

Neue Forschungsergebnisse an Schafwolle*)

Von Dozent Dr. ALFONS SCHÖBERL

Chemisches Institut der Universität Würzburg

Die Fortschritte auf dem Gebiet der Erzeugung synthetischer Fasern auf Cellulosebasis (Kunstseide und Zellwolle) wurden wesentlich dadurch beeinflusst, daß der Rohstoffbedarf unserer Textilindustrie nicht allein mit Schafwolle befriedigt werden konnte.

Jedoch ist trotz dieser außerordentlichen Verbrauchsverlagerung in unseren Tagen klar, daß die für den Welthandel seit alter Zeit eine so ungeheure Rolle spielende Schafwolle einen edlen Rohstoff darstellt, dem schon die Natur für die Tiere die ureigenste Aufgabe eines Faserstoffes zuwies. Fortschritte auf dem Gebiet der Faserstoffe sind nicht allein bedingt durch die Verbesserung der Verarbeitungsprozesse in der Veredlungsindustrie, sondern mit in erster Linie durch die Ausweitung unserer Kenntnisse über Verhalten und Eigenschaften des der Faser zugrunde liegenden Rohstoffes. In besonderem Maße gilt dies für die aus Keratin aufgebaute Schafwolle, deren Grundstoff also der sehr wandlungsfähigen Klasse der Eiweißstoffe angehört. Aber nicht allein das Interesse an den Verarbeitungsprozessen in der Wollindustrie drängt uns zu einer eingehenden Beschäftigung mit der Schafwolle hin; hinzu kommt, daß in der letzten Zeit die Textilindustrie ihre Aufmerksamkeit auch der Schaffung synthetischer Fasern auf Eiweißbasis zuwendet, wie denn auch in der amerikanischen vollsynthetischen Nylonfaser das in der Schafwolle vorliegende Prinzip der Verkettung niedermolekularer Verbindungen zu hochmolekularen Substanzen mittels der Peptidbindung nachgeahmt ist. So steht die Wollfaser gleichsam als ein nachahmenswertes Ideal vor unseren Augen. Wir wollen aber nicht nur die durch die Faserstoffforschung in den Vordergrund geschobenen Probleme betrachten, sondern darüber hinaus ein Kapitel Eiweißforschung besonderer Art.

Über Schafwolle gibt es eine ungeheuere Literatur, die freilich in erster Linie beschreibender Natur ist¹⁾. Es soll daher in diesem Bericht eine Seite der Wollforschung bevorzugt werden, die sich mit der außerordentlich großen und mannigfaltigen Reaktionsfähigkeit der Wollfaser befaßt. Infolge der Eigenart ihres Aufbaues und ihrer Zusammensetzung finden wir bei der Schafwolle eine so bunte Reaktionsfähigkeit wie bei keiner anderen natürlichen Faser vor. Dies ist auf der einen Seite recht nützlich, kann aber auf der anderen Seite zu schweren Faserschädigungen führen. Die Wolle läßt sich mit anderen schwefelhaltigen Naturstoffen, wie etwa Insulin, oder gewissen Fermentsystemen (Papain und Urease) vergleichen, bei denen der Schwefelgehalt ebenfalls die Ursache einer Reihe von charakteristischen Umsetzungen darstellt²⁾. Im folgenden soll versucht werden, die Reaktionsfähigkeit der Schafwolle aus einfachen Grundvorstellungen abzuleiten und zu zeigen, in welchem hohem Maße technische Prozesse im Sinne einer schonenden Rohstoffverwertung durch wissenschaftliche Erkenntnisse beeinflussbar sind. Wenn daher dem wissenschaftlichen Befund ein technisches Problem gegenübergestellt wird, so wollen wir aus der Mannigfaltigkeit von mitunter noch nicht ganz klar durchgearbeiteten Erscheinungen die Problematik der heutigen Wollforschung erkennen.

Histologischer Aufbau der Wollfaser.

Für die Reaktionsfähigkeit eines Faserstoffes werden die Eigenschaften des Baustoffes, im Falle der Wolle also des Keratins, besonders wichtig sein, während Fragen des Faseraufbaues und infolgedessen auch mechanisch-technische Faseruntersuchungen in den Hintergrund treten. Die einzelne Wollfaser ist, histologisch gesehen, ein von der Natur geschaffenes

Kunstwerk besonderer Art. Ihr eigenartiger und höchst sinnreicher Aufbau³⁾ schafft mit die Grundlage für ihre Güte und ihre Eigenart im textilchemischen Verhalten. Die äußere Hülle der Wollfaser wird von der sog. Schuppenschicht gebildet, die aus dachziegelartig übereinandergelagerten Schuppen besteht und eine allerdings sehr dünne Schutzschicht für das gesamte Wollhaar abgibt. Die Hauptmasse des Haarschaftes stellen aber langgestreckte und spindelförmige, durch eine besondere Kittsubstanz miteinander verklebte Fibrillen dar. Diese dicht gepackten Fibrillen, die etwa 10–100 μ lang und 1–5 μ dick sind, bauen die Rindenschicht auf, die bei feineren Wollen den gesamten Faserkern ausfüllt und nur bei gröberen Wollen in der Mitte noch Raum für die Markssubstanz läßt, deren Zellen entweder zu einem Strang oder zu inselförmigen Gebilden angeordnet sind. Dieser Faseraufbau wirft gleich zwei Fragen von grundsätzlicher Bedeutung auf: zunächst, ob die verschiedenen Schichten sich in ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheiden. Hierüber kann man auf Grund der bisher vorliegenden Ergebnisse noch kein abschließendes Urteil abgeben, wenn auch einige Angaben sehr bestimmt von verschiedenen Keratinen in der Wollfaser sprechen⁴⁾. Sicher ist nur, daß die Markschicht, die beim Wachstum des Haares eine Rolle spielt, für den Halt des Fasergerüsts aber von völlig untergeordneter Bedeutung ist, einen sehr geringen Schwefelgehalt besitzt und daher auch chemisch von Schuppen- und Rindenschicht unterschieden werden kann⁵⁾. Weiterhin entsteht die Frage, ob bei chemischen Umsetzungen an der Wollfaser Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit von Schuppen- und Rindenschicht zu beobachten sind, so daß es etwa zu einer gewissen Lokalisation des chemischen Angriffes kommt. Durch Lockerung und Sperrung der Schuppen auf der Faseroberfläche kann der Weg in das Faserinnere freigegeben werden. Zur Beobachtung solcher Veränderungen auf der Faser leistet das Mikroskop unschätzbare Dienste⁶⁾. Jedoch können alle diese mit der Histologie der Wollfaser zusammenhängenden Probleme nur gestreift werden.

Strukturfragen der Wollfaser (α -Keratin, β -Keratin, überkontrahiertes Keratin).

Bei Betrachtung der räumlichen Lagerung der Atome in dem hochpolymeren Baustoff der Wollfaser muß man sich daran erinnern, daß sich die Keratine als besondere Klasse von Eiweißstoffen durch ihre Unlöslichkeit und ihre Resistenz gegenüber fermentativen Einwirkungen scharf von den übrigen Vertretern dieser Stoffklasse abheben⁷⁾. Ferner haben Keratine einen hohen Schwefelgehalt, welcher bei der Schafwolle rund 3–4% beträgt und in der ungeschädigten Wolle fast ausschließlich als Cystin vorliegt⁸⁾. So sind in das Keratingerüst zahlreiche Disulfidbindungen eingestreut, und eine umfangreiche Literatur beweist, indem sie diesen quantitativen Überlegungen Rechnung trägt, den engen Zusammenhang zwischen Schwefelgehalt und Güte und Eigenart der Wollfaser. Andererseits machen aber ebenso viele Angaben diesen Schwefelgehalt für mannigfaltige Wollschädigungen verantwortlich, die in der Textilindustrie etwa bei den technischen Prozessen der Wäsche, der Walke, des Färbens und der Bleiche so gefürchtet sind. Wir werden also alte Beobachtungen und Erfahrungstatsachen mit neuen, wissenschaftlich begründeten Vorstellungen erklären, z. T. unter völliger Neuwertung von Bekanntem. Nur so können einer systematischen Wollforschung die Wege geebnet werden.

*) Vortrag auf der Tagung des Vereins Deutscher Chemiker in Wiesbaden am 1. März 1941.
1) Vgl. G. Frölich, W. Spöttel, E. Tänzer: Wollkunde, Berlin 1929. — H. Glufey, D. Krüger, G. Ulrich: Technologie der Wolle, Berlin 1938. — E. Valko: Kolloidchemische Grundlagen der Textilveredlung, Berlin 1937. — K. Grafe in: Handbuch der Gerbereichemie u. Lederfabrikation, Bd. I/2, S. 363, Berlin 1938.
2) Vgl. A. Schöberl, diese Ztschr. 53, 227 [1940].

