25$, $\frac{9355}{7654} = 1,23$; für die letzten 12 Jodirungen ergibt sich $\frac{11237}{2227} = 5$; $\frac{9355}{1701} = 5,4$. Beide Curven verlaufen also fast parallel (die HJ-Menge als Ordinate, die Zahl der Jodirungen und zwar das Mittel aus je drei Jodirungen als Abscisse abgetragen):

III. Thyreoidea (Schaf), getrocknet und pulverisirt wie I. 2 g.

Lfd. Nr.	Silber ccm	^{1/10} Thios. ccm	Freies Jod	HJ	Lfd. Nr.	Silber ccm	^{1/10} Thios. ccm	Freies Jod	HJ
1	14.9	3.0	0.0095	0.1818	13	4.9	14.2	0.0450	0.0179
2	9.8	4.7	0.0149	0.1101	14	5.2	16.2	0.0514	0.0141
3	7.7	6.0	0.0190	0.0794	15	5.4	15.6	0.0495	0.0192
4	7.6	6.8	0.0216	0.0755	16	6.1	16.2	0.0514	0.0256
5	7.2	9.0	0.0285	0.0640	17	5.2	14.8	0.0469	0.0192
6	7.3	8.8	0.0279	0.0653	18	5.6	14.8	0.0469	0.0243
7	8.1	15.6	0.0495	0.0538	19	5.3	12.4	0.0393	0.0282
8	7.0	15.4	0.0488	0.0410	20	3.9	10.4	0.0330	0.0154
9	6.3	14.4	0.0456	0.0358	21	4.0	9.8	0.0311	0.0205
10	5.2	12.8	0.0406	0.0256	22	3.5	8.8	0.0279	0.0166
11	4.4	11.2	0.0355	0.0205	23	3.3	7.4	0.0235	0.0179
12	4.5	10.4	0.0330	0.0243	24	2.6	5.8	0.0184	0.0154

Gesamtmenge an HJ = 0.7771

Gesamtmenge an HJ = 0.2343

Totalmenge an HJ = 1.0114 g

IV. Thyreoidea (Schwein): 2 g.

Lfd. Nr.	Silber ccm	^{1/10} Thios. ccm	Freies Jod	HJ	Lfd. Nr.	Silber ccm	^{1/10} Thios. ccm	Freies Jod	HJ
1	14.0	4.0	0.0127	0.1664	13	5.4	15.6	0.0495	0.0192
2	7.8	4.3	0.0136	0.0858	14	5.4	16.6	0.0526	0.0166
3	11.0	7.8	0.0247	0.1165	15	5.5	16.8	0.0533	0.0166
4	8.3	8.4	0.0266	0.0794	16	6.0	14.6	0.0463	0.0307
5	7.2	8.3	0.0263	0.0653	17	4.7	14.4	0.0456	0.0141
6	4.4	5.4	0.0171	0.0397	18	4.4	13.6	0.0431	0.0128
7	6.2	10.6	0.0336	0.0461	19	4.8	13.0	0.0412	0.0205
8	7.1	14.2	0.0450	0.0461	20	4.2	11.5	0.0365	0.0166
9	6.4	13.8	0.0437	0.0384	21	3.8	9.6	0.0304	0.0179
10	7.1	15.4	0.0488	0.0422	22	3.6	9.6	0.0304	0.0154
11	5.2	11.6	0.0368	0.0294	23	3.6	7.8	0.0247	0.0218
12	5.1	11.4	0.0361	0.0294	24	3.5	6.4	0.0203	0.0243

Gesamtmenge an HJ = 0.7847

Gesamtmenge an HJ = 0.2265

Totalmenge an HJ = 1.0112.

Interessant ist die völlige Uebereinstimmung der Befunde III und IV; man könnte geneigt sein, hieraus den Schluss zu ziehen, dass den einzelnen thierischen Organen eine ganz spezifische Oxydirbarkeit eigenthümlich sei. Der Gedanke ist freilich verlockend, doch noch nicht genügend fundirt.

V. Milzgewebe (vom Rind): die Milzpulpa wurde möglichst vom Stroma getrennt und dann getrocknet.

Lfd. Nr.	Silber ccm	$\frac{1}{10}$ Thios. ccm	Freies Jod	HJ	Lfd. Nr.	Silber ccm	$\frac{1}{10}$ Thios. ccm	Freies Jod	HJ
1	19.8	6.4	0.0203	0.2330	13	5.4	14.4	0.0456	0.0230
2	9.6	7.0	0.0222	0.1011	14	5.6	16.2	0.0514	0.0205
3	9.2	9.5	0.0301	0.0810	15	5.9	15.8	0.0501	0.0243
4	7.7	8.0	0.0254	0.0730	16	5.0	11.6	0.0268	0.0269
5	5.8	6.8	0.0216	0.0525	17	5.2	12.2	0.0387	0.0282
6	5.9	6.2	0.0197	0.0550	18	4.7	10.6	0.0336	0.0256
7	7.3	15.2	0.0482	0.0448	19	5.9	10.0	0.0317	0.0435
8	7.4	15.6	0.0495	0.0435	20	3.9	8.6	0.0273	0.0230
9	5.7	12.1	0.0384	0.0346	21	4.1	7.0	0.0222	0.0307
10	4.8	10.5	0.0333	0.0282	22	3.0	6.0	0.0190	0.0192
11	4.6	9.8	0.0311	0.0282	23	3.0	4.7	0.0149	0.0230
12	5.0	9.6	0.0304	0.0333	24	3.3	4.4	0.0139	0.0282
Gesamtmenge an HJ = 0.8082					Gesamtmenge an HJ = 0.3161				

Totalmenge an HJ = 1.1243 g.

VI. Leber (vom Rind).

Lfd. Nr.	Silber ccm	$\frac{1}{10}$ Thios. ccm	Freies Jod	HJ	Lfd. Nr.	Silber ccm	$\frac{1}{10}$ Thios. ccm	Freies Jod	HJ
1	15.7	6.0	0.0190	0.1818	5	6.6	5.1	0.0162	0.0678
2	11.1	8.4	0.0266	0.1152	6	6.0	4.2	0.0133	0.0627
3	11.2	9.3	0.0295	0.1139	7	8.4	13.2	0.0418	0.0653
4	8.8	7.2	0.0228	0.0896	8	7.8	12.4	0.0393	0.0602
Gesamtmenge an HJ = 0.5005					Gesamtmenge an HJ = 0.2560				

Lfd. Nr.	Silber cem	¹ / ₁₀₀ Thios. cem	Freies Jod	HJ	Lfd. Nr.	Silber cem	¹ / ₁₀₀ Thios. cem	Freies Jod	HJ
9	6.0	9.2	0,0292	0,0474	17	5.4	11,4	0,0361	0,0333
10	5.7	8.2	0,0260	0,0461	18	4.0	8,4	0,0266	0,0243
11	4.7	5.2	0,0165	0,0435	19	4.2	8.2	0,0260	0,0282
12	4.2	4.1	0,0130	0,0410	20	4.1	6.8	0,0216	0,0307
13	6.2	13.8	0,0437	0,0358	21	4.0	6.0	0,0190	0,0320
14	6.4	16.2	0,0514	0,0294	22	4.0	5.0	0,0159	0,0346
15	6.4	14.6	0,0463	0,0358	23	3.0	3.8	0,0120	0,0269
16	6.2	14.4	0,0456	0,0333	24	3.4	3.0	0,0095	0,0346
Gesamtmenge an HJ = 0,3123					Gesamtmenge an HJ = 0,2446				

Totalmenge an HJ = 1,3134 g.

VII. Testikel (vom Kalb, 6 Wochen alt).

Lfd. Nr.	Silber cem	¹ / ₁₀₀ Thios. cem	Freies Jod	HJ	Lfd. Nr.	Silber cem	¹ / ₁₀₀ Thios. cem	Freies Jod	HJ
1	19.0	1.8	0,0057	0,2381	13	6.4	11.6	0,0368	0,0448
2	8.0	2.0	0,0063	0,0960	14	5.8	11.8	0,0374	0,0371
3	7.8	2.8	0,0089	0,0909	15	5.0	11.2	0,0355	0,0282
4	8.6	3.0	0,0095	0,1011	16	4.7	10.0	0,0317	0,0282
5	7.1	3.2	0,0101	0,0781	17	4.4	9.0	0,0285	0,0282
6	6.6	3.6	0,0114	0,0730	18	4.2	9.2	0,0292	0,0243
7	9.2	14.6	0,0463	0,0717	19	4.4	8.6	0,0273	0,0294
8	8.7	15.4	0,0488	0,0627	20	4.3	7.8	0,0247	0,0294
9	7.7	14.6	0,0463	0,0525	21	4.4	8.0	0,0254	0,0307
10	6.0	11.2	0,0355	0,0410	22	3.6	6.8	0,0216	0,0243
11	5.4	9.2	0,0292	0,0397	23	3.3	5.2	0,0165	0,0256
12	5.0	8.4	0,0266	0,0371	24	3.4	5.0	0,0159	0,0269
Gesamtmenge an HJ = 0,9819					Gesamtmenge an HJ = 0,3571				

Totalmenge an HJ = 1,3390 g.

VIII. Lens crystallina (vom Schwein).

Lfd. Nr.	Silber ccm	^{1/10} Thios. ccm	Freies Jod	HJ	Lfd. Nr.	Silber ccm	^{1/10} Thios. ccm	Freies Jod	HJ
1	8,0	2,0	0,0063	0,0960	13	5,2	16,0	0,0507	0,0154
2	8,7	4,0	0,0127	0,0986	14	4,8	15,8	0,0501	0,0102
3	6,2	3,0	0,0095	0,0704	15	4,8	15,2	0,0482	0,0128
4	6,2	3,8	0,0120	0,0666	16	4,3	16,2	0,0514	0,0038
5	5,0	3,9	0,0124	0,0512	17	4,4	15,8	0,0501	0,0051
6	5,0	6,2	0,0197	0,0435	18	4,7	15,8	0,0501	0,0090
7	4,4	9,4	0,0298	0,0294	19	4,4	14,5	0,0460	0,0102
8	4,5	11,8	0,0374	0,0192	20	3,6	12,8	0,0406	0,0051
9	4,8	14,0	0,0444	0,0166	21	3,4	10,5	0,0333	0,0102
10	4,0	13,1	0,0415	0,0090	22	4,2	13,4	0,0425	0,0115
11	4,5	14,0	0,0444	0,0128	23	4,0	11,6	0,0368	0,0141
12	4,7	14,3	0,0453	0,0141	24	3,8	11,2	0,0355	0,0128
Gesamtmenge an HJ = 0,5274					Gesamtmenge an HJ = 0,1202				

Totalmenge an HJ = 0,6476 g.

Aus diesen wenigen Beispielen folgt, dass die Oxydirbarkeit der einzelnen Organgewebe sehr verschieden ist: je mehr die Kernsubstanz dem Zellprotoplasma gegenüber in den Vordergrund tritt, desto grösser erscheint die Oxydirbarkeit: folgende Tabelle möge die Uebersicht erleichtern:

Gewebe	Gesamtmenge an HJ
Pankreas (Kalb)	0,9355 g
Thyreoidea (Schaf)	1,0114 "
Thyreoidea (Schwein)	1,0112 "
Milz (Rind)	1,1243 "
Leber (Rind)	1,3134 "
Testikel (Kalb)	1,3390 "
Linse (Schwein)	0,6476 "

Zwischen den kernreichen Organgeweben und den Geweben, in denen das Zellprotoplasma überwiegt, scheint hinsichtlich der Oxydirbarkeit eine ähnliche Relation zu bestehen wie zwischen dem Vitellin und Albumin.

III.

Es soll jetzt die Menge der Jodwasserstoffsäure ermittelt werden, wenn Jod. resubl. auf einfache Albuminstoffe bei Blutwärme verschieden lange einwirkt. Als Titrirflüssigkeiten dienen $\frac{1}{10}$ Silberlösung und $\frac{1}{20}$ Thiosulfat (1 ccm = 0,00635 g freies Jod).

