Beitrag zur Kenntnis der Spaltung des Eiweißes mittels verdünnter Mineralsäuren.

Von

Adolf Oswald.

(Der Redaktion zugegangen am 24. September 1909.)

Es ist eine alte Erfahrung, daß man durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren die Eiweißkörper zerlegen kann. Es gelingt auf diese Weise, das Eiweißmolekül in noch relativ hochmolekulare Verbindungen zu zerlegen. Über die Natur solcher Verbindungen ist noch nicht viel ermittelt. Vielfach haben sie noch Albumosencharakter. Auch über die Größe des Moleküls im Vergleich zum Ausgangsmaterial sind wir nur auf ungefähre Vorstellungen angewiesen. Wir haben auch bisher kein sicheres Kriterium, welches uns gestattet, nachzuweisen, ob dabei, unter Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen, der Abbau stets in gleicher Weise vor sich geht, oder ob nicht ungleichmäßig zusammengesetzte Komplexe entstehen.

Nach dieser Richtung lassen sich Versuche verwerten, die ich vor Jahren angestellt, bisher aber nicht publiziert habe. Unterwirft man jodiertes Eiweiß der Säurespaltung durch mehrstündiges Sieden in 10%iger Schwefelsäure, so geht der größte Teil des Eiweißes in Lösung, während ein geringer ungelöst übrig bleibt. Geht man nun von einem einheitlichen Versuchsmaterial aus, z. B. einem solchen mit 11,4% Jod und verarbeitet es in mehreren Portionen, wobei gleiche Siedezeit und gleiche Konzentration eingehalten werden, so erhält man Rückstände mit sehr verschiedenem Jodgehalt bei annähernd gleichem Stickstoffgehalt. Da das Jodbindungsvermögen bestimmten Gruppen (unter ihnen Tyrosin, vielleicht Histidin) eigen ist, so ergibt sich hieraus, daß die gewonnenen Produkte verschieden reich an diesen Komponenten sind, d. h. eine verschiedenartige Zusammensetzung haben.

Beim 6stündigen Sieden von Jodalbumin (aus Hühnereiweiß dargestellt) erhielt ich Rückstände, deren Jodgehalt von 3,0 bis 11,4% schwankte, während der Stickstoffgehalt sich in weit geringeren Grenzen bewegte. Er schwankte zwischen 10,58 und 12,93%.

Die Versuchsanordnung war folgende.

Zur Verwendung kam Jodalbumin, das durch Jodierung von käuflichem Hühnereiweiß nach dem früher von Hofmeister¹⁾ beschriebenen, später von Kurajeff²⁾ mehrfach angewandten Verfahren hergestellt worden war. 200 g lufttrockenes Eiweiß wurden in 2 Liter Wasser gelöst und die Lösung mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nachdem Lösung eingetreten war, wurde von einem unlöslichen Rückstande abfiltriert und weitere 30 ccm Schwefelsäure sowie 100 g Jodkalium und 50 g Jodsäure zugesetzt. Das Ganze wurde vier Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das resultierende unlösliche ockerfarbene Produkt wurde abfiltriert, mehrmals in verdünntem Alkali gelöst und mit verdünnter Essigsäure gefällt und so lange mit Wasser und Thiosulfatlösung gewaschen, bis das Waschwasser frei von Jod bzw. Jodwasserstoff war. Das so erhaltene Produkt enthielt 11,38% Jod, als Mittel aus drei Bestimmungen, welche 11,19, 11,53, 11,43% ergeben hatten.

Das Jodierungsprodukt wurde in mehreren Portionen der Säurespaltung mittels 10%iger Schwefelsäure unterworfen.

a) 50 g feuchter Substanz wurden in 200 ccm 10%iger Schwefelsäure aufgeschwemmt und 6 Stunden auf dem Sandbad in leichtem Sieden erhalten. Hierauf wurde abfiltriert, der braungelbe Rückstand mit Wasser gewaschen, alsdann in verdünnter Natronlauge gelöst und mit verdünnter Essigsäure gefällt. Die Prozedur wurde mehrmals wiederholt und mit Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser jod- bzw. jodwasserstofffrei ablief. Die getrocknete Substanz enthielt

3,00% J und 11,44% N.

Die Jodbestimmung war in der von mir schon vielfach angewendeten und schon mehrmals beschriebenen Weise erfolgt,³⁾ die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.

b) Ein anderer Teil, ca. 40 g, wurde 11 Stunden in glei-

¹⁾ Fr. Hofmeister, Untersuchungen über die Proteinstoffe. I. Über jodiertes Eieralbumin. Diese Zeitschrift, Bd. XXIV, S. 158 (1898).

²⁾ D. Kurajeff, Über Einführung von Jod in das krystallisierte Serum- und Eieralbumin. Diese Zeitschrift, Bd. XXVI, S. 462 (1899).