3) Vgl. H. Reumuth, Klepzig's Text.-Z. 42, 352, 495, 538 [1939].
4) S. R. Trotman, F. R. Trotman, R. W. Sutton, J. Soc. chem. Ind. 45, 20 T [1926]; J. Barritt, A. T. King, Biochem. J. 25, 1077 [1931].
5) Vgl. A. T. King, J. Textile Inst. 25, P 33 [1934]; Trans. Faraday Soc. 29, 258 [1933].
6) Vgl. H. Reumuth, Klepzig's Text.-Z. 42, 352, 495, 538 [1939].
7) Nach Block u. Vickery (J. biol. Chemistry 93, 113 [1931]) sollen sich die Keratine durch ein konstantes Verhältnis des Gehalts an Hexonbasen auszeichnen.
8) Vgl. Literaturzusammenstellung bei A. Schöberl, P. Rumbacher, Klepzig's Text.-Z. 42, 369 [1939]; Biochem. Z. 306, 269 [1940].

In der Diskussion des molekularen Aufbaues der Faserproteine, zu denen Haare, Seide, Muskel- und Bindegewebe gehören, haben in den letzten Jahren Betrachtungen an der Schafwollfaser eine erhebliche Bedeutung erlangt. In den Faserproteinen scheint die sichtbare Faser durch lange, fadenähnliche Moleküle vorgebildet zu sein, und man darf in diesem Zusammenhang an den klassischen Ausspruch von *Astbury* erinnern, der sagte: „Was die sichtbare Faser im Garn ist, ist das unsichtbare Kettenmolekül in der Faser.“ Durch umfangreiche röntgenographische Untersuchungen, mit denen man bei hochmolekularen Verbindungen Abstände in molekularen Dimensionen, die Richtung der Abstände und damit die Dimensionen des Elementarkörpers festlegt, haben *Astbury* und *Speakman* die elastischen Eigenschaften der Wollfaser eingehend studiert und gelangten dabei zu Feststellungen, die sich zumindest durch eine große Anschaulichkeit auszeichnen⁹⁾. Allerdings darf man dabei nicht vergessen, daß gerade nach den röntgenographischen Messungen Wolle und die übrigen Faserproteine aus einem kristallinen und einem erheblichen amorphen Anteil bestehen. Dies ist bezüglich der Schärfe der Interferenzen zu beachten. Bekanntlich gestattete erst das Röntgendiagramm die systematische Fortentwicklung des jahrzehntealten Strukturbildes der Polypeptidkette. Zunächst durfte man auf Grund des Röntgenbildes von Seidenfibroin, das längs des Fadens den wesentlichen Abstand von 3,5 Å für den Aminosäurerest erkennen ließ, in diesem Protein die Polypeptidketten parallel zueinander längs der Faserachse anordnen. So lieferte die Naturseide die Grundlage für weitere Forschungen.

Nun stimmte aber das Röntgendiagramm der Wollfaser nicht mit dem der Seide überein und enthielt vor allem nicht den charakteristischen Abstand von 3,5 Å. Hier half die Berücksichtigung der elastischen Eigenschaften der Wollfaser weiter. Dieses Faserprotein ist bekanntlich bei Gegenwart von Wasser etwa auf die doppelte Länge reversibel dehnbar. Von *Astbury* stammt die wichtige Entdeckung, daß erst beim Dehnen der nassen Wollfaser ein der Seide entsprechendes Röntgendiagramm mit der etwa richtigen Identitätsperiode anfällt. *Astbury* nannte dann die dieser Atomanordnung zugrunde liegende Substanz in gedehnter Wolle β -Keratin, zum Unterschied von dem in der normalen Faser vorliegenden α -Keratin, nimmt also an, daß der kristalline Anteil der Wolle in zwei verschiedenen Strukturen auftritt. In Gegenwart von Wasser ist der Übergang von α - in β -Keratin völlig reversibel, und man hat die Wirkung des Wassers mit der eines innermolekularen Schmiermittels verglichen. Das ebenfalls spezifische Röntgendiagramm des α -Keratins ließ die Änderung der Struktur und der molekularen Abstände deutlich erkennen.

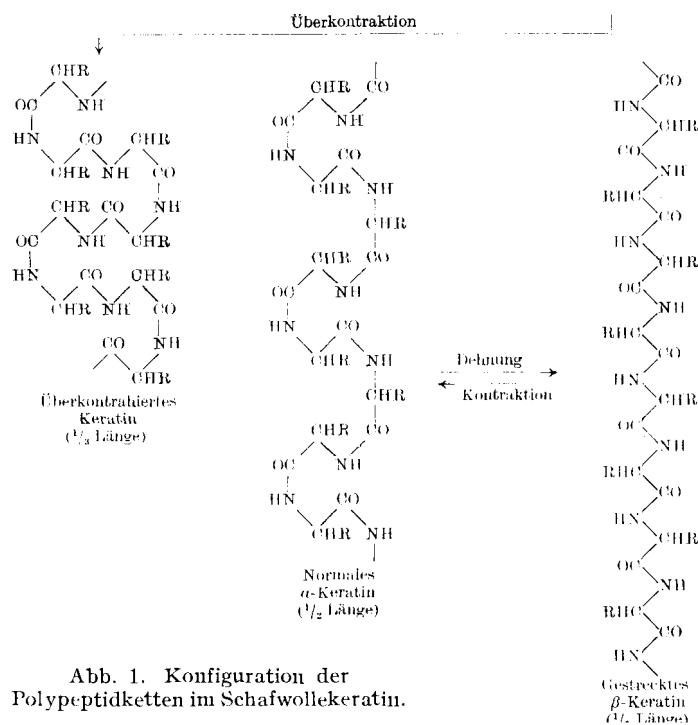


Abb. 1. Konfiguration der Polypeptidketten im Schafwollekeratin.

⁹⁾ Vgl. den Übersichtsbericht von *Halle*, Kolloid-Z. **81**, 334 [1937], und *W. T. Astbury*, ebenfalls **83**, 130 [1938]; *Fundamentals of Fibre Structure*, London 1933.

Aus diesen Befunden schloß man, daß die hohe Elastizität auf die großen Eiweißmoleküle zurückzuführen sei und im β -Keratin eine gerade Zickzackkette peptidartig verknüpfter Aminosäurereste vorliege, während im normalen α -Keratin ein Zusammenschieben und eine Faltung dieser Ketten unter wesentlicher Faserverkürzung erfolge (Abb. 1).

Man verlegte also die äußerlich beobachtbaren Faser-eigenschaften auch in das Gebiet der molekularen Dimensionen. Die Ursache dieser Faserkontraktion wird in Anziehungskräften zwischen CO- und NH-Gruppen der Peptidketten erblickt, wobei man sogar an eine Wanderung des H-Atoms der NH-Gruppe an den Carbonylsauerstoff denkt. Jedoch sind Diketopiperazinringe auch im Wollkeratin noch nicht erwiesen.

Der reversible Dehnung des Wollhaares in kaltem Wasser stehen bei entsprechender Behandlung in Wasserdampf bleibende Dehnungen, sog. Fixierungen, und Überkontraktionen der Fasern gegenüber. Die Überkontraktion, bei der sich die ursprüngliche Faserlänge um ein Drittel verkürzt, wurde in Weiterverfolgung der zur α -Keratinstruktur führenden Gedanken mit einem weiteren Zusammenschieben der Peptidketten gedeutet (Abb. 1). Man mag im Sinne *Asturys* das α - und β -Keratin des normalen Wollhaares und das überkontrahierte Wollkeratin als „mechanische Stereoisomere“ bezeichnen. Jedenfalls gibt es neben dem gestreckten β -Keratin mit der vollen Faserlänge nach diesen Vorstellungen noch das normale α -Keratin mit der halben Länge, während das überkontrahierte Keratin nochmals zu einer weiteren, im Versuch beobachteten Faserverkürzung von rund 30% führt. Der merkwürdige Dehnungsmechanismus der Wollfaser ist in umfangreichen Arbeiten von *Speakman* gedeutet worden. Ihm kommt das Verdienst zu, auf die Bedeutung von Seitenketten, die eine Art Vernetzung ergeben, hingewiesen zu haben. Besonders wichtig ist die Verknüpfung von Peptidketten über die SS-Brücken des Cystins hinweg, das selbst mit seinen NH_2 - und COOH -Gruppen eingebaut ist; ferner kommen salzartige Bindungen zwischen den COOH -Gruppen der Dicarbonsäuren und den basischen Gruppen der Hexonbasen in Betracht (Abb. 2):

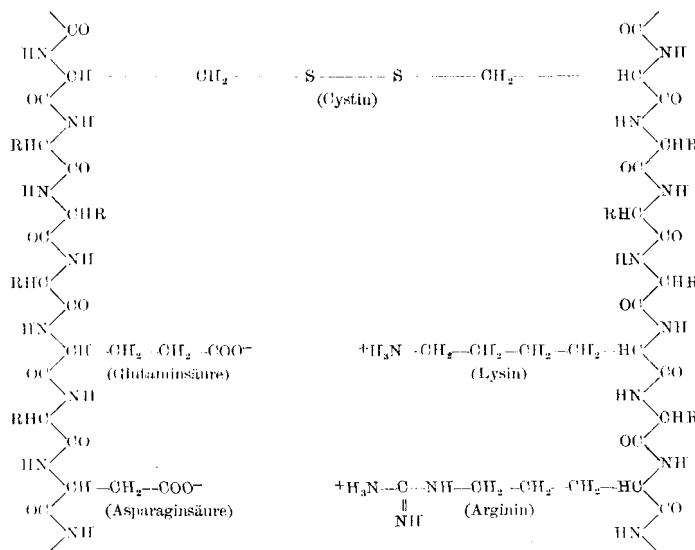


Abb. 2. Brückenbindungen im Schafwollekeratin.