Casein. pur., entfettet, 2 g werden in 80 ccm Wasser vertheilt, mit 1,5 g Jod versetzt und 24 Stunden bei Blutwärme (unter öfterem Umschütteln) hingestellt. Nach Herausnahme aus dem Thermostaten wird die Probe zunächst abgekühlt, dann filtrirt, mit 38° warmem Wasser ausgewaschen, so dass im Ganzen 100 ccm Filtrat resultiren. 30 ccm dieses Filtrats erfordern bei directer Titration mit Silberlösung (Mittel aus 2 Versuchen) 0,88 ccm; bei Titration mit $\frac{1}{20}$ Thiosulfat: 0,15 ccm; auf 2 g Casein kommen also 2,93 ccm Silber und 0,5 ccm Thiosulfat. $0,5 \cdot 0,00635 = 0,00317$ g freies Jod = 0,25 ccm Silber. 2 g entwickeln also $(2,93 - 0,25) \cdot 0,0128 = 0,0343$ g Hl.

Bei 2×24 stündiger Einwirkung von Jod auf 2 g Casein. pur. fand ich 3,4 ccm Silberlösung, 0,75 ccm $\frac{1}{20}$ Thiosulfat, d. h. 0,0048 g freies Jod = 0,38 ccm Silber; also Hl = 0,0387 g.

Die gleichen Versuche wurden mit Casein Hammarsten und Casein Eberhard, Vitellin¹⁾ aus Eigelb, Albumin aus Eigelb, Albumin aus Eiweiss coagulirt und gereinigt, Nuclein (von E. Merck) angestellt, ich bringe die Resultate in tabellarischer Uebersicht:

¹⁾ 1 g Vitellin, in 80 ccm Wasser vertheilt, 20 Stunden bei Blutwärme hingestellt, filtrirt; das Filtrat mit Silberlösung titrirt (K_2CrO_4 als Indicator) verlangt 0,96 ccm bis zur dauernden Rothfärbung. Niederschlag in NH_3 leicht löslich; das restirende Vitellin wird vom Filter ab gespült, kurz mit 50 ccm Wasser zum Sieden erhitzt, filtrirt und wie oben titrirt; dauernde Rothfärbung nach dem 1. Tropfen Silberlösung. Diese 0,96 ccm sind nach der Jodirung in Abzug zu bringen.

2 g	Silberlösung nach				Thiolsulfat nach			
	24 St.	48 St.	72 St.	96 St.	24 St.	48 St.	72 St.	96 St.
	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm
1. Casein pur. entf. . .	2.93	3.4	10.4	—	0.5	0.75	12.5	—
2. Casein Hammarsten	3.16	3.15	—	3.83	0.9	0.84	—	1.08
3. Casein Eberhard . .	2.14	2.74	—	3.73	0.07	0.13	—	1.32
4. Vitellin (Eigelb) . .	8.68	11.48	10.38	—	1.32	2.0	2.33	—
5. Albumin (Eigelb) . .	10.5	13.13	15.39	—	1.74	4.72	9.12	—
6. Albumin (Eiweiss) coagulirt	5.16	9.0	9.72	—	2.06	6.66	5.72	—
7. Nuclein Horbaczewsky	13.7	23.4	26.46	—	8.24	21.84	24.16	—
8. Nuclein (Hefe) . . .	6.54	8.8	12.6	—	2.18	2.93	8.93	—

2 g	Freies Jod nach				Jodwasserstoff nach			
	24 St.	48 St.	72 St.	96 St.	24 St.	48 St.	72 St.	96 St.
	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm
1. Casein pur. entf. . .	0,00317	0,0048	0,0794	—	0,0343	0,0387	0,0538	—
2. Casein Hammarsten	0,0058	0,0053	—	0,0069	0,0345	0,0349	—	0,0421
3. Casein Eberhard . .	0,0005	0,0027	—	0,0084	0,0269	0,0324	—	0,0393
4. Vitellin (Eigelb) . .	0,0084	0,0127	0,0148	—	0,1027	0,1344	0,1179	—
5. Albumin (Eigelb) . .	0,0108	0,030	0,0579	—	0,1234	0,1374	0,1386	—
6. Albumin (Eiweiss) coagulirt	0,0131	0,0424	0,0364	—	0,0984	0,0716	0,0878	—
7. Nuclein Horbaczewsky	0,0524	0,1387	0,1534	—	0,1226	0,1598	0,1860	—
8. Nuclein (Hefe) . . .	0,0138	0,0186	0,0566	—	0,0698	0,0940	0,1042	—

Hierdurch ist der bereits (S. 347) erwähnte Befund bestätigt, dass

1. das Casein durch seine geringe Oxydirbarkeit ausgezeichnet ist,
2. die Kernalbumine eine höhere Oxydirbarkeit zeigen als das coagulirte Eieralbumin.

Jetzt folgt die quantitative Bestimmung der HJ bei discontinuirlicher Einwirkung von Jod (bei Blutwärme) auf die gleiche Menge Eiweiss; Dauer der jedesmaligen Reaction 24 Stunden.

Krystallisirtes Eieralbumin: 2 g in 80 ccm Wasser vertheilt, 1,5 g Jod hinzugefügt, 24 Stunden bei Blutwärme aufbewahrt, abgekühlt, filtrirt, ausgewaschen, bis 100 ccm Filtrat vorhanden sind: das schwach braun gefärbte Eiweiss wird vom Filter in die Entwicklungsflasche abgespült, mit 80 ccm Wasser versetzt und abermals auf 24 Stunden bei Blutwärme hingestellt. Nun folgt die Untersuchung des obigen Filtrats nach dem üblichen Verfahren, und zwar verlangen 30 ccm des Filtrats bei directer Titration 2,0 ccm Silberlösung, 30 weitere ccm 0,6 ccm $\frac{1}{20}$ Thiosulfat; demnach 2 g krystall. Albumin: 6,66 ccm $\frac{1}{10}$ Silber und 2,0 ccm $\frac{1}{20}$ Thiosulfat. Das Filtrat enthält also $2,0 \cdot 0,00635 = 0,0127$ g freies Jod = 1 ccm $\frac{1}{10}$ Silberlösung, auf HJ entfallen 5,66 ccm Ag = 0,0724 g HJ.

In gleicher Weise wurden mehrere Albuminstoffe untersucht, das Ergebniss ordne ich wieder tabellarisch:

1. Krystallisirtes Eieralbumin: 2 g.

Lfd. Nr.	Silber ccm	$\frac{1}{20}$ Thios. ccm	Freies Jod	HJ	Lfd. Nr.	Silber ccm	$\frac{1}{20}$ Thios. ccm	Freies Jod	HJ
1	6.66	2.0	0.0127	0.0724	7	4.1	6.0	0.0381	0.0140
2	3.68	2.1	0.0134	0.0336	8	3.5	5.4	0.0342	0.0102
3	5.0	4.0	0.0254	0.0384	9	3.82	5.9	0.0380	0.0104
4	4.8	4.8	0.0300	0.0312	10	3.88	6.48	0.0412	0.0082
5	5.99	8.5	0.0540	0.0222	11	3.20	5.0	0.0318	0.0089
6	4.3	5.5	0.0350	0.0197					
Gesammtmenge an HJ = 0.2175				Gesammtmenge an HJ = 0.0517					

Totalmenge an HJ = 0.2692 g.

2. Krystallisirtes Eieralbumin: 2 g.

Lfd. Nr.	Silber ccm	^{1/20} Thios. ccm	Freies Jod	HJ	Lfd. Nr.	Silber ccm	^{1/20} Thios. ccm	Freies Jod	HJ	
1	6,82	3,36	0,0214	0,0658	7	4,0	5,5	0,0350	0,0159	
2	5,2	3,64	0,0232	0,0432	8	3,4	5,0	0,0318	0,0116	
3	5,26	5,26	0,0334	0,0338	9	3,3	4,94	0,0314	0,0104	
4	5,4	5,2	0,0330	0,0358	10	4,16	6,3	0,0400	0,0128	
5	5,56	7,08	0,0450	0,0258	11	3,2	5,0	0,0318	0,0090	
6	5,14	6,42	0,0408	0,0246						
Gesammtmenge an HJ = 0,2290					Gesammtmenge an HJ = 0,0597					
Totalmenge an HJ = 0,2887 g.										

3. Vitellin aus Eigelb: 2 g.

Lfd. Nr.	Silber ccm	^{1/20} Thios. ccm	Freies Jod	HJ	Lfd. Nr.	Silber ccm	^{1/20} Thios. ccm	Freies Jod	HJ	
1	9,214	2,85	0,0180	0,0997	7	4,36	6,24	0,0396	0,0159	
2	7,22	5,16	0,0328	0,0592	8	4,0	6,0	0,0382	0,0128	
3	5,6	6,0	0,0382	0,0332	9	3,8	5,3	0,0336	0,0148	
4	6,34	7,28	0,0464	0,0346	10	3,99	5,78	0,0368	0,0140	
5	5,4	6,58	0,0420	0,0268	11	3,54	6,06	0,0385	0,0069	
6	6,04	8,12	0,0516	0,0254						
Gesammtmenge an HJ = 0,2789					Gesammtmenge an HJ = 0,0644					
Totalmenge an HJ = 0,3433 g.										

4. Albumin aus Eiweiss (von Grübler), nicht coagulirt: enthält noch sämtliches Ovomucoid, organische Verbindungen, Chloralkalien, Alkalicarbonate, Phosphate etc. — Weil dieses Präparat stark verunreinigt, war folgender Vorversuch nöthig: 3 g werden in 250 ccm Wasser vertheilt und 24 Stunden bei 50° hingestellt (ein sehr kleiner Theil blieb ungelöst, war also schon geronnen): dann durch Erhitzen und vorsichtigen Zusatz verdünnter Essigsäure coagulirt, filtrirt, das Coagulat heiss ausgewaschen, das Filtrat auf 150 ccm eingedampft, abgekühlt.

1) Nach Abzug der auf Chlor entfallenden Cubikcentimeter Silberlösung (pro 1 g 0,96 ccm).

mit Jod (1,5 g) versetzt und 2×24 Stunden bei 50° gehalten: dann abgekühlt, filtrirt, das Filtrat beträgt 149 ccm: 20 ccm werden direct mit Silberlösung titrirt, erfordern 3,05 ccm.: von Thiosulfat sind für 20 ccm Filtrat 1,7 ccm nöthig, $14,9 \cdot 1,525 = 22,72$ (Jodwasserstoff, Jod, Chlor): $0,85 \cdot 14,9 = 12,67 \cdot 0,00635 = 0,0805$ g freies Jod = 6,34 ccm Ag: 3 g des Eiweisspräparates enthalten demnach soviel der oben genannten Substanzen (Ovomucoid, Chlor etc.), dass diese nach erfolgter Jodbehandlung für sich $22,72 - 6,34$ ccm Ag = 16,38 ccm Silberlösung in Anspruch nehmen: mithin absorbiren 2 g Albumin aus Eiweiss, abgesehen von dem Eiweiss an sich, 10,92 ccm Silberlösung (Jodwasserstoff und Chlor): diese Zahl ist von der bei der ersten Titration gefundenen abzuziehen, in der Annahme, dass die verunreinigenden Stoffe schon bei der ersten Jodbehandlung zum grössten Theil extrahirt und oxydirt werden. Titrire ich 20 weitere Cubikcentimeter des eingedampften Filtrats nach vorherigem Erhitzen mit Zinkstaub, Filtriren etc., so sind 3,5 ccm erforderlich, für 3 g also $14,9 \cdot 1,75 = 26,08$ ccm: auf durch Zink reducirebare Substanzen kommen also $26,08 - 22,72 = 3,36$ ccm, auf 1,5 g: 1,6 ccm Silberlösung = 0,0205 g HJ = 0,0212 g CH_3 .

(Es ist anzunehmen, dass Ovomucoid als eiweissartige Substanz bei Behandlung mit Jod ebenfalls Jodoform bildet, die Begründung dieser Annahme bleibt einer späteren Arbeit vorbehalten.)

Albumin aus Eiweiss (nicht coagulirt).

Lfd. Nr.	Silber ccm	$\frac{1}{20}$ Thios. ccm	Freies Jod	HJ	Lfd. Nr.	Silber ccm	$\frac{1}{20}$ Thios. ccm	Freies Jod	HJ
1	4.66	0.45	0.0028	0.0568	7	3.1	3.5	0.0222	0.0172
2	5.78	1.47	0.0094	0.0646	8	3.0	4.0	0.0254	0.0128
3	3.74	1.28	0.0082	0.0396	9	2.88	4.12	0.0262	0.0105
4	4.08	2.04	0.0120	0.0392	10	3.46	4.02	0.0256	0.0186
5	3.28	2.46	0.0156	0.0264	11	3.10	4.12	0.0262	0.0134
6	4.0	2.7	0.0172	0.0338					

Gesammtmenge an HJ = 0.2604

Gesammtmenge an HJ = 0.0725

Totalmenge an HJ = 0.3329 g.