³⁾ Siehe Diese Zeitschrift, Bd. LXIII.

cher Weise behandelt wie a. Der abfiltrierte, mit Wasser gewaschene Rückstand enthielt

3,84% J und 10,91% N.

Eine zweite Bestimmung ergab

4,03% J und 10,58% N.

c) Eine weitere Portion von Jodeiweiß wurde in gleicher Weise 6 Stunden behandelt. Das gewonnene Produkt enthielt

11,46% J und 12,93% N.

d) Eine letzte Portion ergab bei gleich langem Sieden

9,83% J und 11,86% N.

9,73% » » 12,08% »

In einer zweiten Versuchsreihe, bei welcher ich von einem andern, in gleicher Weise dargestellten Jodeiweißpräparat ausging, mit 11,83% Jod, erhielt ich bei durchweg 6ständiger Siedezeit für

Präparat a) 8,73% J und 10,94% N.

„ b) 6,31% » » 11,20% »

„ c) 9,83% » » 12,33% »

Wir ersehen hieraus, daß der Jodgehalt außerordentlich stark schwankt, d. h. daß der Gehalt an jodbindenden Komplexen ein sehr wechselnder ist. Daß der Jodgehalt des Ausgangsmaterials einen erheblichen Einfluß auf die entstehenden Produkte hat, in dem Sinne, daß der unlösliche Körper gerade dem Jodgehalt seine Entstehung verdankt, glauben wir nicht, denn bei der gleichen Behandlung nicht jodierten Eiweißes erhält man analoge Produkte.

Ich füge noch an, daß auch das in gleicher Weise (aus Jodthyreoglobulin) dargestellte Jodothyryn eine ähnliche schwankende Zusammensetzung hat und schon aus diesem Grunde nicht beanspruchen kann, ein chemisches Individuum zu sein. Die Ähnlichkeit mit dem künstlich jodierten Eiweiß darf jedoch, wie ich ausdrücklich, um Mißverständnissen vorzubeugen, hervorheben will, nicht als Ähnlichkeit in der übrigen Zusammensetzung, sowie in der physiologischen Wirksamkeit ausgelegt werden. Wir wissen ja, daß letztere grundverschieden ist.

Analytische Belege.

Jodeiweiß.

0,1533 g Substanz verbrauchen 4,9 ccm Thiosulfatlösung¹⁾ = 0,017522 g J
= 11,43 % J.

0,2013 g Substanz verbrauchen 6,3 ccm Thiosulfatlösung = 0,022528 g J
= 11,19 % J.

0,1317 g Substanz verbrauchen 4,25 ccm Thiosulfatlösung = 0,015198 g J
= 11,53 % J.

Im Mittel: 11,38 % J.

Spaltprodukt.

0,0632 g Substanz verbrauchen 1,5 ccm Thiosulfatlösung²⁾ = 0,001897 g J
= 3,00 % J.

0,0856 g Substanz verbrauchen 2,6 ccm Thiosulfatlösung = 0,003289 g J
= 3,84 % J.

0,0973 g Substanz verbrauchen 3,1 ccm Thiosulfatlösung = 0,003922 g J
= 4,03 % J.

0,1302 g Substanz verbrauchen 11,8 ccm Thiosulfatlösung = 0,01493 g J
= 11,46 % J.

0,0553 g Substanz verbrauchen 4,3 ccm Thiosulfatlösung = 0,00544 g J
= 9,83 % J.

0,0832 g Substanz verbrauchen 6,4 ccm Thiosulfatlösung = 0,00809 g J
= 9,73 % J.

0,0634 g Substanz verbrauchen 2,85 ccm Thiosulfatlösung³⁾ = 0,005538 g J
= 8,73 % J.

0,0723 g Substanz verbrauchen 2,35 ccm Thiosulfatlösung = 0,004566 g J
= 6,31 % J.

0,0573 g Substanz verbrauchen 2,9 ccm Thiosulfatlösung = 0,005634 g J
= 9,83 % J.

0,2013 g Substanz enthalten 0,02303 g N = 11,44 % N.

0,0994 „ „ „ 0,01085 „ „ = 10,91 % „

0,1253 „ „ „ 0,01325 „ „ = 10,58 % „

0,1172 „ „ „ 0,01515 „ „ = 12,93 % „

0,1020 „ „ „ 0,01211 „ „ = 11,86 % „

0,1066 „ „ „ 0,01288 „ „ = 12,08 % „

0,1527 „ „ „ 0,01670 „ „ = 10,94 % „

0,1437 „ „ „ 0,01609 „ „ = 11,20 % „

0,0938 „ „ „ 0,01156 „ „ = 12,33 % „

22. September 1909.

¹⁾ 1 ccm der Lösung entspricht 0,003576 g Jod.

²⁾ 1 ccm der Lösung entspricht 0,0012653 g Jod.

³⁾ 1 ccm entspricht 0,001943 g Jod.