Für die Existenz von Seitenketten gaben auch die Gitterabstände des Diagramms des β -Keratins weitere Anhaltspunkte. Nach *Speakman* ist die Voraussetzung von Fixierung und Überkontraktion in der Aufspaltung von Seitenketten durch Wasserdampf und andere chemische Verbindungen zu suchen, was dann im Falle der Überkontraktion eine weitere Zusammenfaltung der nun beweglich gewordenen Peptidketten zur Folge haben soll (Abb. 1). Diese intramolekularen Reaktionen sind uns übrigens an Dauerwelle und Bügelfalte bekannt. Hier haben wir die durch Dämpfung der Haare und Fasern im gestreckten Zustand ausgelöste bleibende Fixierung, die auch im Röntgendiagramm sichtbar ist. Schließlich weiß jede Hausfrau von dem Einlaufen wollner Gewebe, wenn diese mit Seife und Soda gewaschen oder bei hoher Temperatur getrocknet werden. Alle diese Beobachtungen sind als Lösen

von Brückenbindungen zwischen Peptidketten, was zu einer Zerstörung der rostartig gebauten Micellen über die SS-Bindungen hinweg führt, gedeutet worden.

Die Anschauungen von *Astbury* und *Speakman* wurden früher von *Harrison*¹⁰⁾ und neuerdings auch von *Elöd*¹¹⁾ abgelehnt. Jedoch vermochten sich die Ansichten von *Harrison* bisher nicht durchzusetzen, und auch gegen die Ansichten von *Elöd*, der die Bedeutung der SS-Bindungen für den Faserbau wesentlich einschränken möchte und diese in den nicht-micellaren Anteil der Faser verlegt, lassen sich ernste Bedenken ins Feld führen¹²⁾. Zur Deutung der Beeinflussung der Faserqualität und der Faserfestigkeit der Wolle durch die Reaktionsfähigkeit bieten auch heute noch die Vorstellungen von *Astbury* und *Speakman*, welche die SS-Bindungen des Keratins in den Mittelpunkt der Betrachtungen rücken, die beste Erklärung. Damit sei aber nicht gesagt, daß die zukünftige Forschung nicht doch zu einer Abänderung dieser Gedanken führen könnte. Hier wird nur eine breit angelegte Wollforschung Fortschritte erzielen.

Was die Natur der in α - und β -Keratin und im überkontrahierten Keratin wirksamen Bindungskräfte betrifft, so ist die Diskussion hierüber heute noch keineswegs abgeschlossen. Wir sind über die Einzelheiten in der Struktur der Proteine, besonders der Faserproteine, ungenügend unterrichtet, und auch die röntgenographische Methode konnte noch nicht alle Probleme einer Klärung zuführen. Neuerdings zog man, veranlaßt durch gewisse Unsicherheiten der bisher vorgeschlagenen Lösungen, auch bei den Keratinstrukturen Wasserstoffbindungen zur Deutung heran (*Pauling, Huggins* u. andere). So wurden etwa die oben erwähnten salzartigen Bindungen zwischen sauren und basischen Gruppen und vor allem die Bindungen zwischen CO- und NH-Gruppen als Wasserstoffbindungen angesehen^{12a)}. Sollten sich die zu-zeit noch auftretenden Schwierigkeiten bei der Annahme der Wirksamkeit schwacher Wasserstoffbindungen in Proteinen beheben lassen^{12b)}, so würden dadurch unsere heute noch unsicheren Vorstellungen von den Bindungskräften in und zwischen den Polypeptidketten des Wollkeratins eine erwünschte Erweiterung erfahren. Bis zu einem gewissen Grad sind diese Fragen jedoch unabhängig von den SS-Bindungen zu stellen. Auf Einzelheiten über die verschiedenen Mesomeriemöglichkeiten in der Eiweißchemie kann in diesem Bericht nicht eingegangen werden.

Der Schwefel- und Cystingehalt von Rohwolle.

Selbstverständlich darf man in dem Schwefelgehalt nicht die allein wichtige strukturelle Komponente erblicken, da ja der hochmolekulare Aufbau des Keratins selbst schon die Grundlage für das Faserbildungsvermögen schafft. Durch zahlreiche Untersuchungen ist erwiesen, daß der Schwefelgehalt in Rohwolle je nach ihrer Herkunft starken Schwankungen unterworfen ist, was schon deswegen verständlich erscheint, da es sich letzten Endes um die Wollkeratin um ein Stoffwechselprodukt handelt¹³⁾. Die gegenteiligen Angaben von *Marston*¹⁴⁾ müssen in anderer Weise gedeutet werden. Man erblickte übrigens hierin mitunter in Verkennung des vorliegenden Problems einen Hinweis auf eine nur geringe Bedeutung des Schwefelgehaltes. Für die Schwankungen des Gesamtschwefelgehaltes gibt es eine Reihe von Ursachen, z. B. die Einflüsse von Schafrasse und Zusammensetzung der Ernährung. Außerdem enthalten markhaltige Wollfasern weniger Schwefel als markfreie, weil der Schwefelgehalt der Markzellen nur gering ist, ferner pflegen feinere Wollen mehr Schwefel zu enthalten als gröbere¹⁵⁾.

Den Hauptgrund für die starken Schwankungen stellen aber äußere Einflüsse dar, denen das wachsende Wollhaar auf dem Tier unterworfen ist und die an den labilen SS-Bindungen angreifen können. Feuchtigkeit, Wärme, Luft und vor allem Licht vermögen ein starkes Absinken des Schwefel- und Cystingehaltes herbeizuführen, so daß der jeweils ermittelte Schwefelgehalt die Resultante eines wechselvollen Zusammen-

spieles dieser Umweltsfaktoren darstellt. Aber nicht nur von Tier zu Tier, sondern auch beim gleichen Tier muß man mit Schwankungen rechnen, je nachdem, ob etwa Bauch- oder Rückenwolle untersucht wird¹⁶⁾. Auch die Haltung der Tiere darf nicht vergessen werden. Sogar der Schwefelgehalt längs der Faser schwankt, und nach Beobachtungen von verschiedener Seite sind die Faserwurzeln schwefelreicher als die Faserspitzen (Tab. 1)¹⁷⁾:

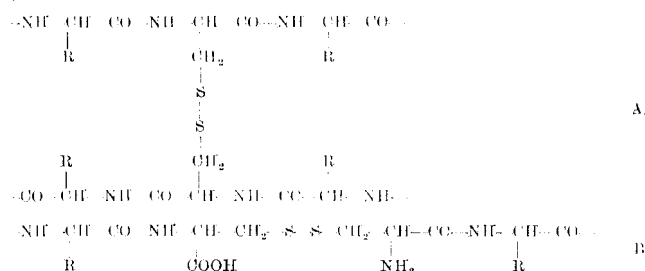
Tabelle 1. Schwefelverteilung längs der Wollfaser.

	% S	% Cystin
Wurzeln	3,46	12,6
Mittelstücke	3,32	11,8
Spitzen	3,12	9,9

An sich erscheint es ohne weiteres zulässig, aus den Schwankungen im Schwefelgehalt auf den Cystingehalt rechnerisch zurückzuschließen. Jedoch kann der Cystingehalt in viel stärkerem Maße als der Schwefelgehalt abnehmen und daher liegt in den meisten Rohwollen der Gesamtschwefel nicht mehr als Cystin vor. Dieser Gesichtspunkt ist (vgl. weiter unten) grundsätzlicher Art. Die Ursache liegt einfach darin, daß durch die äußeren Einflüsse aus den SS-Bindungen der Rohwolle neue Bindungsarten des Schwefels entstehen, die keine Verringerung des Schwefelgehaltes, wohl aber ein erhebliches Absinken des Cystinwertes auslösen.

Die Reaktionsfähigkeit der Disulfidbindung.

Nach den analytischen Daten sind in das Gerüst der Schafwolle zahlreiche SS-Bindungen eingestreut. Schematisch gesehen, bestehen für die peptidartige Verknüpfung des Cystins mit der großen Zahl der im Wollkeratin vorkommenden Aminosäuren zwei Möglichkeiten. Entweder sitzen die Cystinreste in der schon besprochenen Weise zwischen den Peptidketten (Typ A) oder sie sind in die langen Ketten selbst eingebaut (Typ B), wobei allerdings auch im zweiten Fall durch die COOH- und NH₂-Gruppen der Cystinreste weitere Vernetzungen möglich wären:



Abgesehen von den röntgenographischen Befunden, erscheint ein reines Strukturbild nach Typ B schon deshalb unwahrscheinlich, weil dann eine Aufspaltung der SS-Bindungen, etwa durch Reduktionsmittel, zu einer wesentlichen Molekülverkleinerung führen müßte, was nicht zu beobachten ist. Jedoch wurde bisher die Frage des Cystineinbaues chemisch zu wenig untersucht, und die Anordnung der Aminosäurebausteine bedarf weiterer Untersuchungen.