5. Albumin aus Eiweiss, coagulirt und gereinigt (Grübler), 2 g, chlorfrei.

Lfd. Nr.	Silber ccm	^{1/20} Thios. ccm	Freies Jod	HJ	Lfd. Nr.	Silber ccm	^{1/20} Thios. ccm	Freies Jod	HJ
1	4.5	1.0	0.0062	0.05121	7	4.0	5.0	0.0318	0.0192
2	4.5	2.0	0.0127	0.0448	8	3.88	4.48	0.0284	0.0210
3	4.5	3.0	0.0190	0.0384	9	4.02	5.52	0.0350	0.0162
4	4.72	3.42	0.0220	0.0382	10	3.42	4.82	0.0306	0.0130
5	5.1	5.0	0.0318	0.0332	11	3.06	4.5	0.0285	0.0102
6	4.6	5.0	0.0318	0.0268					

Gesammtmenge an HJ = 0.2326

Gesammtmenge an HJ = 0.0796

Totalmenge an HJ = 0.3122 g.

6. Casein Hammarsten: 2 g.

Lfd. Nr.	Silber ccm	^{1/20} Thios. ccm	Freies Jod	HJ	Lfd. Nr.	Silber ccm	^{1/20} Thios. ccm	Freies Jod	HJ
1	3.16	0.9	0.0058	0.0346	7	3.3	6.0	0.0381	0.0038
2	5.92	4.56	0.0290	0.0466	8	3.0	5.7	0.0362	0.0020
3	4.5	4.3	0.0274	0.0300	9	3.04	5.56	0.0354	0.0030
4	4.1	4.42	0.0280	0.0244	10	3.92	7.06	0.0448	0.0050
5	4.86	8.36	0.0530	0.0088	11	3.24	5.6	0.0356	0.0056
6	3.64	6.28	0.0399	0.0064					

Gesammtmenge an HJ = 0.1508

Gesammtmenge an HJ = 0.0194

Totalmenge an HJ = 0.1702 g.

Zur Erleichterung der Uebersicht diene folgende Tabelle:

Albuminstoff	Jodwasserstoff (Blutwärme)	Tabelle von S. 346
1. Krystallisirtes Eieralbumin	0.2692 g	} 0.5324
2. Krystallisirtes Eieralbumin	0.2887 >	
3. Vitellin aus Eigelb	0.3433 >	0.8103 (0.6093)
4. Albumineiweiss nicht coagulirt	0.3329 >	—
5. Albumineiweiss coagulirt	0.3122 >	—
6. Casein Hammarsten	0.1702 >	0.3699

1) Dieser Versuch musste schon nach 16 Stunden abgebrochen werden, weil ich unerwartet für einige Zeit an der Fortsetzung der Arbeit verhindert wurde.

Bei mehr oder weniger intensiver Jodwirkung bildet also Vitellin stets am meisten, Casein am wenigsten Jodwasserstoffsäure.

IV.

Dieser Abschnitt soll uns mit einigen weiteren Jodirungsproducten der Albuminstoffe beschäftigen bezw. bekannt machen; zunächst mit dem Jodoform. Den qualitativen Nachweis desselben führte ich in Anlehnung an zwei frühere Arbeiten¹⁾ in folgender Weise: 1,5 g Albumin aus Eiweiss, bereits mehrfach jodirt und ausgewaschen, wird abermals bei geringem Jodüberschuss in 200 ccm Wasser vertheilt, 24 Stunden bei Blutwärme gehalten, abgekühlt, filtrirt: zu dem Filtrat setze man frisch und ziemlich dick gekochte Stärkelösung, schüttelt und filtrirt. Läuft die Flüssigkeit blau oder hellbraun durch, so setzt man nochmals Stärke hinzu, filtrirt durch ein neues Filter etc., bis sämtliches freie Jod heraus ist. Dann folgt Oxydation des HJ durch vorsichtigen Zusatz von (2%iger) Natriumnitritlösung und etwas verdünnter Schwefelsäure: das gebildete Jod wird genau wie oben wieder durch Stärke entfernt. Dieses jodfreie Schlussfiltrat wird mit etwas Zinkstaub erhitzt, filtrirt und mit Stärke und salpetriger Säure auf HJ geprüft: ich erhielt so regelmässig positives Ergebniss und beziehe dasselbe auf Jodoform, weil Jodsäure wegen der gleichzeitigen Entstehung von freier HJ aus früher angeführten Gründen nicht in Frage kommen kann. Quantitativ wurde das Jodoform wie folgt bestimmt:

1,5 g Albumin aus Eiweiss, nicht coagulirt (cfr. p. 357) werden in 80 ccm Wasser gelöst, mit Jod (1,5 g) versetzt und einige Zeit (16 Stunden) bei Blutwärme hingestellt: nach Ablauf dieser Zeit war der grösste Theil des Eiweisses coagulirt und in klarer hellgelber Flüssigkeit abgesetzt. Nun folgt Abkühlen und Filtration: dieselbe ergibt nebst Waschwasser 80 ccm Flüssigkeit A, in der noch geringe Mengen von durch Hitze

1) 1. Ueber Jodoformnachweis und Jodoformzersetzung. Archiv. intern. VIII, 1 u. 2. — 2. Nachweis des Jodoforms neben einigen bekannten organischen Jodverbindungen. Id. VIII, 3 u. 4.

coagulablem Eiweiss enthalten sind. 20 ccm von A werden sofort nach beendeter Filtration direct mit $\frac{1}{10}$ Silberlösung titirt, verlangen 2,6 ccm: 20 ccm erhitze man (nach Zusatz von etwas Zinkcarbonat), filtrire und titire das klare Filtrat ebenfalls mit Silberlösung, es ergibt sich die gleiche Zahl 2,6 ccm (wegen des geringen Jodgehalts ist eine Verminderung der Titrationsgrösse durch Bildung von Jodsäure auszuschliessen; demnach beeinträchtigt ein geringer Eiweissgehalt das Resultat der Silbertitration nicht): I. Titration. Weitere 20 ccm von A erhitze ich nun mit etwas (chlorfreiem!) Zinkstaub, filtrire, titire wieder mit Silberlösung und erhalte z. B. 2,7 ccm: hierbei spielen sich folgende Reactionen ab: aus Jod und HI wird Jodzink, aus Jodoform: Jodzink und Acetylen: $2\text{CHI}_3 + 3\text{Zn} = 3\text{ZnJ}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$. Das Acetylen entweicht beim Erwärmen, sodass nach Filtration eine Lösung von Jodzink restirt: II. Titration. Eine dritte Messung mit $\frac{1}{20}$ Thiosulfat gibt das freie Jod an, 20 ccm verlangen bis zur Entfärbung 0,15 ccm: das Filtrat A enthält also $4 \cdot 0,15 \cdot 0,00635 = 0,00381$ g freies Jod, entsprechend 0,3 ccm $\frac{1}{10}$ Silberlösung: an freiem Jod plus HI plus Chlor etc. enthält Filtrat A soviel, wie $4 \cdot 2,6 = 10,4$ ccm $\frac{1}{10}$ Ag entspricht; auf HI plus Chlor etc. kommen demnach $10,4 - 0,3 = 10,1$ ccm Silberlösung, auf HI allein (cfr. p. 357): $10,1 - 1,5 \cdot 5,46 = 10,1 - 8,19 = 1,91$ ccm $\frac{1}{10}$ Ag.

Die II. Titration ergibt im Ganzen $4 \cdot 2,7 - 1,5 \cdot 5,46 = 2,61$ ccm Ag für HI: auf Jod plus HI entfallen (I. Titration): $1,91 - 0,3 = 2,21$ ccm: mithin auf Jodoform $2,61 - 2,21$ ccm Ag = 0,4 ccm $\frac{1}{10}$ Silberlösung = $0,4 \cdot 0,0128$ g HI = 0,0051 g = $0,0051$ g Jod = $\frac{0,0051 \cdot 394}{381} = 0,0053$ g CHI_3 .

Der nächste Zweck der folgenden Untersuchungen war, das molekulare Verhältniss zu bestimmen, in welchem bei der Jodirung von Albuminstoffen Jodwasserstoffsäure und Jodoform sich bilden.

I. 1,5 g Albumin aus Eiweiss geben bei der Jodirung folgende Resultate:

Lfd. Nr.	Silber		1/20 Thios. ccm	Freies Jod	Jodwasserstoff	Jodoform
	direct titirt ccm	nach Reduction ccm				
1	1,21	1,21	0,6	0,0038	0,0116	—
2	3,71	3,98	—	—	0,0475	0,0036
3	2,1	2,5	0,65	0,0041	0,0230	0,0053
4	2,33	3,0	1,25	0,0079	0,0219	0,0089
5	2,56	3,3	2,2	0,0140	0,0187	0,0098
6	2,18	2,83	1,92	0,0122	0,0156	0,0086
7	2,5	3,34	2,76	0,0175	0,0143	0,0110
8	2,56	3,3	2,75	0,0175	0,0151	0,0097
9	2,46	3,28	2,43	0,0154	0,0160	0,0107
10	1,73	2,3	1,49	0,0095	0,0125	0,0075
					0,1962	0,0751

Nach S. 358 sind von der berechneten Jodoformmenge noch 0,0212 g abzuziehen, sodass also aus dem Eiweiss an sich in 10 Versuchen 0,1962 g HI und 0,0539 g CHI₃ entstanden sind oder 1 g CHI₃ : 3,6 g HI.

II. 1 g Albumin aus Eiweiss, nicht coagulirt (wie I).

Lfd. Nr.	Silber		1/20 Thios. ccm	Freies Jod	Jodwasserstoff	Jodoform
	direct titirt ccm	nach Reduction ccm				
1	2,91	2,91	—	—	0,0372	—
2	1,86	2,01	—	—	0,0238	0,0020
3	1,9	2,19	0,62	0,0039	0,0205	0,0039
4	1,87	2,28	1,1	0,0070	0,0169	0,0054
5	1,9	2,24	1,68	0,0107	0,0137	0,0046
6	1,87	2,50	1,65	0,0105	0,0133	0,0083
7	2,63	3,39	2,83	0,0180	0,0155	0,0099
(45)					0,1409	0,0341

Nach Abzug der üblichen Correction (S. 358) ergibt sich für 1 g Albumin aus Eiweiss in 7 Versuchen 0,1409 g HJ und $0,0341 - 0,0140 = 0,0201$ g CHI_3 oder 1 g $\text{CHI}_3 : 7$ g HJ.

III. 1 g Albumin aus Eiweiss, nicht coagulirt: im Versuch 1 dauerte die Jodwirkung 2×24 Stunden.

Lfd. Nr.	Silber		$\frac{1}{2}\%$ Thios.	Freies Jod	Jodwasserstoff	Jodoform
	direct titirt ccm	nach Reduction ccm				
1	4.06	4.06	—	—	0,0520	—
2	2.15	2.5	0.65	0,0041	0,0224	0,0058
3	2.14	2.69	1.17	0,0074	0,0200	0,0072
4	1.9	2.35	1.12	0,0071	0,0172	0,0060
5	1.94	2.43	1.71	0,0109	0,0138	0,0065
6	2.02	2.61	2.24	0,0142	0,0115	0,0078
					0,1369	0,0333

In 6 Versuchen bilden 1 g Eiweiss 0,1369 g HJ und 0,0193 g CHI_3 oder 1 g $\text{CHI}_3 : 7$ g HJ.

IV. Das jodirte Eiweiss aus Versuch II und III wird combinirt zu 2 g und so der Jodbehandlung unterworfen (zwei Versuche), heiss ausgewaschen.

Lfd. Nr.	Silber		$\frac{1}{2}\%$ Thios.	Freies Jod	Jodwasserstoff	Jodoform
	direct titirt ccm	nach Reduction ccm				
1	4.41	5.94	4.08	0,0259	0,0303	0,0198
2	3.13	4.14	2.85	0,0181	0,0218	0,0133
					0,0521	0,0331

V. Drei Proben (Versuch I, II und III) werden vereinigt mit Jod behandelt (drei Versuche), das jodirte Eiweiss jedes Mal auf dem Filter heiss ausgewaschen.

