

welche unter dem Mikroskop die Form anscheinend vierseitiger, gestreckter und am Ende etwas schräg begrenzter Prismen zeigen.

Die lufttrockene Substanz enthält ein Molekül Wasser, welches bei 105° völlig entweicht.

Analyse: Ber. für $C_9H_{12}N_4O_3 + H_2O$.

Procente: H_2O 7.44.

Gef. » » 8.14, 7.98, 7.48.

Die getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. f. $C_9H_{12}NO_3$.

Procente: C 48.21, H 5.36, N 25.00.

Gef. » » 46.66, 47.69, 47.92, » 5.50, 5.51, 5.53, » 24.87.

Die 1.3-Diäthylharnsäure hat keinen Schmelzpunkt; sie zersetzt sich beim Erhitzen über 300° allmählich. In heissem Alkohol ist sie fast ebenso leicht löslich wie in Wasser. Dagegen wird sie von Aether nur in sehr geringer Menge aufgenommen. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich.

327. A. Liebrecht: Ueber Jodderivate von Eiweisskörpern. (Caseïn).

[Aus dem chem. Laboratorium des Physiologischen Instituts zu Breslau.]

(Eingegangen am 24. Juli.)

Im Anschluss an Versuche, die ich zusammen mit F. Röhm ann über salzartige Verbindungen des Caseïns ausgeführt hatte, prüfte ich die Einwirkung von Jod auf Caseïn und andere Eiweisskörper.

Es ist bereits von Loew¹⁾ gezeigt worden, dass Albumin im Stande ist, sich leicht mit Cyan und ebenso mit Brom zu vereinigen. Auch das Jodbindungsvermögen albuminartiger Substanzen ist bekannt; so hat E. Jendrassik²⁾ durch Titration ermittelt, dass Eieralbumin 1.32 pCt. seines Gewichtes an Jod chemisch zu binden vermag.

Jodverbindungen der verschiedensten Eiweisskörper und ihrer nächsten Spaltungsproducte, der Albumosen und Peptone, lassen sich mit bemerkenswerther Leichtigkeit nach folgendem Verfahren herstellen, das am Caseïn eingehender geprüft wurde.

Perjodcaseïn. Ein inniges Gemisch von 80 g Caseïn und 20 g Jod wird unter Umrühren bei Wasserbadtemperatur erwärmt. Es entsteht ein gleichmässiges braunes Pulver, das im Soxhlet'schen Extractionsapparat mit Aether behandelt wird. Wendet man alkoholfreien Aether an, so wird nach einigen Stunden der Aether fast farblos.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 16, 63; 31, 138

²⁾ Maly, Jahresbericht über die Fortschritte d. Thierchemie, 22, 9, 1893.

Das auf diese Weise aus Casein hergestellte, lufttrockene Product besitzt 17.8 pCt. Jod. Der Jodgehalt von Präparaten verschiedener Herstellung schwankt innerhalb geringer Grenzen und ist bei diesem Product — ebenso wie bei den weiter unten beschriebenen — durchaus constant. Das Perjodcasein bildet ein gelbes Pulver. Durch kaltes Wasser wird es kaum verändert. In verdünntem heissem Alkohol ist es löslich; beim Erkalten kommt es in braunen Flocken heraus. Man kann das Product auch herstellen durch Kochen von Casein, 70-procentigem Alkohol und Jod. Das Casein geht hierbei in Lösung, beim Erkalten scheidet sich das Perjodcasein aus. Das Perjodcasein hat den grössten Theil des Jods locker gebunden. Behandelt man das Product mit unterschwefligsaurem Alkali, so wird es entfärbt. Wäscht man nun vor der Saugpumpe mit Wasser aus und trocknet durch Alkohol und Aether, so erhält man ein jodhaltiges Casein mit festgebundenem Halogen.

Jodcasein, auf diese Weise hergestellt, bildet ein weisses Pulver, das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Es hat, ähnlich wie das Casein, den Charakter einer Säure, löst sich leicht in verdünnten Alkalien und fällt beim Ansäuern unverändert wieder aus. Das Jodcasein enthält Phosphor und Schwefel und ist vom Casein durch seine Unlöslichkeit in Natriumsulfit unterschieden. Der Jodgehalt des Productes beträgt im Mittel 5.7 pCt. Jod.