Die außerordentliche Reaktionsbereitschaft der SS-Bindungen spielt für das Gesamtverhalten der Wollfaser eine große Rolle. Sie äußert sich in einer bunten Folge merkwürdiger Umsetzungen mit den verschiedenartigsten Reagentien und ist in Modellversuchen, vor allem auch an Cystinderivaten, genügend studiert worden, so daß sich eine Übersicht geben läßt (Tab. 2)¹⁸⁾:

Tabelle 2. Umsetzungen an Disulfiden.

1. $\text{R-S-S-R} + \text{AlH}_3 \rightleftharpoons 2\text{R-SH} + \text{Al}$
2. $\text{R-S-S-R} + 5\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{R-SO}_3\text{H} + 4\text{H}_2\text{O}$
3. $3\text{R-S-S-R} + 3\text{H}_2\text{O} = 5\text{R-SH} + \text{R-SO}_3\text{H}$
4. $\text{R-S-S-R} + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{R-SH} + \text{R-SCN}$
5. $\text{R-S-S-R} + \text{H}_2\text{SO}_3 = \text{R-SH} + \text{R-SO}_2\text{H}$
6. $\text{R-S-S-R} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{R-SH} + \text{R-SOH}$

Erst diese systematischen Untersuchungen an einfachen Modellen, deren Weiterführung wünschenswert erscheint, führten der Wollforschung neue Gedanken zu. Da wäre zunächst auf das Aufbrechen der SS-Bindungen durch Reduktionsmittel (H₂S, Sulfide, Thiole) und Oxydationsmittel

¹⁰⁾ J. Textile Inst. **28**, 110 [1937].

¹¹⁾ Melland Textilber. **21**, 385, 617 [1940]; Kolloid-Z. **93**, 50 [1940].

¹²⁾ Vgl. den Vortrag des Vf. auf der 1. Forschungstagung des Zellwolle- u. Kunstseidenringes in Schwarza (Saale) am 10. Februar 1941; erscheint demnächst in dieser Ztschr.

^{12a)} Vgl. *Brill*, Naturwiss. **29**, 220 [1941], diese Ztschr. **54**, 203 [1941].

^{12b)} W. T. *Astbury*, Trans. Faraday Soc. **36**, 871 [1940], diese Ztschr. **54**, 311 [1941].

¹³⁾ Vgl. J. *Barritt*, A. T. *King*, J. Textile Inst. **17**, 386 [1926]; A. T. *King*, ebenda **25**, P 33 [1934], und Trans. Faraday Soc. **29**, 258 [1933]; P. *Larose*, A. S. *Tweedie*, Canad. J. Res. **15**, Sect. B, 124 [1937].

¹⁴⁾ Vgl. P. *Larose*, A. S. *Tweedie*, Canad. J. Res. **15**, Sect. B, 124 [1937].

¹⁵⁾ A. *Schöberl*, P. *Rambacher*, Biochem. Z. **306**, 269 [1940].

¹⁶⁾ Vgl. ¹⁵⁾ u. P. R. *McMahon*, J. P. *Speakman*, Trans. Faraday Soc. **33**, 844 [1937];

M. *Harris*, H. A. *Rutherford*, J. Res. nat. Bur. Standards **22**, 535 [1939].

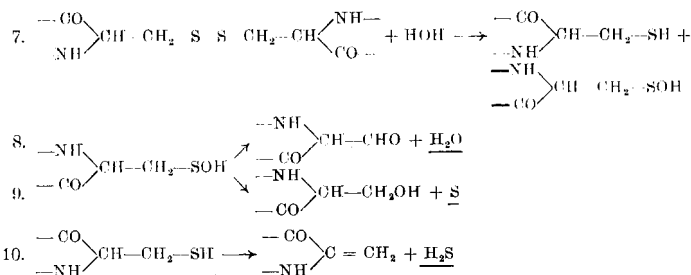
¹⁷⁾ Vgl. den Übersichtsbericht des Vf., diese Ztschr. **53**, 227 [1940]; dort weitere Literatur.

(H₂O₂, Halogene) hinzuweisen, wobei SH-Gruppen bzw. SO₃H-Gruppen entstehen (1. u. 2.). Besonders merkwürdige und wichtige spezifische Reaktionen lösen ferner eine Reihe von Disproportionierungen der SS-Brücken aus, wobei stets nur das eine Schwefelatom Wasserstoff aufnimmt unter Bildung des Thiols: So lassen sich die SS-Bindungen mit Metallsalzen (Ag-, Hg^{II}-, Cu-Salze) aufspalten, wobei Sulfonsäuren gebildet werden (3.). Ferner bilden Cyanide in alkalischer Lösung neben der SH-Verbindung Rhodanide (4.), während aus der p_H-abhängigen Sulfitsspaltung Thiole und wenig untersuchte Thioschwefelsäureester anfallen (5.).

Besondere Bedeutung kommt der hydrolytischen Aufspaltung der SS-Bindungen durch Alkalien oder Wasser zu (6.); denn gerade sie erwies sich für die SS-Bindung als sehr typisch, so daß sich im Falle der Schafwolle umfangreiche Erörterungen anschließen ließen. Die Umsetzung führt, durch die Anwesenheit von Alkali stark begünstigt, aber nicht erst ausgelöst, bei einfachen Disulfiden zu Thiolen und den instabilen Sulfensäuren, die man bisher nur in wenigen Fällen kennt. Dieser Primärreaktion reihen sich strukturell bedingte Folgereaktionen an, die vor allem auf die labilen Sulfensäuren zurückgehen und die dann zu den Produkten führen, die man im allgemeinen bei der Alkalieinwirkung auf Disulfide beobachten kann, nämlich zu H₂S oder seltener auch zu elementarem Schwefel. Modellversuche bewiesen, daß sich diese merkwürdige Aufspaltung der SS-Bindungen in erster Linie durch Entstehung von Thiolen anzeigt. Freilich können auch instabile Thiole, vor allem bei gewissen Cystinderivaten (SS-Glutathion, Cystinhydantoine und -diketopiperazine¹⁹⁾), die quantitative Ausdeutung der Reaktionen stören. Schließlich ist bei den Vorgängen auch mit der Möglichkeit der Bildung von Sulfin- und Sulfonsäuregruppen zu rechnen. So sehen wir gerade bei der Hydrolyse der SS-Bindung eine bunte Reaktionsfolge und können die Auswirkungen auf entsprechende Umsetzungen an der Wollfaser ermessen. Wie so oft bei Naturstoffen hat auch hier der Modellversuch seine Berechtigung erwiesen.

Über die Einwirkung von Alkalien auf Schafwolle.

Eine alte Eiweißprobe beruht auf der charakteristischen Schwarzfärbung, welche schwefelhaltige Proteine beim Kochen mit alkalischer Plumbitlösung infolge Bildung von PbS zeigen. Dieser Test geht auch mit Schafwolle ausgezeichnet, und ebenso bekannt ist, daß diese Faser schon bei sehr mäßigen Bedingungen und mit sehr verdünnten Alkalien große Mengen von H₂S abspaltet. Nun kommt aber bekanntlich Wolle im Verlaufe ihrer Verarbeitung, vor allem bei der Rohwollwäsche, mit alkalischen Lösungen in Berührung, und es werden mitunter Faserschädigungen beobachtet, so daß man über den Mechanismus der Alkalieinwirkung in allen Einzelheiten seit langem an Hand vieler mikroskopischer Aufnahmen und mechanischer und gelegentlich auch chemischer Prüfungsergebnisse an behandelten Fasern ein sehr großes Tatsachenmaterial zusammentrug, das über die starken Veränderungen an der Wolle Auskunft gibt. Jedoch wurde versäumt, die Grundreaktion herauszuarbeiten. Dadurch entstand der Wunsch, im Anschluß an die Modellversuche auch für das Wollekeratin die hydrolytische Aufspaltung der SS-Bindungen durch Alkali zu erweisen, wobei von vornherein bei einem so komplizierten Disulfid mit besonderen Schwierigkeiten zu rechnen war²⁰⁾. Es gelang zu zeigen, daß diese spezifische Reaktion auch in dem vorliegenden Fall den an einfachen Disulfiden abgeleiteten Gesetzen gehorchte. Die Primär- und Sekundärreaktionen an den SS-Bindungen in den Cystinresten des Keratins lassen sich in den folgenden Gleichungen zusammenfassen (7. bis 10.):



¹⁹⁾ A. Schöberl, P. Rambacher, Liebigs Ann. Chem. **538**, 84 [1939].