Lfd. Nr.	Silber		Thios.	Fries Jod	Jodwasserstoff	Jodoform
	direct titirt	nach Reduction				
	ccm	ccm	ccm			
1	4.62	5.71	3.57	0.0227	0.0362	0.0142
2	6.48	7.99	6.48	0.0411	0.0415	0.0193
3	4.77	6.01	5.94	0.0377	0.0227	0.0150
					0.1004	0.0495

Addiren wir die Resultate der Versuche II, III, IV und V, so ergibt sich 0.4303 g HIJ auf 0.1220 g CHI_3 oder 1 g CHI_3 auf 3.53 g HIJ oder 1 Mol. CHI_3 auf $\frac{3.53 \cdot 394}{128} = 10.9$ Mol. HIJ oder rund 1 Mol. Jodoform auf 11 Mol. Jodwasserstoff.

Aus Versuch I folgt das Verhältniss 1 : 3.6 g HIJ oder 1 Mol. CHI_3 : $\frac{3.6 \cdot 394}{128} = 11$ Mol. HIJ, also das gleiche Resultat.

Ist nach Beendigung einer Jodirung das Eiweisspräparat wieder vom Filter abgospült, in der Entwicklungflasche gesammelt und mit 300 ccm ausgekochtem Wasser aufgeschwemmt, sorgt man ferner für geringen Jodüberschuss und lässt die Temperatur des Thermostaten allmählich bis 40° ansteigen, so lässt sich regelmässig eine höchst wichtige Beobachtung machen (gleichgültig, wie gross die Zahl der vorausgegangenen Jodirungen war): aus dem am Grunde des Gefässes befindlichen Jodeiweiss steigen Gasbläschen auf, die mit dem Ansteigen der Temperatur immer zahlreicher werden bis zu einer bestimmten Grenze, die scheinbar durch Anreicherung der Oxydationsproducte stipulirt wird: nach Umschütteln beginnt die Gasentwicklung sehr bald von Neuem. Ich fahndete auf Kohlensäure und construirte folgenden Apparat:

I. Gasometer mit Luft gefüllt.	II. Kaliapparat zur Absorption von CO_2	III. Natronkalkrohr. 60 cm lang. mit Natronkalk zu gleichem Zweck gefüllt.	IV. Reagensgläschen leer: zu ver- hüten, dass aus V Flüssigkeit ins Natronkalk- rohr gelangt.
	V. Entwicklungsflasche. 300 ccm Inhalt. 250 ccm ausge- kochten Wassers enthaltend, ferner jodirtes Eiweiss und Jod in Ueberschuss.		VI. Reagensglas, zur Hälfte mit Wasser gefüllt, zur Aufnahme von Joddämpfen.
VII. Reagensglas mit Baryumhydrat- lösung, zur Absorp- tion von in V ent- standener CO_2 .		VIII. Ein gleiches Gläschen wie VII.	IX. Natronkalkröhrchen, um CO_2 der Luft von VII und VIII abzuschliessen.

Dass die Gasometerluft nach dem Austritt aus III völlig kohlenstofffrei war, wurde durch Controllversuche mittelst Barytlösung festgestellt. Solche Luft wurde einige Stunden in langsamem Strom durch die Gefässe II bis VI hindurchgeleitet, bevor ich die Verbindung mit VII herstellte. Ich bemerke noch, dass in V das zuführende Glasröhrchen einige Centimeter oberhalb des Flüssigkeitsniveaus endete, also nicht eintauchte. Nach diesen vorbereitenden Operationen brachte ich die Entwicklungsflasche V in ein auf 38° eingestelltes Wasserbad. Schon nach 2—4 stündiger Durchleitung zeigte sich in VII an der Mündung des zuführenden Röhrchens ein deutlicher Anflug von BaCO_3 , nach 24 Stunden in VII selbst ein nicht unerheblicher Niederschlag von BaCO_3 . Dieser Versuch wurde mehrfach ausgeführt und stets mit positivem Resultat. Demnach erachte ich die sehr wichtige Thatsache für erwiesen, dass bei der Oxydation von Eiweiss mittelst Jod bei Blutwärme neben freier Jodwasserstoffsäure und Jodoform stets auch Kohlensäure entsteht. Diese Kohlensäure

kann nicht durch Zersetzung von Jodoform entstanden sein, da nach meinen Erfahrungen (l. c.) mit Wasser angefeuchtetes Jodoform bei Luftzutritt erst bei etwa 80° in Jod, Kohlensäure und Kohlenoxyd zerfällt (zwei getrennte chemische Vorgänge), während beim Kochen des Jodoforms mit Wasser eine solche Zersetzung überhaupt nicht eintritt.

Bekannt ist nun, dass bei der Darstellung von Jodoform durch Erwärmen von Alkohol mit Jod und Alkali neben Jodkali auch Ameisensaures Kali entsteht, dass ferner im Allgemeinen Jodoform aus Verbindungen, welche die Gruppe $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})-\text{C}$ oder $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}$ enthalten, durch Alkali und Jod gewonnen werden kann. Handelte es sich bei der Oxydation von Eiweiss durch Jod um die Beteiligung einer ähnlichen Gruppe, so mussten neben den bereits ermittelten Verbindungen CO_2 , H_2 , CH_4 noch bestimmte organische Säuren aus der Gruppe der Fettsäuren entstehen und nachweisbar sein. Betrachtet man den oben bezeichneten Atomcomplex genauer, so kommen bei der Oxydation zweifellos in erster Linie Ameisensäure und Essigsäure in Frage. Auf diese Säuren wurde in folgender Weise geprüft: Je 5 g Albumin aus Eiweiss, nicht coagulirt, wurden in üblicher Weise mit Jod behandelt (bei einer Temperatur, die 40° nicht überstieg); auf 5 g Eiweiss kamen durchschnittlich 300 ccm Wasser. Die Filtrate der ersten vier Jodirungen wurden jedes Mal nur für die Bestimmung von H_2 und CH_4 , nicht für den Nachweis obiger Säuren verwerthet; die dann folgenden jedoch gesammelt, bis im Ganzen 3 Liter Flüssigkeit vorhanden waren: ich erwärmte dann auf 50°, fügte unter öfterem Umschütteln vorsichtig Silberoxyd hinzu und filtrirte mit Kieselguhr. Die Filtration ging nur langsam von statten, und man konnte beobachten, dass nach Ablauf von etwa $\frac{1}{2}$ Stunde nicht nur das Filtrat, sondern auch der Rest der noch nicht filtrirten Flüssigkeit dunkelbraun geworden waren. Es konnte sich hier um die Zersetzung von Ameisensaurem Silber handeln: um einen etwaigen Rest desselben noch zu retten, neutralisirte ich das schwach saure jodfreie Filtrat mit Natriumcarbonat und dampfte die 3 Liter auf 500 ccm ein. Dann wurde verdünnte Schwefelsäure zu-

gefügt und destillirt. Es resultirten 250 ccm Destillat von deutlich saurer Reaction, die nach Neutralisirung mit Na_2CO_3 vorsichtig zur Trockne eingedampft wurden. Mit diesem Rückstand führte ich folgende Reactionen aus:

a) eine kleine Probe wird mit Silbernitratlösung gekocht, sie färbt sich deutlich hellbraun:

b) eine 2. Probe wird mit concentrirter Schwefelsäure übergossen: deutlicher Geruch nach Essigsäure. Erwärme ich eine neue Probe des Rückstandes nach Zusatz von Aethylalkohol und eines gleichen Volumens concentrirter Schwefelsäure, so ist essigsaurer Aethylester an seinem angenehmen, erfrischenden Geruch leicht zu erkennen:

c) eine weitere Probe des mittelst Silberoxyd von Jod befreiten Rückstandes wird im trockenen Reagensglas mit Arsenrioxyd erhitzt, es entweichen unangenehm riechende Dämpfe von Kakodyloxyd:

d) der Rest des Rückstandes wird mit etwas Wasser aufgenommen, mit verdünnter HCl vorsichtig neutralisirt, dann mit neutraler Eisenchloridlösung versetzt: die Lösung färbt sich dunkelroth: beim Kochen scheidet sich ein rostfarbiger flockig-gelatinöser Niederschlag (basisch essigsaures Eisenoxyd) ab.

Auf dem Seite 366 beschriebenen Wege ging stets, wie erwähnt, ein Theil der Ameisensäure verloren: zur Entfernung von Jod, Jodoform und Jodwasserstoff benutzte ich daher ein anderes Verfahren, mit Hülfe dessen sich Ameisensäure und Essigsäure stets ohne merkliche Verluste als Destillationsproducte gewinnen liessen; dasselbe fand für die weiteren von mir untersuchten Albuminstoffe Anwendung und wurde so ausgeführt: 5 g des Eiweissstoffes in 500 ccm Wasser vertheilt, mit 1,5 g Jod versetzt, 24 Stunden bei Blutwärme aufbewahrt, dann filtrirt: quantitative Bestimmung von Jod, Jodwasserstoff, Jodoform durch die üblichen drei Titrationsen: hierzu waren stets 90 ccm Filtrat nöthig, also je 30 ccm für jede Titration: der Rest des Filtrats, ca. 410 ccm, wird mit 10 g Quecksilber tüchtig geschüttelt, 15—20 Minuten lang;

hierdurch eliminire ich freies Jod und Jodoform¹⁾ als Quecksilberjodür, filtrire mittelst Kieselguhr letzteres ab; setze zu dem klaren Filtrat 1—2 ccm stark verdünnte Salzsäure und tropfenweise dünne (1—2%ige) Lösung von reiner Jodsäure: starke Jodabscheidung. Die Oxydation der Jodwasserstoffsäure ist vollendet, sobald eine dem nunmehr stark jodhaltigen Filtrat entnommene Probe in einem Reagensglas auf Zusatz eines Tropfens Jodsäurelösung keine stärkere Braunfärbung mehr erkennen lässt. Nun wird, nachdem das Filtrat noch etwa 1 Stunde ruhig gestanden; das freie Jod nochmals mit Quecksilber ausgeschüttelt, vom Jodür abfiltrirt, und das klare Filtrat an einer Probe von 5 ccm in folgender Weise auf HI oder HIO₃ geprüft: ich versetze die Probe mit etwas Stärkelösung, füge je 1 Tropfen Natriumnitrit und verdünnte Schwefelsäure hinzu; tritt keine Blaufärbung ein, ist HI abwesend, tritt diese auf nunmehrigen Zusatz von Zinkstaub ein, so ist Jodsäure vorhanden. Ist die Reaction nur schwach, bleibt ein Gehalt an HI oder HIO₃ vor der Hand unberücksichtigt; bei stärkerer Reaction kann nochmaliger Zusatz von HI oder HIO₃ und nachfolgendes Ausschütteln mit Quecksilber das Jod entfernen. Nachdem das Filtrat also möglichst von Jod befreit ist, folgt Neutralisation mit Natriumcarbonat und Eindampfen auf etwa $\frac{1}{10}$ des Volumens; in dieser Weise wurden stets ca. 6—8 Liter Filtrat behandelt, sodass nach dem Eindampfen 300—500 ccm Flüssigkeit resultirten. Diese Flüssigkeit versetzte ich zunächst vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure: erfolgte wieder Braunfärbung, so schüttelte ich nochmals mit Quecksilber aus, filtrirte, setzte verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss hinzu und unterwarf die gesammte Menge der Destillation. Das Destillat war sauer, jodfrei und wurde

1. als solches (Silberprobe auf HCOOH nach Zusatz von NH₃),
2. neutralisirt und zur Trockne eingedampft,

¹⁾ Nachweis des Jodoforms neben einigen bekannten organischen Jodverbindungen. l. c.

3. neutralisirt, stark eingeeengt und abermals mit SO_4H_2 destillirt

auf Ameisensäure und Essigsäure untersucht.

Die Seite 367 erwähnten Reactionen fielen stets positiv aus. Der Rest des nach 2 erhaltenen Rückstandes wird noch im Reagensglase mit concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt: ein an die Mündung des Röhrchens gebrachter, mit Palladiumchlorürlösung getränkter Streifen Fliesspapier wird sofort schwarz (Kohlenoxydentwicklung). Bei der Jodirung von Albumin aus Eiweiss, nicht coagulirt, entstehen demnach unter den angegebenen Bedingungen (Blutwärme etc.) folgende Producte:

1. Freie Jodwasserstoffsäure,
2. Jodoform,
3. Ameisensäure,
4. Essigsäure,
5. Kohlensäure,
6. Ammoniumjodid.

Albumin aus Eiweiss, coagulirt, gereinigt (Grübler).