Caseojodin. Auf Veranlassung von F. Röhmann behandelte ich das Perjodcasein in ähnlicher Weise, wie dies E. Baumann behufs Darstellung des Jodothyris mit der Schilddrüse that. Hierbei wurde ein jodhaltiger Eiweisskörper gewonnen, der wegen seiner Aehnlichkeit mit Baumann's Jodothyris Interesse beansprucht. Zur Herstellung dieses »Caseojodins« erhitzt man 100 g Perjodcasein mit 2 L verdünnter Schwefelsäure (10-proc.) 2 Stunden auf dem Wasserbade. Hierbei wandelt sich das Perjodcasein in ein rothbraunes Pulver um, das abfiltrirt wird. Der abfiltrirte Niederschlag wird nun in verdünntem Alkali gelöst, nochmals mit Säure gefällt und nach dem Abfiltriren mit 70-procentigem Sprit ausgekocht. Beim Erkalten scheiden sich aus dem Alkohol weisse Flocken ab, die zur Reinigung wiederholt aus verdünntem Alkohol (70-proc.) umgelöst werden. Nach dem Trocknen durch Alkohol, Aether u. s. w. erhält man das Caseojodin als weisses Pulver.

Das Jodgehalt des Präparates beträgt 8.7 pCt. Jod, als Mittel einer Reihe von Bestimmungen, die zwischen 8.5 und 9.3 pCt. liegen. Caseojodin löst sich in verdünntem heissem Alkohol und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. In verdünntem Alkali ist es leicht löslich und kommt unverändert durch Säuren wieder heraus. Caseojodin giebt die Biuretreaction. Das Jod ist ähnlich fest gebunden wie im Jodothyris. Behandelt man — wie Baumann beim

Jodothyryn angiebt — ein wenig des Pulvers im trocknen Reagensglas mit concentrirter Schwefelsäure und erhitzt, so entweichen Joddämpfe.

Professor Kocher, Bern, hatte die Güte mit dem Caseojodin Versuche bei Strumen anzustellen; er hatte sehr gute Resultate mit demselben, unter anderem in einem Fall, wo Jodothyryn ganz erfolglos geblieben war. Dagegen war es nach den auf Kocher's Klinik gemachten Versuchen von E. Wormser ebensowenig wie das Jodothyryn im Stande, bei thyreidektomirten Hunden die acute Tetanie und den Tod zu verhüten¹⁾.

In ähnlicher Weise, wie oben beschrieben, lassen sich bromhaltige Eiweisskörper herstellen. Diese jod- und brom-haltigen Eiweisskörper sollen weiter untersucht werden.

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., haben in liebenswürdiger Weise das Material zu den medicinischen Versuchen hergestellt.

328. Franz Richarz: Unsere Kenntnisse und Anschauungen über die elektrolytische Bildung der Ueberschwefelsäure.

(Eingegangen am 19. Juli.)

Hr. W. Nernst erwähnt in seinem Vortrage »die elektrolytische Zersetzung wässriger Lösungen« auf S. 1561 dieses Jahrgangs der »Berichte« die Bildung der Ueberschwefelsäure als ein typisches Beispiel für die Aneinanderlagerung zweier abgeschiedener Ionen, und nennt dabei die Namen zweier Autoren, welche die Bildung der Ueberschwefelsäure untersucht und erklärt haben. Ich erlaube mir auf meine älteren Arbeiten hinzuweisen, in welchen Beides bereits in aller Vollständigkeit geschehen war.

In meiner Inauguraldissertation (Berlin 1884; Wiedem. Ann. 24, 183 [1885]) habe ich gezeigt, bei welcher Versuchsanordnung und welchen Maassregeln man regelmässige Zahlen für die Bildung der Ueberschwefelsäure erhält, und wie diese von der Temperatur, der Dauer des Stromschlusses, der Stromdichtigkeit und der Concentration der Säure abhängt. Auch die gleichzeitige Bildung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd habe ich in dieser Arbeit eingehend behandelt. In Bezug auf letzteres wies ich dann in einer weiteren Reihe von Versuchen (Wiedem. Ann. 31, 912 [1887]) nach, dass es gegenüber anderweitiger Behauptung in den von mir beobachteten Fällen unzweifelhaft an der Anode (nicht an der Kathode) entstanden war, und zwar durch einen secundären, rein chemischen Process aus der

¹⁾ Archiv f. d. ges. Physiologie, 1897, Bd. 67, S. 529, 531.