²⁰⁾ Vgl. ¹⁸⁾

Auch hier gelang erstmalig und einwandfrei der Nachweis, daß der Alkaliangriff zu einer Entstehung von SH-Gruppen auf der Faser führt. Im Hydrolysat der behandelten Fasern ließ sich als Träger dieser Gruppen Cystein nachweisen und quantitativ bestimmen. Die Thiolausbeute bei verhältnismäßig tiefer Temperatur und mit normaler Natronlauge, wobei die Faserstruktur keine sichtbare Veränderung erleidet, ist in der folgenden Tabelle, die auch die H₂S-Ausbeute enthält, zusammengestellt (Tab. 3):

Tabelle 3. Behandlung von Schafwolle mit n-NaOH.

Temperatur	50°	50°	50°	50°	30°
Zeit in Stunden	0,5	2	5	10	2
% H ₂ S	13,8	18,3	19,4	18,6	10,7
% SH	6,94	8,1	8,1	12,2	8,4

Aus den Versuchen scheint aber hervorzugehen, daß das SH-Protein instabil ist und dabei etwa nach Gleichung 10 zerfällt, da die gleichzeitige Ermittlung der noch vorhandenen SS-Gruppen deren weitgehende Zerstörung anzeigte. Zugleich war aus der aufgestellten Schwefelbilanz auf die Anwesenheit von noch anderen Schwefelverbindungen zu schließen, die vielleicht den Schwefel in höher oxydiertem Zustand enthielten.

Besonderes Interesse käme bei dieser Alkalieinwirkung der Ausbildung von Aldehydgruppen auf der Faser im Sinne von Gleichung 8 zu; jedoch bedarf diese mit einer H₂S-Abspaltung einhergehende Umsetzung noch des einwandfreien experimentellen Nachweises. Nach Crowder und Harris²¹⁾ sollen sich allerdings CHO-Gruppen auf alkalibehandelten Fasern durch Violettfärbung mit fuchsin-schweflicher Säure anzeigen. Es gelang diesen übrigens auch der Nachweis von SH-Gruppen auf der Faser durch Anfärbung mit Nitroprussidnatrium. Die Formulierung der Abspaltung von elementarem Schwefel, den man bei den Vorgängen beobachten kann, nach Gleichung 9 muß durch entsprechende Versuche ebenfalls noch erhärtet werden.

So treten neben den neuen Erkenntnissen wiederum ungeklärte Fragen zutage. Jedenfalls ist aber das Interesse an der Aufklärung des Alkaliangriffes auf Schafwolle durch die Grundvorstellung von der hydrolytischen Aufspaltung der SS-Bindung erneut geweckt worden. Die außerordentliche Reaktionsbereitschaft der SS-Gruppen gegenüber schon sehr verdünnten Alkalien ist sicher und geht auch aus Angaben von Crowder und Harris über die Einwirkung von nur $\frac{1}{20}$ NaOH bei 65°, von denen einige in der nachfolgenden Tabelle 4 enthalten sind, hervor:

Tabelle 4. Einwirkung von $\frac{1}{20}$ NaOH auf Wolle bei 65°.

Behandlungsdauer	% S	% Cystin (Sullivan)
0	3,72	13,40
15 min	2,91	6,91
45 min	2,35	5,13
2 h	2,24	4,41
8 h	2,03	2,64

Zu betonen sind noch das rasche Absinken des Cystingehaltes zu Anfang der Reaktion und die Neigung des Gesamtschwefelgehaltes, nach längeren Versuchszeiten einem konstanten Wert zuzustreben. Letzteres kann nur so gedeutet werden, daß im Verlaufe von Folgereaktionen alkalistabile Schwefelverbindungen gebildet werden. Schon bei der Bestimmung des Basenbindungsvermögens von Wolle bei 0 bis 2° fanden Harris und Rutherford²²⁾ durch Absättigung von entstehenden sauren SH- und SOH-Gruppen einen zu hohen Alkaliverbrauch. Aus der so leicht eintretenden Hydrolyse der SS-Bindung ergibt sich also auch die Tatsache, daß Wolle mit alkalischen Lösungen nicht ohne weiteres ins Gleichgewicht kommt. Das Basenbindungsvermögen läßt erst dann Rückschlüsse auf die Zahl der sauren Gruppen im Wollekeratin zu, wenn gleichzeitig die Geschwindigkeit der Disulfidspaltung quantitativ ermittelt und bei dem Alkaliverbrauch in Rechnung gesetzt wird. Unter Berücksichtigung dieser Korrektur fanden Harris und Rutherford für 1 g Wolle einen Verbrauch von 0,7 Millimolen NaOH, denen ein Säurebindungsvermögen von 0,8 Millimolen gegenübersteht.

²¹⁾ J. Res. nat. Bur. Standards **16**, 475 [1936].

²²⁾ Ebenda **22**, 535 [1939].

Bei der Alkalieinwirkung auf Schafwolle ist noch unentschieden, in welchem Verhältnis die Geschwindigkeit der Spaltung der SS-Bindungen zu der der Aufspaltung der Peptidbindungen steht. Erwähnt sei, daß Alkali auch erhebliche Mengen von NH_3 aus dem Wollkeratin herausbricht, über dessen Herkunft sich noch keine bestimmten Angaben machen lassen. Ob es nur aus den Cystinresten stammt, ist sehr fraglich.

Über die Behandlung von Schafwolle mit heißem Wasser.

Noch häufiger als mit Alkalien kommt Schafwolle im Verlaufe ihrer Verarbeitung mit heißem Wasser oder Wasserdampf oder mit heißen wäßrigen Lösungen in Berührung. Während man im allgemeinen bei Eiweißstoffen, abgesehen von Denaturierungserscheinungen, unter diesen Bedingungen keine tiefgreifenden Umsetzungen erwarten kann, haben die Erfahrungen der Textilindustrie manches Beispiel von Faserschädigung bei der Einwirkung von heißem Wasser auf Schafwolle geliefert. Es sei hier nur an die Bildung der „Wollgelatine“ beim Färben erinnert. Da Wasser auch an den wichtigen Dehnungs- und Kontraktionserscheinungen chemisch beteiligt ist, verlohnte es sich, diesen bisher nicht systematisch untersuchten Reaktionen nachzugehen²³⁾.

In chemischer Hinsicht ist das Studium der Wassereinwirkung die unmittelbare Folge der Aufklärung des Alkaliangriffes und der aus den Modellversuchen gewonnenen Erkenntnis, daß die Hydrolyse der SS-Bindungen auch in neutraler, ja sogar saurer Lösung bei höherer Temperatur erfolgen kann. Damit schufen die bei

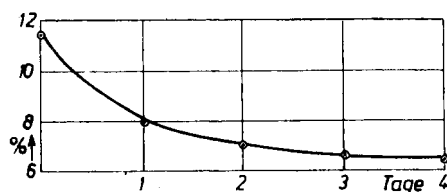


Abb. 3. Abnahme des Cystingehaltes beim Kochen von Schafwolle mit Wasser.

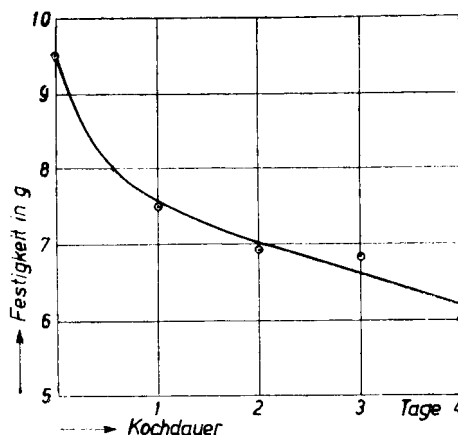


Abb. 4. Einzelfaserfestigkeit (trocken) von gekochter Schafwolle.

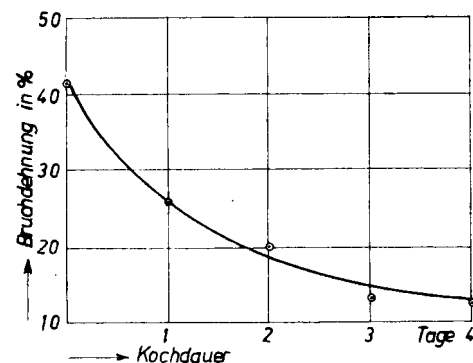


Abb. 5. Einzelfaserbruchdehnung (trocken) von gekochter Schafwolle.

der Alkalieinwirkung besprochenen Reaktionsmöglichkeiten die Grundlage für die Auswertung der Beobachtungen, denn auch Wasser greift die SS-Brücken des Wollkeratins langsam an. Als Zeichen dieser Umsetzung auf der Faser läßt sich beim tagelangen Kochen von Wolle mit Wasser eine dauernde Abspaltung von H_2S und NH_3 beobachten. Da beide Gase in etwa äquivalenter Menge abgegeben werden, wäre die Annahme zulässig, daß auch das NH_3 aus den Cystinresten der Peptidketten stammt. Dies müßte aber zu einem Aufbrechen der Ketten führen. Zu einer so weitgehenden Folgerung reichen die bisherigen Ergebnisse nicht aus.