Ein vorzügliches Präparat, globulinfrei, nur Spuren von Ovomuroid und Asche enthaltend, chlorfrei: ausgezeichnet für die vorstehend beschriebenen Analysen geeignet. Ich bemerke, dass ich, um eine grössere Ausbeute an den betreffenden Jodirungsproducten zu erhalten, die Temperaturbedingungen etwas intensiver gestaltete, in folgender Weise: Bei Beginn der Reaction zeigte das Thermometer des Thermostaten 30° ; im Laufe der nächsten 3 Stunden liess ich diese Temperatur langsam ansteigen auf 60° und auf diesem Punkte 4 Stunden verharren, dann allmählich innerhalb 12—16 Stunden wieder auf 30° heruntergehen, sodass also die Reactionstemperatur 30° nicht unter-, 60° nicht überschritt: die Mischung wurde öfter umgeschüttelt. Sämmtliche, bei dem nicht coagulirten Präparat gemachten Beobachtungen liessen sich auch an diesem coagulirten Albumin bestätigen, soweit sie die qualitative Analyse der Jodirungsproducte betreffen. Bei der quantitativen

Bestimmung erhielt ich mit 5 g Albumin aus Eiweiss, coagulirt (jedes Mal in 500 ccm Wasser suspendirt), folgende Resultate:

5 g Albumin aus Eiweiss, coagulirt (18 Versuche).

Lfd. Nr.	Silber		$\frac{1}{20}$ Thios. ccm	Freies Jod	Jodwasserstoff	Jodoform
	direct titirt ccm	nach Reduction ccm				
1	12.77	13.28	2.07	0.0131	0.1503	0.0067
2	15.50	17.05	3.1	0.0197	0.1786	0.0202
3	18.43	19.87	5.7	0.0362	0.1994	0.0188
4	16.92	19.19	10.8	0.0686	0.1475	0.0296
5	13.47	15.6	9.69	0.0615	0.1105	0.0279
6	11.87	14.26	9.83	0.0624	0.0891	0.0312
7	12.58	15.04	14.4	0.0914	0.0689	0.0321
8	13.76	15.94	15.5	0.0985	0.0768	0.0285
9	11.73	14.3	13.4	0.0851	0.0644	0.0335
10	13.02	15.24	17.6	0.1118	0.0540	0.0290
11	13.14	15.37	18.35	0.1165	0.0508	0.0291
12	13.06	15.75	18.66	0.1185	0.0477	0.0350
13	14.94	17.84	25.88	0.1643	0.0261	0.0377
14	10.78	12.68	15.98	0.1015	0.0357	0.0249
15	11.25	13.14	16.69	0.1060	0.0371	0.0248
16	10.78	13.6	18.12	0.1151	0.0220	0.0367
17	7.92	9.62	11.3	0.0718	0.0291	0.0224
18	8.25	9.9	13.76	0.0874	0.0175	0.0217
					1.4055	0.4898

10 g Albumin aus Eiweiss, coagulirt (17 Versuche).

Lfde. Nr.	Silber		L ₂₀ Thios. ccm	Freies Jod	Jodwasser- stoff	Jodoform
	direct titirt ccm	nach Reduction ccm				
1	16,84	16,84	0,79	0,0050	0,2104	—
2	22,4	23,46	2,24	0,0142	0,2724	0,0142
3	18,9	20,48	3,47	0,0220	0,2198	0,0208
4	21,24	24,41	8,97	0,0570	0,2144	0,0412
5	19,2	21,44	8,00	0,0508	0,1946	0,0293
6	18,94	20,98	10,78	0,0685	0,1734	0,0267
7	23,12	26,46	12,66	0,0804	0,2149	0,0434
8	17,0	19,38	11,32	0,0719	0,1452	0,0311
9	17,5	20,41	15,16	0,0963	0,1270	0,0378
10	17,75	20,7	15,37	0,0976	0,1288	0,0384
11	15,75	18,43	10,05	0,0638	0,1373	0,0349
12	15,6	19,4	14,04	0,0892	0,1098	0,0492
13	14,31	17,65	14,31	0,0909	0,0915	0,0434
14	13,13	15,75	10,5	0,0667	0,1009	0,0341
15	13,50	15,85	14,15	0,0899	0,0822	0,0307
16	8,59	10,96	10,1	0,0641	0,0453	0,0309
17	9,24	11,77	9,24	0,0587	0,0591	0,0330
					2,5270	0,5391

Beide Proben (5 g von der 1., 10 g von der 2. Versuchsserie) werden vereinigt und zwecks Auswaschens des Jodoforms bei möglichst geringem Jodüberschuss, wie üblich, weiter behandelt; es ergibt sich folgendes Resultat:

15 g jodirtes Eiweiss, coagulirt (12 Versuche). Combinirte Probe.

Erlde. Nr.	Silber		Thios. ccm	Freies Jod	Jodwasser- stoff	Jodoform
	direct titirt ccm	nach Reduction ccm				
1	7,68	8,96	7,68	0,0488	0,0492	0,0170
2	7,25	8,99	8,7	0,0552	0,0371	0,0229
3	7,11	8,63	7,11	0,0451	0,0449	0,0201
4	7,91	9,29	8,79	0,0558	0,0449	0,0183
5	8,79	10,26	10,84	0,0688	0,0431	0,0194
6	10,16	11,68	12,2	0,0775	0,0516	0,0201
7	6,64	7,70	6,64	0,0422	0,0425	0,0142
8	9,19	10,15	10,15	0,0645	0,0527	0,0129
9	11,34	12,82	10,36	0,0658	0,0788	0,0195
10	10,83	12,26	10,39	0,0660	0,0722	0,0190
11	8,63	10,16	7,63	0,0485	0,0617	0,0202
12	10,85	12,4	11,47	0,0728	0,0655	0,0204
					0,6442	0,2240

Addiren wir die aus den 3 Versuchsserien erhaltenen Resultate, so ergibt sich:

Menge des Eiweisses	Jodwasserstoff	Jodoform
5 g	1,4055	0,4898
10 "	2,5270	0,5391
15 "	0,6442	0,2240
	4,5767	1,2529

Hieraus berechnet sich das Verhältniss 1 g CHI_3 : 3,65 g HI oder 1 Mol. CHI_3 : $\frac{3,65 \cdot 394}{128} = 11,2$ Mol. HI , oder rund 1 Mol. CHI_3 : 11 Mol. HI , das geringe Plus entspricht etwa der Jodbildung durch Asche. Die qualitative Prüfung auf Kohlen-

säure wurde genau, wie Seite 365 angegeben, mit der combinirten Probe (15 g), also nachdem zahlreiche Jodirungen voraufgegangen waren, ausgeführt: schon nach einer Stunde zeigte das Barytröhrchen Ausscheidung von BaCO_3 .

Zur Prüfung auf Essigsäure und Ameisensäure wurden die aus den Versuchen 6 bis 17 stammenden Filtrate (der 5 g- und 10 g-Probe), wie bereits erörtert, mit Quecksilber von Jod und Jodoform befreit, die restirende Jodwasserstoffsäure mittelst dünner Salzsäure und Jodsäure oxydirt, das ausgeschiedene Jod abermals mit Quecksilber eliminirt, filtrirt, das Filtrat mit Na_2CO_3 neutralisirt und eingedampft. Es ergaben sich zum Schluss 500 ccm Flüssigkeit; diese wurden vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure versetzt: das etwa freigewordene Jod durch Schütteln mit Quecksilber entfernt; dann nach Zusatz von mehr Schwefelsäure: Destillation. Das Destillat, ca. 250 ccm, jodfrei, reagirte deutlich sauer: eine Probe, neutralisirt, färbte sich mit neutraler Eisenchloridlösung dunkelroth, schied beim Kochen den bekannten rostfarbigen Niederschlag von basisch essigsauerm Eisenoxyd ab. Eine zweite Probe des Destillats wurde mit Ammoniak gesättigt und mit Silbernitratlösung erhitzt; sie färbte sich deutlich braun. Den Rest des Destillats neutralisirte ich mit Na_2CO_3 und verdampfte zur Trockne: der Rückstand gab ausser den soeben beschriebenen Reactionen (nach entsprechender Behandlung: Lösung, Neutralisirung etc.) noch folgende: eine Probe lässt beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure scharfen Essigsäuregeruch erkennen, eine zweite Probe nach Zusatz von Aethylalkohol und Erwärmen mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure: deutlichen Geruch nach Essigäther: eine dritte Probe, mit Arsenrioxyd erhitzt, den bekannten Kakodylgeruch; der Rest, etwa $\frac{3}{4}$ des Gesammtrückstandes, wird mit concentrirter Schwefelsäure im Reagenzglase leicht erwärmt: ein Streifen mit Palladiumchlorür getränkten Fließpapiers, vor die Mündung des Gläschens gehalten, wird sofort schwarz. Somit ergeben sich bei der Jodirung des coagulirten Albumins die gleichen Resultate wie bei dem nicht coagulirten Eiweiss: Entstehung von

1. Jodwasserstoff und
2. Jodoform im molekularen Verhältniss 11 : 1,
3. Kohlensäure,
4. Essigsäure,
5. Ameisensäure,
6. Ammoniumjodid.

Ich hebe besonders hervor, dass sämtliche Anfangfiltrate nach der zweiten Ausschüttelung mit Quecksilber, mit Phosphorwolframsäure und Salzsäure auf weitere Spaltungsproducte des Eiweissmoleküls meistens mit negativem Resultate geprüft wurden, nur selten minimale Trübung zeigten.

— Eine weitere Frage ist von Interesse: Wie verhält sich bei diesen Jodirungen die Abspaltung von Amidstickstoff, bezw. welcher Theil der nachgewiesenen Jodwasserstoffsäure ist in gebundener Form, welcher frei? Der Destillationsrückstand von Seite 373, aus 2×12 Versuchen herrührend, wird mit Natronlauge alkalisirt, destillirt, die Destillationsproducte direct in 50 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalschwefelsäure hinüber getrieben: nach $\frac{1}{2}$ Stunde Beendigung des Versuchs, Rücktitration mit $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge, 45 ccm sind zur Neutralisirung nöthig, mithin entfallen auf Ammoniak nur 5 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsäure $= 5 \cdot 0,0017 = 0,0085$ g $\text{NH}_3 = 0,0725$ g NH_4J . Die Gesamtmenge der jodhaltigen Filtrate betrug, wie das Protokollbuch ergibt, 9037 ccm: die obige Destillation wurde ausgeführt, nachdem in jedem der 24 Versuche zuvor je 90 ccm für die drei Titrationsen verbraucht waren: mithin entspricht das berechnete NH_4J nur $9037 - 24 \cdot 90 = 6877$ ccm Filtrat; das NH_4J beträgt demnach für das Gesamtfiltrat: 0,0953 g; auch diese Zahl ist noch zu klein, da bei dem Einengen der Schlussfiltrate nach Neutralisation mit Na_2CO_3 Verluste an NH_3 unvermeidlich waren. Genaue NH_3 -Bestimmung folgt später. In jenen 2×12 Versuchen wurde an Jodwasserstoffsäure gebildet insgesamt 1,7721 g, also ist nach obiger Berechnung nur der 18. Theil der HJ in gebundener Form vorhanden und als NH_4J titirt worden: das aus dem Eiweissmolekül freiwerdende Ammoniak tritt mit dem stets vorhandenen Jod zunächst in folgende Reaction: $6 \text{NH}_4\text{OH} + 6 \text{J}$

= 5 NH₄J + NH₄JO₃ + 3 H₂O. Die freie Jodwasserstoffsäure reducirt sofort die Jodsäure: 5 NH₄J + NH₄JO₃ + 6 HJ = 6 NH₄J + 6 J + 3 H₂O, sodass nach völliger Bindung des Ammoniaks auf 6 Moleküle freies JH 6 Moleküle NH₄J zu rechnen sind: einer Verminderung der freien HJ geht demnach eine Zunahme der gebundenen parallel, ohne dass jedoch eine wesentliche Veränderung des Titrationswerthes eintritt.

Albumin aus Eigelb (coagulirt).

1. 5 g des (Spuren von Mineralbestandtheilen enthaltenden) Präparats werden wie üblich jodirt, in den jodhaltigen Filtraten HJ und Jodoform bestimmt: es ergibt sich folgende Tabelle (13 Versuche):

Lfd. Nr.	Silber		Thios.	Freies Jod	Jodwasserstoff	Jodoform
	direct titrirt	nach Reduction				
	ccm	ccm	ccm			
1	26.65		2.5	0.0159	0.3251	—
2	15.51		2.59	0.0164	0.1819	—
3	19.43	21.89	10.5	0.0667	0.1809	0.0326
4	16.44	19.18	13.7	0.0870	0.1228	0.0356
5	14.23	15.81	14.2	0.0904	0.0910	0.0208
6	18.25	21.28	19.68	0.1250	0.1076	0.0394
7	17.82	20.49	21.4	0.1359	0.0911	0.0348
8	13.43	16.11	17.88	0.1135	0.0575	0.0349
9	14.17	16.35	17.25	0.1097	0.0708	0.0285
10	18.58	22.32	26.23	0.1666	0.0700	0.0485
11	17.99	20.71	23.98	0.1541	0.0750	0.0354
12	22.63	25.94	23.02	0.1462	0.1423	0.0430
13	18.67	22.08	22.08	0.1402	0.0977	0.0442
					1.6137	0.3977

Das Gewichtsverhältniss des Jodoforms zur Jodwasserstoffsäure ist nach dem Resultat dieser Versuche 1 : 4.06, das molekulare Verhältniss 1 : 12.5.

II. 5 g Albumin aus Eigelb werden wie I behandelt mit folgendem Ergebniss (7 Versuche):

Lfd. Nr.	Silber		P ₂ Thios. ccm	Freies Jod	Jodwasserstoff	Jodoform
	direct titirt ccm	nach Reduction ccm				
1	30,15	31,26	1,11	0,0070	0,3789	0,01481
2	10,2	10,78	1,12	0,0071	0,1234	0,0080
3	14,39	16,22	5,18	0,0329	0,1510	0,0240
4	21,66	23,38	14,04	0,0892	0,1874	0,0226
5	16,01	18,44	15,07	0,0957	0,1085	0,0317
6	19,24	21,52	12,44	0,0789	0,1667	0,0298
7	16,56	18,36	13,79	0,0876	0,1238	0,0236
					1,2397	0,1545

1) In diesem Versuch wurden nach Ausschüttelung des freien Jods mittelst Quecksilber nochmals beide Titrations (1. directe und 2. nach Reduction mit Zink) vorgenommen; beide Werthe stimmten genau überein, die Differenz zwischen diesen und den ersten Titrationswerthen entsprach fast genau dem freien Jod; demnach war Jodoform völlig eliminiert; ferner ist die Entstehung einer anderweitigen organischen, durch Zink reducirbaren Jodverbindung (in nennenswerthen Mengen) auszuschliessen (hierüber später).

III. Die Proben I und II werden vereinigt und wie üblich der Jodwirkung unterworfen (11 Versuche):

Lfd. Nr.	Silber		1% Thios.	Freies Jod	Jodwasserstoff	Jodoform
	direct titirt ccm	nach Réduction ccm				
1	27.15	33.12	31.68	0.2012	0.1448	0.0770
2	16.9	19.53	19.53	0.1240	0.0914	0.0343
3	14.42	17.15	19.7	0.1251	0.0585	0.0355
4	16.28	19.22	21.89	0.1390	0.0684	0.0382
5	16.96	19.58	18.73	0.1189	0.0973	0.0344
6	18.67	21.42	23.77	0.1509	0.0869	0.0358
7	20.51	23.85	28.25	0.1794	0.0818	0.0434
8	17.49	20.4	22.95	0.1457	0.0771	0.0378
9	16.68	19.53	23.97	0.1522	0.0602	0.0371
10*	29.15	32.6	42.9	0.2724	0.0986	0.0448
11*	28.05	32.28	39.93	0.2536	0.1036	0.05471
					0.9686	0.4727

* Die höchste Temperatur betrug 70° (4 Stunden lang).

Ein Blick auf die letzten drei Tabellen lehrt Folgendes:

1. Die Jodwasserstoffwerthe sind im Beginn der Jodirung am höchsten, nehmen im weiteren Verlauf immer mehr ab und nur wieder zu unter energischeren Temperaturbedingungen (cfr. 10 und 11).

2. Die für das gleichzeitig entstandene Jodoform berechneten Zahlen zeigen ein fast umgekehrtes Verhalten: im Anfang finden sich kaum nachweisbare Mengen, später nähern sich die Jodoformwerthe immer mehr den Jodwasserstoffwerthen, so dass der Quotient $\frac{\text{Jodwasserstoff}}{\text{Jodoform}}$ immer kleiner wird.

Angesichts dieser Thatsachen könnte man geneigt sein, die Wirkung von Jod auf Eiweiss unter den angegebenen Be-

1) Die Versuche wurden hier abgebrochen, weil weiterhin das Jodoform immer mehr abnahm unter bedeutender Zunahme der HJ und später starke Albumosenbildung eine genaue Bestimmung des HJ unmöglich machte.

dingungen als eine einheitliche Reaction nicht zu betrachten, vielmehr den Angriffspunkt des Jods auf verschiedene Atomgruppen des Eiweissmoleküls zu verlegen. Doch man beachte weiter folgenden Versuch: 5 g mehrfach wie üblich jodirten Eiweisses wurden öfter mit 80° warmem Wasser einige Minuten tüchtig ausgeschüttelt (nachdem überschüssiges Jod möglichst entfernt war), die Filtrate jedes Mal durch Titration auf HJ und CHJ_3 geprüft: erst im Laufe zahlreicher Auswaschungen trat eine merkliche Abnahme der Differenz zwischen der directen und der nach Reduction mit Zinkstaub ausgeführten Titration ein, während die Jodwasserstoffwerthe unverhältnissmässig rascher sich verkleinerten: Demnach ist das Eiweiss befähigt, Jodoform bis zu einem gewissen Grade festzuhalten, in sich aufzuhäufen (ganz abgesehen von der Schwerlöslichkeit des Jodoforms), während Jodwasserstoff, frei oder gebunden, äusserst leicht in reactionsäquivalenter Menge in Lösung geht. Wie bereits erwähnt, hat der hohe initiale Jodwasserstoffwerth zum Theil seinen Grund in einer Verunreinigung der Albuminstoffe; hierfür spricht auch folgender Versuch: 3 g Albumin aus Eiweiss, nicht coagulirt, werden in Portionen von je 1 g im Porzellantiegel bis zur völligen Verkohlung erhitzt, die Kohle mit kochendem Wasser extrahirt, der Rückstand verascht. Asche und wässriger Extract der Kohle werden vereinigt in 200 cem Wasser vertheilt, mit 1,5 g Jod versetzt und 3×24 Stunden bei 60° gehalten. Dann Titration mit Silberlösung: Asche und Extract von 1 g des Präparats bildeten nach Abzug der auf NaCl entfallenden Cubikcentimeter Silberlösung so viel Jodid, dass zur Titration noch 2,72 cem verwendet wurden, d. h. 5 g Eiweiss = 0,1741 g HJ. Die übrigen Albuminstoffe (Albumin aus Eiweiss coagulirt, Albumin aus Eigelb und Casein) wiesen so unerhebliche Ziffern für Jodid auf, dass dieselben für die Berechnung der freien Jodwasserstoffsäure vernachlässigt werden können. Aus diesem Grunde, ferner im Hinblick auf die bereits bei Blutwärme zu constatirende Kohlensäureentwicklung, bin ich der Ansicht, dass in der initialen HJ-Bildung zur Hauptsache eine dem Eiweissmoleküle genuine Reaction zum Ausdruck kommt, die eher einer Einführung von

Jod an Stelle des am Benzolring des Tyrosins direct mit Kohlenstoff verbundenen, in Orthostellung zum Hydroxyl 1 befindlichen Wasserstoffatoms¹⁾ als einer Substitution dieses Hydroxyls 1 selbst²⁾ entspricht, zumal bekannt ist, dass bei directer Jodirung von Phenol Ortho- und Parajodphenol entstehen. Ferner zeigt bereits im ersten Jodirungsversuch das Filtrat der ersten Quecksilberschüttelung deutlich saure Reaction: diese kann nur auf freie HJ (als deren, wenn auch nebensächliche, Quelle sich auch Ovomuroid nicht absolut ausschliessen lässt) bezogen werden, weil diejenige Reaction, der die organischen Säuren ihre Entstehung verdanken, zu Beginn der Jodirung und bei Blutwärme noch wenig hervortritt. — Je zahlreicher bis zu einer gewissen Grenze die Jodirungsversuche, desto vollkommener wird das Jodoform extrahirt, desto genauer das aus der Berechnung des molekularen Verhältnisses von Jodwasserstoff zu Jodoform sich ergebende Resultat. Aus diesen Gründen breche ich die Jodirungsversuche ab, sobald das Jodoform mehrmals sehr hohe Werthe erreicht hat (etwa 2 g HJ: 1 g CHI_3).

Aus den vorstehenden drei Tabellen ergibt sich insgesamt an HJ: 3,8220 g, an CHI_3 : 1,0249 g, oder 3,7 HJ: 1 g CHI_3 , oder 11 Mol. HJ: 1 Mol. CHI_3 (cfr. S. 372 unten).

Zur qualitativen Bestimmung der übrigen Jodirungsproducte wird nach Beendigung einer jeden Jodirung (24 stündige Einwirkung von Jod auf Eiweiss unter den Seite 369 unten angegebenen Temperaturbedingungen) das stark jodhaltige Filtrat mit Quecksilber geschüttelt bis zur deutlichen Jodürbildung (etwa 15 bis 20 Minuten lang) und so das freie Jod und Jodoform eliminirt: das klare Filtrat reagirt deutlich sauer, färbt sich auf Zusatz von etwas Jodsäurelösung (2^o o) deutlich braun, noch stärker braun auf Zusatz von 1—2 cem dünner Salzsäurelösung: im Reagensglase wird eine Probe entnommen und geprüft, ob auf Zusatz von Jodsäurelösung (tropfenweise) noch braune Wolken entstehen; ist dies der Fall, so setzt man zu dem Gesamt-

1) cfr. Roesing, Inaug.-Diss., Rostock, 1891.

2) cfr. Hofmeister, Diese Zeitschrift, Bd. XXIV, S. 1 u. 2.

filtrat noch etwas mehr Jodsäure hinzu, schüttelt um und macht die gleiche Probe nochmals. Dies wird so lange fortgesetzt, bis sämtliche Jodwasserstoffsäure oxydirt ist. Das freie Jod entfernt man dann durch Ausschütteln mit Quecksilber, filtrirt vom Jodür ab, neutralisirt mit Na_2CO_3 und dampft auf ein kleines Volumen ein. So verfuhr ich jeweils mit den aus den Versuchen 1—12 (incl.), Tabelle I und 1—6 (incl.) Tabelle II restirenden (nach jedesmaligem Abzug der für 3 Titrationsen nothwendigen 150 cem) Flüssigkeitsmengen und erhielt nach beendigtem Eindampfen 300 cem schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit, die vorsichtig mit verdünnter SO_3H_2 versetzt wurde: schwache Braunfärbung, beseitigt durch Schütteln mit Quecksilber und Filtration. Nun beginnt nach stärkerem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die Destillation und wird fortgesetzt, bis 90 cem Destillat vorhanden. Dasselbe reagirt deutlich sauer: eine Probe wird mit Ammoniak übersättigt und mit AgNO_3 gekocht: deutliche Braunfärbung: Prüfung weiterer Proben auf HJ und durch Zink reducible Jodverbindungen fällt negativ aus (wahrscheinlich wegen zu starker Verdünnung). Der Rest des Destillats wird mit Na_2CO_3 vorsichtig neutralisirt und zur Trockne eingedampft: der Trockenrückstand in folgender Weise untersucht:

1. Eine kleine Probe, gelöst in Aq. dest. (5 cem), mit Fe_2Cl_6 -Lösung bis zur neutralen Reaction versetzt, deutliche Rothfärbung: bei Erwärmen dunkelroth: nach 3 Minuten langem Kochen scheidet sich ein rostbrauner flockiggelatinöser Niederschlag ab.