Der Nachweis primär entstehender SH-Gruppen gelingt auch bei der Wassereinwirkung. Jedoch läßt sich hierbei die Reaktionsfähigkeit des Keratins am besten durch Cystin- und Schwefelbestimmungen verfolgen. Während der Gesamtschwefelgehalt der Faser in der ersten Zeit nur unwesentlich fällt, erfährt der Cystingehalt gerade in den ersten Tagen eine starke Verringerung. Man erkennt daraus die Umformung des Disulfidschwefels besonders drastisch und wird folgern dürfen, daß die Hydrolyse der SS-Bindungen mit dem Abfall des Cystingehaltes parallel geht und in den späteren Stadien der Reaktion im wesentlichen nur mehr die Folgereaktionen beobachtet werden (Abb. 3).

Besonders aufschlußreich waren vergleichende Messungen über die mechanischen Eigenschaften der wasserbehandelten Fasern. Faserfestigkeit und -bruchdehnung nahmen nämlich im gleichen Umfang wie der Cystingehalt ab, woraus wohl die Verknüpfung wesentlicher mechanischer Fasereigenschaften mit den SS-Bindungen hervorgeht (Abb. 4 und 5).

²³⁾ Vgl. ¹⁰⁾.

Leider setzt jede etwas ins einzelne gehende Aussage über das Schicksal des Wollschwefels bei irgendwelchen Reaktionen recht viel quantitativ-analytische Arbeit voraus. Im Falle der Wasserbehandlung der Fasern finden sich aufschlußreiche Zahlen in Tabelle 5 zusammengestellt:

Tabelle 5. Behandlung von Schafwolle mit heißem Wasser.

Zeit in Stunden	24	48	72	96
Behandelte Faser:				
% Cystin	7,91	6,98	6,66	6,47
% Schwefel	3,34	3,31	3,20	2,98
% Cystinschwefel	2,11	1,66	1,77	1,72
Wasserlösliches Eiweiß:				
% Cystin	3,20	3,25	3,35	3,08
% Schwefel	2,97	2,42	2,49	2,10
% Cystinschwefel	0,85	0,87	0,89	0,82

Beim Kochen mit Wasser gehen im Laufe der Zeit beträchtliche Mengen von hochmolekularem Eiweiß, das mit Trypsin verdaubar ist, in Lösung. Sowohl an der behandelten Faser als auch besonders an der Wollgelatine sehen wir deutlich, daß der Gesamtschwefelgehalt nur mehr zu einem Bruchteil in Form von Cystinschwefel vorliegt, so daß also schon durch die einfache Wasserbehandlung andere Schwefelverbindungen entstehen. Vielleicht ist dieser Schwefelanteil dann in Sulfin- oder Sulfonsäuregruppen oder thioätherartig gebunden. Wir

wissen das noch nicht genau. Bei Erhöhung der Zahl saurer Gruppen im Wollkeratin könnte man auch die Löslichkeit in Wasser besser verstehen. An der Wollgelatine ist deutlich zu erkennen, daß ein hoher Schwefelgehalt an sich die Eigenart des Wollkeratins nicht zu deuten vermag, daß es vielmehr nur auf die Art der Bindung und des Einbaues dieses Schwefels ankommt.

Ausgezeichnete Indikatoren für den Nachweis der fortlaufenden Abspaltung geringer Mengen von H_2S aus Wolle bei der Behandlung mit heißem Wasser stellen Schwermetalle dar, die in verhältnismäßig kurzer Zeit zu einer mitunter recht gleichmäßigen Auffärbung der Faser mit Metallsulfiden führen. So läßt sich Wolle z. B. mit metallischem Cadmium gelb oder mit metallischem Eisen oder Blei braun bis schwarz färben, wenn man einfach die Faser mit warmem Wasser bei Gegenwart kleiner Mengen der Metalle längere Zeit stehen läßt. Diese mit Metallsulfiden überzogenen Wollen verlocken aus verschiedenen Gründen zu einer eingehenden Untersuchung, besonders auch der strukturellen Veränderung im Faseraufbau, da für eine intensive „Auffärbung“ nur ein verhältnismäßig kleiner Teil der SS-Bindungen aufgebrochen zu sein braucht. CdS und PbS lagern sich besonders gleichmäßig auf der Faser ab. Die Umsetzungen mit diesen Metallen vollziehen sich übrigens wesentlich rascher als mit metallischem Hg, das *Speckman*²⁴⁾ schon zu dem gleichen Zweck benutzte. Für die Sulfidbildung scheint die Anwesenheit wenn auch sehr kleiner Mengen des ionogen gelösten Metalles notwendig zu sein. So färbt sich Wolle wunderschön braunschwarz, wenn man etwa Pb-Acetat-lösung einige Zeit bei 80° auf sie einwirken läßt. Anderer-

²⁴⁾ A. Schöberl, H. Braun, Liebigs Ann. Chem. **542**, 274 [1939].

²⁵⁾ Nature (London) **132**, 930 [1933]; vgl. A. Schöberl, Collegium [Darmstadt] **7**, 412 [1936].

seits kommt man mit Hg^{++} - oder Ag -Salzen nach *Elöd*²⁶⁾ nicht ohne weiteres zu einer Metallsulfidbildung, was aber wegen der Reaktionsfähigkeit dieser Metallsalze mit SS-Bindungen verständlich erscheint.

Können Aldehydgruppen auf der Wollfaser entstehen?

Diese Frage hat man, fußend auf der Reaktionsgleichung 8 und angeregt durch die Isolierung von Aldehyd- und Ketsäuren bei der Alkalispaltung von Disulfidcarbonsäuren²⁷⁾ im Zusammenhang mit der Wasserbehandlung von Wolle öfters gestellt. Da die reaktionsfähigen CHO-Gruppen sich für gewisse Folgereaktionen (Kondensationen) heranziehen lassen, wäre ihr einwandfreier Nachweis von besonderem Interesse. Modellmäßig begründet besteht die Ansicht, daß geschädigte Wollfasern CHO-Gruppen enthalten. Bei Schädigung durch Kochen mit Wasser in Gegenwart von p-Hydrazino-benzoesäure kann man eine intensive Gelbfärbung der Faser beobachten und als Hydrazonbildung auf der Faser deuten²⁸⁾. In gleicher Richtung liegen spätere Versuche von *Speakman* und Mitarbeitern²⁹⁾, von Natur aus geschädigte Wollen mit Aldehydreagentien auf CHO-Gruppen zu prüfen. So wurden Wollfasern mit Semicarbazidlösungen behandelt und z. B. bei Wollspitzen eine Zunahme des Stickstoffgehaltes von 0,46% gefunden. Aufschlußreich war ferner die Behandlung von Wolle mit p-Bromphenyl-hydrazin, die durch längeres Kochen mit einer Lösung des Hydrazins in einem Wasser-Methanol-Gemisch durchgeführt wurde. Dabei färbten sich die Wollspitzen orange, die Wollwurzeln aber nur gelb an. Übereinstimmend mit diesem Farbunterschied, der auf eine stärkere Hydrazonkonzentration in den Wollspitzen hindeutete, fand man in der Tat in den Spitzen 1,04% Brom gegenüber nur 0,464% in den Wurzeln. Hiernach wären CHO-Gruppen auf der Wollfaser durch Kondensation zu Hydrazonen chemisch erfassbar, und es ergeben sich wissenschaftlich und technisch interessante Fragen, wie etwa Erzielung neuartiger Farbeffekte und Schaffung neuer Haftstellen für Faserbehandlungsmittel. Jedoch ist durch weitere Versuche die Sicherheit des Nachweises dieser CHO-Gruppen noch beträchtlich zu steigern.

Über Belichtung und natürliche Schädigung von Wollfasern.

Über die durch künstliche und natürliche Belichtung hervorgerufenen physikalischen und chemischen Veränderungen besteht eine recht umfangreiche Literatur, da das Verhalten der Faser dadurch, wie z. B. beim Färben, erheblich geändert werden kann und Störungen bei den Verarbeitungsverfahren auftreten³⁰⁾. Man weiß längst, daß die chemische Veränderung der Wolle im Licht sich in einer Oxydation des Wolleschwefels zu schwefliger Säure bzw. Schwefelsäure ausdrückt, hat aber damit, wie wir heute wissen, nur Folgereaktionen erfaßt. Das gleiche gilt für die Annahme einer teilweisen Hydrolyse des Keratinmoleküls dabei zu niedermolekularen Bruchstücken. Diese Fragen spielen auch für die Bewitterung wollener Gewebe eine große Rolle, so daß quantitative Methoden zur Erfassung der Lichtschädigung angegeben wurden (*v. Bergen, Sauer*). Photochemische Reaktionen an der Wolle sind in der letzten Zeit eingehender von *Speakman*³¹⁾ und von *Harris*³²⁾ studiert worden. Es kann heute als gesichert gelten, daß die schon früher erwähnte Verringerung des Schwefelgehaltes längs des Wollhaares nach der Spitze zu auf den Tieren durch Licht und Luft verursacht wird; denn die Spitzen der Rückenhaare z. B. sind ja auch der Belichtung am stärksten ausgesetzt.