2. Eine zweite Probe, mit concentrirter SO_3H_2 übergossen, gibt scharfen Essigsäuregeruch.

3. Eine dritte Probe, mit Alkohol und Schwefelsäure erwärmt, zeigt deutlichen Geruch nach Essigäther.

4. Eine vierte Probe, mit Arsen trioxyd im trockenen Reagensglas erhitzt: der bekannte unangenehme Kakodylgeruch.

5. Eine weitere Probe, mit Wasser aufgenommen, mit Zinkstaub erhitzt, abgekühlt, filtrirt, mit Stärke und salpetriger Säure versetzt, färbt sich blauviolett: dieselbe Reaction tritt

ein, wenn eine sechste Probe des Rückstandes (nach Lösung in Aq. dest.) direct mit Stärke und salpetriger Säure behandelt wird.

6. Der Rest des Rückstandes wird im Reagensglas mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, schwache Joddämpfe deutlich sichtbar; nach Entfernung derselben nähert man der Mündung des Gläschens einen Streifen mit Palladiumchlorürlösung getränkten Fließpapiers und erwärmt gelinde; der Streifen schwärzt sich sehr bald.

Bei der Jodirung von «Albumin aus Eigelb» entstehen demnach folgende Producte — ich bemerke, dass der bekannte Kohlensäureversuch positiv ausfiel —:

- | | |
|----------------------------------|---|
| 1. Jodwasserstoffsäure | } Oxydationsproducte
des Fettsäuretheils
des Tyrosins
(cfr. später). |
| 2. Ammoniak als Ammoniumjodid | |
| 3. Kohlensäure | |
| 4. Ameisensäure | |
| 5. Essigsäure | |
| 6. Jodoform (1 Mol.: 11 Mol. HJ) | |

7. Eine mit Wasserdämpfen aus saurer Lösung flüchtige organische Jodverbindung, die nach genügender Alkalisirung mit Natriumcarbonat beim Erhitzen wahrscheinlich in ein Phenol-Derivat und jodwasserstoffsäures Salz zerfällt; Oxydationsproduct des aromatischen Theils des Tyrosins (cfr. später).

Es soll nun, wie bereits Seite 374 angedeutet, das molekulare Verhältniss der freien Jodwasserstoffsäure zur gebundenen genauer ermittelt werden. Der Ammoniakbestimmung wurden folgende Versuche zu Grunde gelegt: 13 (Tabelle I), 7 (Tabelle II), sämtliche Versuche von Tabelle III. Ich wiederhole dieselben tabellarisch, indem ich nur Jodoform- und Jodwasserstoffwerthe, ferner die jedesmal nach der 1. Filtration resultirenden Flüssigkeitsmengen in Cubikcentimetern angebe.

Nr.	Jodwasserstoff	Jodoform	Flüssigkeit ccm
13 I.	0,0977	0,0442	510
7 II.	0,1238	0,0236	360
1 III.	0,1448	0,0770	905
2 „	0,0914	0,0343	528
3 „	0,0585	0,0355	515
4 „	0,0684	0,0382	525
5 „	0,0973	0,0341	535
6 „	0,0869	0,0358	510
7 „	0,0818	0,0434	530
8 „	0,0771	0,0378	510
9 „	0,0602	0,0371	510
10 „	0,0986	0,0448	515
11 „	0,1036	0,0547	510
	1,1901	0,5405	6963

Für je drei Titrationsen wurden in jedem Versuch 90 ccm verbraucht, also restiren für die Ammoniakbestimmung 6963 — $13 \times 90 = 5793$ ccm Flüssigkeit. Das Verfahren war folgendes: Die jeweiligen Filtrate wurden durch Schütteln mit Quecksilber von Jod und Jodoform befreit, das Jodür abfiltrirt und die schwach sauren Filtrate sofort eingeengt, bis von den verwendeten 5793 ccm etwa 300 ccm übrig blieben. Nach dem Abkühlen alkalisirte ich mit Natronlauge (ohne grossen Ueberschuss) und trieb aus der im Schott'schen Kolben befindlichen Flüssigkeit durch Erhitzen auf dem Drahtnetz das Ammoniak direct in 50 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalschwefelsäure über. Nach beendigtem Erhitzen waren 36 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge erforderlich zur Neutralisation der noch verbliebenen Säure, also für Ammoniak verbraucht 14 ccm = $14 \cdot 0,0017 = 0,0238$ g $\text{NH}_3 = 0,203$ g NH_4J . 5793 ccm liefern also 0,203 g NH_4J , 6963 ccm demnach: 0,244 g NH_4J . Diese entsprechen aber als Titrationswerth = 0,2154 g HJ. Demnach verbleiben für freie Jodwasserstoffsäure $1,1901 - 0,2154 = 0,9747$ g HJ. Es entfallen also auf 0,244 g NH_4J : 0,9747 g HJ; auf 1 g NH_4J :

3.995 g HJ; auf 1 Mol. NH_4J : $\frac{3,995 \cdot 145}{128} = 4,52$ oder rund 4.5 Mol. HJ.

Um nun das Seite 381 (7) erwähnte noch fragliche Phenol-derivat näher kennen zu lernen, führte ich wieder mit 10 g Albumin aus Eigelb eine grosse Zahl (30) Jodirungen aus, eliminirte Jod, Jodoform und Jodwasserstoff wie üblich, dampfte ein nach genauer Neutralisation mit Na_2CO_3 und destillirte, nachdem zunächst vorsichtig tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und mit Quecksilber ausgeschüttelt, 1) Jodwasserstoff), hernach dieselbe Säure in geringem Ueberschuss zugefügt war.

Das Destillat hatte folgende Eigenschaften:

1. Es reagirte sauer, war jodbraun gefärbt, zeigte in seinem Anfangtheil (20 cem, die separat aufgefangen wurden) schwachen Jodoformgeruch, später nicht mehr.

2. Zusatz von Stärke bewirkt keine Bläufärbung, auf den folgenden Zusatz von salpetriger Säure entsteht sehr bald wieder verschwindende Violettfärbung: füge ich jetzt Zinkstaub zu der Mischung, so färbt diese sich dauernd schwarzblau (fast undurchsichtig.)

3. Der Rest des Destillats enthält ebenfalls kein freies Jod, färbt sich aber mit Stärke und salpetriger Säure rasch dauernd schwarzblau (undurchsichtig).

4. Der Anfangstheil des Destillats wird auf NH_3 -Zusatz sofort wasserklar, auf nun folgenden Zusatz von AgNO_3 -Lösung schwach grünlich, klar; beim Kochen bleibt die Farbe dieselbe, nur die Trübung wird stärker: ebenso der übrige Theil des Destillats: eine Probe wird auf NH_3 -Zusatz entfärbt, auf Zugabe von etwas Silberlösung in der Kälte sofort braunschwarz: der bräunliche Niederschlag jedoch löst sich in der Wärme sowie nach längerem Stehen wieder auf, so dass eine, wie oben, grünlich gefärbte, stark trübe Mischung entsteht.

Wir haben also in dem Destillat aus saurer Lösung neben

1) Das ausgeschiedene Jodür ging plötzlich wieder in Lösung, so dass nicht filtrirt werden brauchte; wahrscheinlich entstand Quecksilberoxyd, welches dann weitere Oxydation des Phenolderivates ermöglichte bei Gegenwart von Jod und Abwesenheit von Jodwasserstoff.

anfänglich übergehenden Spuren von Jodoform eine weitere organische Jodverbindung, aus der durch HNO_2 das Jod frei wird und die mit Silbernitrat Jodsilber bildet, jedoch Silbernitrat nicht reducirt. Der gesammte Rest des obigen Destillats wird nun mit Natriumcarbonat im Ueberschuss versetzt und nochmals der Destillation unterworfen: das neutral reagirende Destillat zeigt folgendes Verhalten:

1. Eine Probe wird mit Silberlösung erwärmt, sehr bald tritt Braunfärbung auf, die bis zum Kochen noch intensiver wird: dabei opalisirt der Anfangstheil A des Destillats (25 ccm) schwach (Jodoform), während der Rest desselben B beim Erwärmen mit Silbernitratlösung sich ebenfalls stark bräunt, aber völlig klar bleibt.

2. Eine weitere Probe von A gibt auf Zusatz von Stärke und salpetriger Säure keine Reaction; erst nach Reduction mit Zinkstaub entsteht Blaufärbung (Jodoform). B gibt weder nach Oxydation, noch nach Reduction Jodreaction, ist also völlig jodfrei.

3. Bleizuckerlösung erzeugt in B starken weissen Niederschlag, der in Essigsäure leicht löslich ist.

4. Fehling'sche Lösung scheidet beim Erwärmen mit einer weiteren Probe von B kein Oxydul ab: erst nach längerem Kochen geringer Niederschlag.

Der Rest des Destillats B, ca. 150 ccm, wird nun mit Bleiacetat gefällt, bis kein Niederschlag mehr entsteht; der Bleiniederschlag in Wasser vertheilt, mit Schwefelsäure zerlegt, filtrirt, mit Aether geschüttelt. Der Rückstand der abgegossenen Aetherlösung wird mit wenig Wasser aufgenommen und mit Silbernitratlösung versetzt: Braunfärbung schon in der Kälte. Leider reichte der Rückstand zur Ausführung weiterer Reactionen nicht aus. Doch lässt sich mit Wahrscheinlichkeit annehmen, dass durch Oxydation des aromatischen Theils des Tyrosins im vorliegenden Falle bei Gegenwart von Quecksilberoxyd (oder von Jodsäure) zunächst Parajodbrenzcatechin, hieraus bei Behandlung mit Na_2CO_3 Paraoxybrenzcatechin entstand und diese Verbindung sich bei der Destillation hauptsächlich zu Brenzcatechin zersetzt hat (ähnlich dem Oxy-

hydrochinon). Weitere Untersuchungen über dieses Oxydations- bzw. Substitutionsprodukt des Tyrosins sind im Gange.

Casein.

I. 5 g Casein Hammarsten werden in der üblichen Weise discontinuürlich jodirt (10 Versuche):

Lfd. Nr.	Silber		1/2% Thios. ccm	Freies Jod	Jodwasserstoff	Jodoform
	direct titirt ccm	nach Reduction ccm				
1*	12,86	13,37	2,08	0,0132	0,1513	0,0071
2	13,18	14,62	7,1	0,0451	0,1233	0,0190
3	14,6	16,07	11,39	0,0723	0,1140	0,0194
4	11,27	12,88	11,27	0,0716	0,0722	0,0212
5	9,99	11,66	10,56	0,0671	0,0475	0,0220
6	10,01	11,02	9,09	0,0577	0,0700	0,0135
7	8,7	9,81	7,1	0,0451	0,0659	0,0148
8	7,62	9,06	10,37	0,0658	0,0312	0,0190
9**	16,65	19,00	23,6	0,1499	0,0621	0,0307
10**	17,24	19,48	23,8	0,1500	0,0684	0,0293
					0,8059	0,1960

* Anfangsfiltrat, weil trübe, kurze Zeit mit Quecksilber geschüttelt, dann klar filtrierend.

** Höchste Temperatur: 2 Stunden lang 70°.

II. 5 g Casein Eberhard, ebenso behandelt wie I (5 Versuche):

Lfd. Nr.	Silber		1/2% Thios. ccm	Freies Jod	Jodwasserstoff	Jodoform
	direct titirt ccm	nach Reduction ccm				
1*	8,4	8,4	0,45	0,0016	0,1059	—
2	12,83	14,25	9,49	0,0603	0,1036	0,0188
3	12,56	13,83	9,66	0,0613	0,0989	0,0169
4	17,63	19,79	18,9	0,1200	0,1047	0,0282
5	12,5	13,75	14,63	0,0929	0,0664	0,0166
					0,4795	0,0805

* Anfangsfiltrat trübe, filtrirt leicht nach kurzem Schütteln mit Quecksilber.

Aus beiden Versuchsreihen ergibt sich in toto:

1,2854 g HI: 0,2765 g CHI₃.

III. Beide jodirten Caseine werden zu einer Probe vereinigt und weiter jodirt (10 Versuche):

Lfd. Nr.	Silber		Thios.	Freies Jod	Jodwasserstoff	Jodoform
	direct	nach Reduction				
	ccm	ccm	ccm			
1*	26.33	29.21	35.8	0.2271	0.1082	0.0375
2*	17.65	19.5	21.13	0.1342	0.0908	0.0243
3	13.02	14.76	17.48	0.1110	0.0548	0.0229
4	9.96	12.28	14.38	0.1040	0.0367	0.0303
5*	17.88	19.5	23.8	0.1513	0.0764	0.0213
6*	17.82	20.51	22.7	0.1440	0.0829	0.0341
7	15.15	17.65	21.13	0.1342	0.0586	0.0326
8*	19.07	21.91	25.6	0.1626	0.0801	0.0370
9	15.52	17.75	22.74	0.1444	0.0531	0.0291
10*	21.25	23.93	28.71	0.1823	0.0883	0.0349
					0.7299	0.3040

* Temperatur 2 Stunden bis 70°.

Insgesamt erhält man aus den drei Serien:

2.0153 g HJ : 0.5805 g CHI_3 .

3.5 g HJ : 1 g CHI_3 .

11 Mol. HJ : 1 Mol. CHI_3 .

(cfr. Seite 364, 372, 379 oben).

Wir sehen also, dass sämtliche untersuchten Albuminstoffe bezüglich des molekularen Verhältnisses von HJ zu CHI_3 völlig übereinstimmen, dass es sich bei Jodirung verschiedener Eiweissarten unter den angegebenen Versuchsbedingungen demnach stets um die gleiche Reaction handelt.

Sämmtliche Anfangsfiltrate aus den vorstehenden drei Versuchsreihen werden, nachdem nach Beendigung einer jeden Jodirung Jodwasserstoff und Jodoform titrimetrisch bestimmt, sofort mit Quecksilber versetzt und tüchtig geschüttelt, bis die Mischung deutlich grün geworden: dann Filtration: Filtrat reagirt stets deutlich sauer, wird tropfenweise mit dünner Jodsäurelösung versetzt: deutliche Braunfärbung, die intensiver wird auf Zusatz von einigen Cubikcentimetern verdünnter Salzsäure: weiteres Verfahren, wie früher beschrieben. Nachdem

so Jod, Jodoform und Jodwasserstoff eliminirt, neutralisire ich mit Natriumcarbonat und enge auf ein kleines Volumen ein. In dieser Weise werden sämtliche Filtrate behandelt, sodass zum Schluss etwa 400 cem Flüssigkeit resultiren. Diese versetze ich tropfenweise mit verdünnter Schwefelsäure, bis eine stärkere Braunfärbung nicht mehr zu constatiren, schüttele dann abermals freies Jod mit Quecksilber aus, filtrire und füge dann verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss hinzu. Nun beginnt die Destillation. Das Destillat hat folgende Eigenschaften:

1. Es reagirt deutlich sauer.

2. Auf Zusatz von Stärke keine Blaufärbung; eine zweite Probe färbt sich auf Zusatz von Stärke und salpetriger Säure röthlich (diese Reaction zeigt nur der Anfangsteil des Destillats); eine dritte Probe (Anfangstheil des Destillats) wird mit Zinkstaub gekocht, filtrirt, abgekühlt, gibt auf Zusatz von Stärke und salpetriger Säure matte Blaufärbung; der gesammte Rest des Destillats verhält sich anders: eine Probe färbt sich auf Zusatz von Stärke oder von Stärke und salpetriger Säure überhaupt nicht: deutlich hellblau, wenn nach Reduction mit Zink etc. auf Jodwasserstoff geprüft wird (organische Jodverbindung und Jodoform.¹⁾)

3. Eine weitere Probe wird nach Sättigung mit Ammoniak mit Silbernitratlösung versetzt und erhitzt: deutliche Braunfärbung, zugleich tritt schwach opalisirende Trübung auf.

Der Rest des Destillats (ca. 180 cem.) wird mit Natriumcarbonat neutralisirt und zur Trockne eingedampft. Der Trockenrückstand gibt folgende Reactionen:

1. Eisenchloridprobe auf Essigsäure positiv.

2. Auf Zusatz von Schwefelsäure: Essiggeruch.

3. Bei Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure: Essigäthergeruch.

4. Erhitzen mit Arsentrionoxyd: Kakodylgeruch.

5. Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure: Schwärzung eines Palladiumchlorürstreifens.

6. Zusatz von Stärke und salpetriger Säure: Lösung färbt sich dunkelblau.

¹⁾ Das Ausschütteln mit Quecksilber war also in diesem Falle nicht lange genug fortgesetzt.

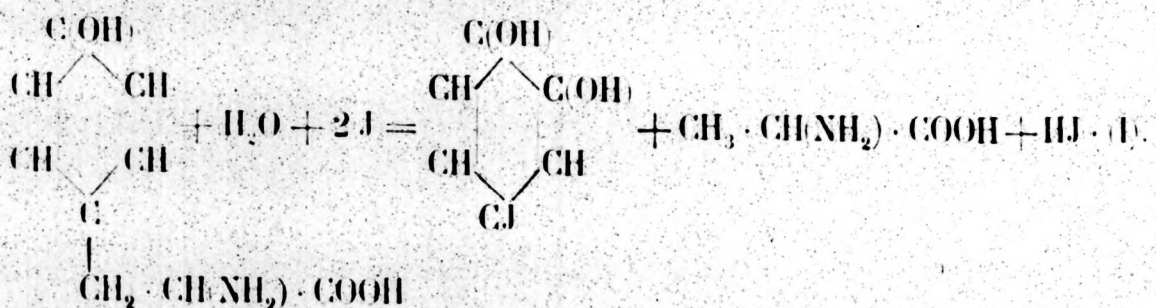
Ich bemerke an dieser Stelle, dass die Prüfung auf Kohlensäureentwicklung (bei Jodirung von Casein) positiv ausfiel. Wir haben demnach beim Casein folgende Jodirungsproducte:

1. Jodwasserstoff, frei und gebunden,
2. Jodoform.
3. Kohlensäure.
4. Ameisensäure.
5. Essigsäure.
6. Eine aus saurer Lösung mit Wasserdämpfen flüchtige Jodverbindung, die auf Behandlung mit HNO_2 Jod abgibt (Anfangstheil des Destillats) und durch Erhitzen mit Na_2CO_3 in jodwasserstoffsäures Salz und wahrscheinlich ein Phenolderivat zerfällt.

Um Wiederholungen zu vermeiden, fasse ich nunmehr das Gesamtergebnis der vorstehenden Versuche in folgende Schlussätze zusammen:

1. Bei der Jodirung von nicht coagulirtem und coagulirtem Eiweiss, von Albumin aus Eigelb und Casein entstehen als Reactionsproducte stets freie Jodwasserstoffsäure, Jodoform, Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Ammoniumjodid und -jodat (letzteres vorübergehend), ferner wahrscheinlich Parajodbrenzcatechin. Diese Reaction betrachte ich als eine einheitliche und zwar als Abspaltung und Oxydation des im Eiweissmolekül enthaltenen Tyrosins: dieselbe ist bereits bei Blutwärme nachweisbar, verläuft um so lebhafter, je höher die Reactionstemperatur. Die grösste Ausbeute an den oben genannten Verbindungen liefert das Albumin aus Eigelb, die geringste das Casein.

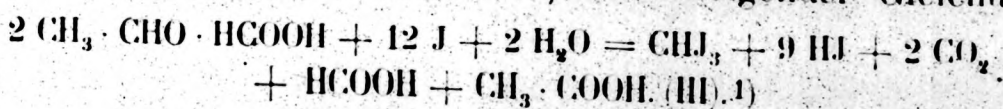
2. Bei der Jodirung zerfällt das Tyrosin wahrscheinlich zunächst in Parajodbrenzcatechin und Alanin, daneben entsteht freie Jodwasserstoffsäure:



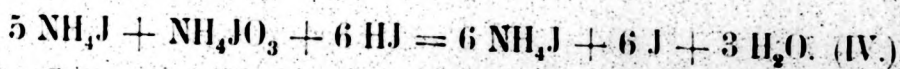
Das Alanin wird weiter, wie folgt, zersetzt:



Es entsteht Milchsäure und ein Gemenge von Ammoniumjodid und Jodat 5 : 1. Milchsäure wird weiter in der Weise durch Jod oxydirt, dass aus zwei Molekülen $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO} \cdot \text{HCOOH}$ zunächst zwei Moleküle Kohlensäure und aus den beiden Acetaldehydresten ein Molekül Jodoform, ein Molekül Ameisensäure, ein Molekül Essigsäure entstehen, nach folgender Gleichung:



Die freie Jodwasserstoffsäure reducirt sofort das Jodat nach der Gleichung:

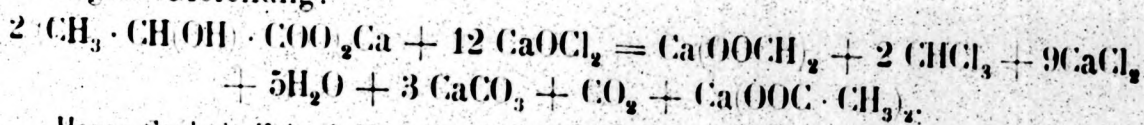


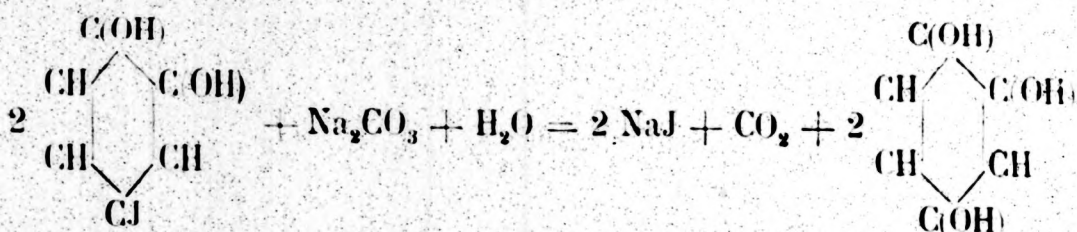
3. Das molekulare Verhältniss von Jodoform zu Jodwasserstoff berechnet sich nach den Gleichungen I, III und IV zu 1 : 11; durch meine Versuche ist dasselbe als übereinstimmend mit dieser Berechnung, also 1 : 11 ermittelt worden.

4. Das molekulare Verhältniss von Ammoniumjodid zu freier Jodwasserstoffsäure berechnet sich nach den Gleichungen I bis IV so: Nach I entfallen auf zwei Moleküle Alanin zwei HJ, nach III auf zwei Moleküle Milchsäure 9 HJ; von diesen 11 Molekülen bildet nach IV ein Molekül stets 1 Molekül NH_4J , die wiederum bei der Reduction der Jodsäure 2 Moleküle HJ nöthig haben. Mithin correspondiren immer 2 Moleküle NH_4J mit $11 - 2 = 9$ Molekülen HJ oder 1 Molekül NH_4J mit 4,5 Molekülen HJ. Das gleiche Verhältniss ergibt sich durch meine Versuche (S. 383 oben).

5. Bei Behandlung von Parajodbrenzcatechin mit Natriumcarbonat entsteht wahrscheinlich Oxybrenzcatechin:

1) Eine ganz ähnliche Formelgleichung erhielt Eberhard (Zeitschr. für öffentliche Chemie, 1901, Heft VI, S. 125), als er durch Behandlung von Milchsäure mit Chlorkalk Chloroform darstellte; er fand als die richtigste Gleichung:





Die letzte Verbindung zersetzt sich aber bei der Destillation, indem sich hauptsächlich Brenzcatechin bildet.

6. Die quantitative Bestimmung des Jodoforms führe ich so aus:

- a) Durch Titration mit $\frac{1}{20}$ Thiosulfat ermittle ich die Menge des freien Jods;
- β) durch Titration mit $\frac{1}{10}$ Silberlösung die Summe aus freiem Jod und Jodwasserstoff;
- γ) durch Titration mit $\frac{1}{10}$ Silberlösung nach Reduction mit (chlorfreiem) Zinkstaub: die dem freien Jod, Jodwasserstoff und Jodoform entsprechende Menge Jodwasserstoff.

Aus diesen drei Titrationsen lässt sich, wie im Text angegeben, Jodoform sehr einfach berechnen. Die ausserdem entstehende organische Jodverbindung kann man hierbei vernachlässigen, weil einerseits sie in dem nach jedesmaliger Jodirung resultirenden Filtrat nur in sehr geringer Menge vorhanden ist, andererseits für die Jodoformbestimmung nur die Differenz zwischen den Titrationswerthen von β und γ massgebend ist.

7. Zum Nachweis von Ameisensäure und Essigsäure wird vorerst Jod und Jodoform durch metallisches Quecksilber ausgeschüttelt, dann Jodwasserstoff und Jodid durch vorsichtigen Zusatz stark verdünnter Jodsäure und dünner Salzsäure oxydirt, das ausgeschiedene Jod nochmals durch Quecksilber eliminirt, mit Na_2CO_3 neutralisirt, eingedampft und destillirt.