Man darf folgern, daß die Einstrahlung von Lichtenergie unter Einbeziehung des immer anwesenden Wassers schon bei gewöhnlicher Temperatur primär die SS-Bindungen der Wolle unter Bildung von SH- und SOH-Gruppen aufsprengt, wie dies

auch für die Beobachtungen von *Wells*³³⁾ über Bestrahlungsvorgänge bei anderen Proteinen gelten wird. Als Folgereaktion kann sich dann eine im Versuch zu beobachtende H_2S -Abspaltung (*Harris* und *Smith*) aus den Sulfensäureresten (Gleichung 8, S. 316) anschließen, und aus der Bildung von H_2S kann man nun die Bildung von H_2SO_3 bzw. H_2SO_4 als durch Licht katalysierte Luftoxydation übersichtlich deuten. *Reumuth*³⁴⁾ konnte jüngst durch Verfeinerung der Aufnahmetechnik diese Schädigungen der Rohwollefasern mikroskopisch sichtbar machen und vor allem auch den wesentlich stärkeren Angriff auf die Spitzenteile erweisen. Diese mikroskopischen Prüfungen bilden eine willkommene Ergänzung der chemischen Befunde. Der Grad der Lichtschädigungen kann erheblich sein. So gibt *Speakman* an, daß etwa 14% des Gesamtschwefels aus den Haarspitzen abgespalten werden können, was einer Sprengung von 28% der SS-Bindungen entsprechen würde.

Zur Bestätigung der theoretischen Vorstellungen war noch die Frage zu klären, ob sich in den durch Licht geschädigten Wollen SH- und CHO-Gruppen nachweisen lassen. *Speakman* konnte in der Tat mit dem Natriumazid-Jod-Reagens von *Feigl* in den Haarspitzen SH-Gruppen in erheblicher Menge feststellen, während die Haarwurzeln nur sehr wenig enthielten. Diese Anwesenheit von sauren SH-Gruppen erklärt auch das erhöhte Alkalibindungsvermögen der Wollspitzen. Gleichfalls gelang der Nachweis der CHO-Gruppen mit fuchsin-schwefliger Säure oder mit Aldehydreagentien (vgl. den vorhergehenden Abschnitt). Die Grundvorstellung ermöglicht also eine weitgehende Erklärung der Beobachtungen. Nicht unerwähnt bleibe jedoch, daß ultraviolettes Licht auch in völlig trocknen Fasern die SS-Brücken angreifen kann, so daß man bei diesen Vorgängen doch vielleicht auch noch mit Reaktionen von ganz anderem Typus rechnen muß.

Das Schwefelbilanzverfahren zur Ermittlung von Wollschädigungen.

An Methoden zur Ermittlung von Wollschädigungen ist die Textilindustrie zur Überprüfung der Verarbeitungsprozesse in hohem Maße interessiert³⁵⁾. Sie bedient sich dazu in erster Linie physikalischer Verfahren, die auf der Messung mechanischer Fasereigenschaften beruhen, während die in größerer Zahl bekannten rein chemischen Methoden infolge ihrer Unempfindlichkeit im allgemeinen stark in den Hintergrund treten. Die zentrale Stellung des Schwefelgehaltes als Ursache einer mannigfaltigen Reaktionsfähigkeit ermöglicht es uns, auf der Grundlage des Vergleiches zwischen Gesamtschwefel und Cystinschwefel ein theoretisch begründetes Verfahren zur Ermittlung von Faserschädigungen abzuleiten³⁶⁾. Es sei betont, daß hierzu die Bestimmung des Absinkens des Gesamtschwefelgehaltes in keiner Weise ausreichend ist, da ja der Disulfidschwefel Veränderungen erleiden kann, ohne daß damit eine Abspaltung von Schwefel in irgendeiner Form verbunden zu sein braucht. Jeder Fachmann weiß, daß gerade für technische Belange die frühzeitige Erkennung geringer Schädigungsgrade, wobei im wesentlichen nur der Cystingehalt eine Verringerung erfährt, als vorbeugende Maßnahme bei der Betriebsüberwachung notwendig ist. Deshalb besteht die praktische Durchführung des neuen Verfahrens in der quantitativen Bestimmung und im Vergleich von Gesamtschwefel und Cystinschwefel in behandelten Fasern, woraus die Zahl verschwundener, also in Reaktion getretener SS-Bindungen hervorgeht und damit die zahlenmäßige Angabe eines Schädigungsgrades möglich wird. Wenn auch hier auf Einzelheiten nicht eingegangen werden kann, so wollen wir uns angesichts der früheren Betrachtungen über die Reaktionsfähigkeit der SS-Bindungen doch daran erinnern, daß bei bloßen Cystinumwandlungen die einwandfreieste Grundlage für den neuen Schädigungsnachweis vorliegt. Jedoch bedeutet auch eine geringe Schwefelabspaltung noch keine wesentliche Beeinträchtigung. Bei der Methode, die also auf der Ermittlung der Schwefelbilanz beruht, hat man nur die früher besprochenen Ursachen für die Schwankungen des Schwefelgehaltes in der Rohwolle auch bei der Probeentnahme zu beachten.

²⁶⁾ E. Elöd, H. Nowotny, H. Zahn, *Melliand Textilber.* **21**, 385, 617 [1940]; *Kolloid-Z.* **93**, 50 [1940].

²⁷⁾ A. Schöberl, H. Eck, *Liebigs Ann. Chem.* **522**, 97 [1936].

²⁸⁾ A. Schöberl, *Collegium* [Darmstadt] **7**, 412 [1936].

²⁹⁾ J. Soc. Dyers Colourists **54**, 141, 159 [1938].

³⁰⁾ Vgl. z. B. W. Glasfey, D. Krüger, G. Ulrich: *Technologie der Wolle*, Berlin 1938.

³¹⁾ *Trans. Faraday Soc.* **33**, 844 [1937].

³²⁾ J. Res. nat. Bur. Standards **20**, 563 [1938]; *Text. Res.* **10**, 17 [1939].

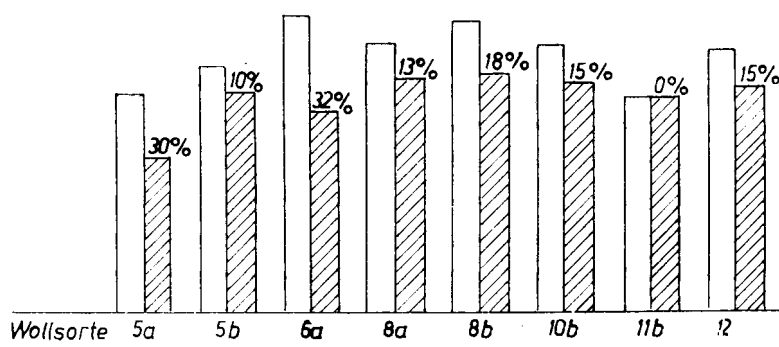
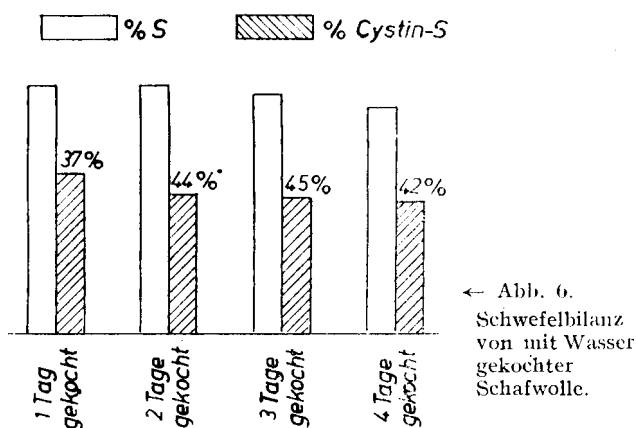
³³⁾ *Strahlentherapie* **58**, 1 [1937]; vgl. A. Schöberl, H. Eck, *Naturwiss.* **23**, 391 [1935].

³⁴⁾ *Melliand Textilber.* **21**, 388 [1940].

³⁵⁾ Vgl. z. B. O. Viertel, *Diss.* Dresden 1933 u. 34).

³⁶⁾ Vgl. 16).

Einige mit diesem Schwefelbilanzverfahren ermittelte Ergebnisse finden sich in den Abb. 6 bis 8 zusammengestellt. Abb. 6 gestattet eine Übersicht über die starken, durch Kochen mit Wasser ausgelösten Faserschädigungen. Besonders eindrucksvoll lassen sich damit die natürlichen Schädigungen von Rohwollen erfassen, wie aus Abb. 7 hervorgeht. Wir erkennen sofort, daß Rohwollen oft ganz beträchtliche Schädigungen aufweisen können und wohl nur in Ausnahmefällen eine völlige Übereinstimmung zwischen Gesamtschwefel- und Cystinschwefelgehalt besteht. Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich die Bedeutung des früher erörterten Problems der Angreifbarkeit der SS-Bindungen im wachsenden Haar und zugleich die Notwendigkeit, jede Aussage über eine behandelte Faser mit der Ausgangsrohwohle zu vergleichen.



Schließlich soll Abb. 8 den Einfluß von Verfahren zur Enthaarung von Fellen, zur Gewinnung von Hautwollen und technischen Waschverfahren auf das Fasergut zeigen. Auch hier ermöglicht der Vergleich zwischen Gesamtschwefel und Cystinschwefel rasch eine Übersicht, und die durch Waschverfahren verursachten Faserschädigungen sind ohne weiteres erkennbar. So ist zu hoffen, daß zur Lösung des vordringlichen Problems einer schonenden Wollwäsche, wobei es auf die Erfassung auch kleiner Unterschiede in den Schädigungen ankommt, das Schwefelbilanzverfahren nutzen kann.

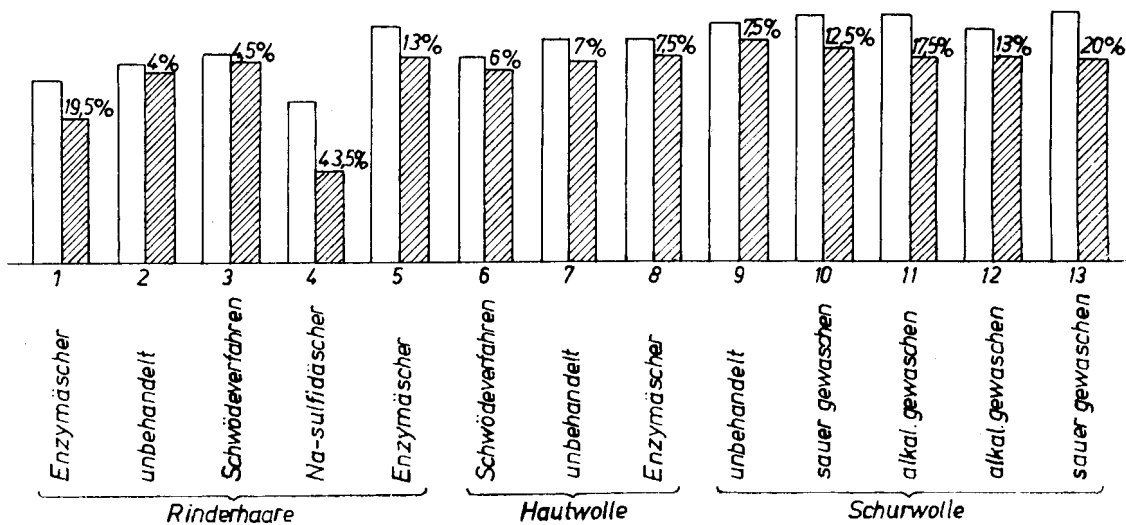


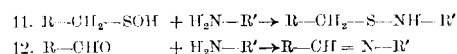
Abb. 8.

Es wäre wünschenswert, die neue Methode an einem größeren Versuchsmaterial nach verschiedenen Gesichtspunkten zu überprüfen und vor allem mit mechanischen Faseruntersuchungen zu vergleichen.

Bleibende Dehnung (Fixierung) und Überkontraktion von Wollefasern.

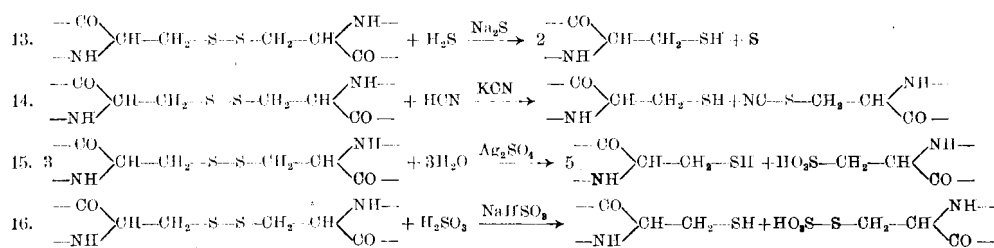
Die Reaktionsfähigkeit des Wollkeratins macht sich in besonders auffälliger Weise bei den schon anlässlich der Besprechung der molekularen Faserstruktur erläuterten Begriffen von Fixierung und Überkontraktion bemerkbar. Jedoch darf man nicht nur die zu einer Hydrolyse der SS-Bindungen führende Einwirkung von Wassermolekülen betrachten, sondern hat auch zu erklären, wodurch die Fasern in dem gestreckten

Zustand erhalten bleiben. Nach Speakman³⁷⁾ und nach Phillips³⁸⁾ soll dies nach Sprengung der SS-Bindungen durch die Ausbildung neuer Querverbindungen, die die gestreckten Peptidketten starr festlegen, besorgt werden. Man wies bei der Dampfbehandlung gedehnter Fasern vor allem auf die Möglichkeit folgender Kondensationsreaktionen, die an SOH- bzw. CHO-Gruppen und an freien NH₂-Gruppen ansetzen, hin:



Jedoch sind diese Vorstellungen experimentell noch nicht erwiesen, sondern stellen bislang nur eine Arbeitshypothese dar, gegen die auch Einwendungen gemacht werden können.

Eine Überkontraktion, also eine Schrumpfung unter dem Einfluß von innermolekularen Anziehungskräften, läßt sich keineswegs nur durch Einwirkung von Wasserdampf, sondern nach Speakman³⁹⁾ durch eine ganze Reihe von chemischen Reagentien erzeugen. Neben Alkalien sind dazu Sulfide, Cyanide, Ag-Sulfat und Na-Bisulfit brauchbar, und es fällt auf, daß alle diese Verbindungen so spezifische Mittel zur Aufspaltung von SS-Bindungen darstellen. Diese Umsetzungen an den Cystinresten zwischen den Peptidketten haben wir in folgender Weise zu formulieren (Gleichungen 13 bis 16):



³⁷⁾ Nature [London] **132**, 930 [1933]; **138**, 327 [1936]; J. Textile Inst. **27**, 231 [1936]; J. Soc. Dyers Colourists **52**, 335, 423 [1936]; **53**, 236 [1937].

³⁸⁾ Nature [London] **138**, 121 [1936].

³⁹⁾ J. Textile Inst. **27**, 231 [1936].

Natriumsulfid vermag schon in der Kälte zu wirken, während eine kochende 0,65%ige Kaliumcyanidlösung in 30 min eine Kontraktion von 12,5% auslöste. Mit einer gesättigten Silber-sulfatlösung beobachtete man in der Siedehitze in 5 h eine Verkürzung um 28% und mit einer kochenden 5%igen Natrium-bisulfatlösung in 30 min eine solche von 30%. Durch diese merkwürdigen Erkenntnisse erhält die Ansicht eine erhebliche Stütze, daß die Voraussetzung für eine Faserschrumpfung die Aufspaltung der hindernden SS-Bindungen ist. Zugleich wird damit das Problem des inneren Zusammenhanges zwischen Cystin-gehalt und wichtigen mechanischen Fasereigenschaften deutlich.

Daher ist die unmittelbare chemische Untersuchung obiger Reaktionstypen besonders wichtig. Eine Reihe von Modellversuchen an einfachen Disulfiden ist auch hierzu bekannt, obwohl das Studium an der Wollfaser selbst den größten Fortschritt bringt. So haben kürzlich *Elthworth* und *Phillips*⁴⁰⁾ die stark p_H -abhängige Einwirkung von Natrium-bisulfat auf Fasern untersucht (Gleichung 16) und durch Erfassung des Thioischwefels das Ausmaß der SS-Spaltung quantitativ ermittelt. Bei $p_H = 5$ war die Reaktionsgeschwindigkeit am größten.

Mit den bisherigen Darlegungen ist aber das Bild der Umsetzungen an den SS-Bindungen der Wollfasern noch keineswegs erschöpft. Wir wissen z. B., daß Oxydationsmittel, wie etwa H_2O_2 ⁴¹⁾, bei den Bleichvorgängen und Chlor bei dem

technisch so wichtigen Chloren von Wollgewebe an den SS-Brücken angreifen und erinnern uns daran, daß eine schonende Zerstörung des ganzen Fasergefüges durch Reduktion dieser Gruppe mit Thioglykolsäure in alkalischer Lösung möglich ist⁴²⁾, ohne daß die Eiweißsubstanz dabei chemisch verändert wird. Wie eng die Widerstandsfähigkeit der Wolle mit dem Disulfidschwefel verbunden ist, geht schon daraus sehr eindrucksvoll hervor, daß das Wollekeratin im Darm der Kleidermottenlarve erst dann fermentativ angegriffen werden kann, wenn die SS-Bindungen durch das alkalische und reduzierende Milieu des Darmsaftes aufgebrochen und hydriert sind⁴³⁾.

Die SS-Bindung der Wollfaser bedingt also eine Reaktionsfähigkeit von erstaunlicher Vielseitigkeit und überschattet wichtige Verarbeitungsverfahren der Textilindustrie. Technische Prozesse sind dieser Eigenart des edlen Rohstoffes anzupassen, und stets ist auf die Erhaltung dieser wesentlichen strukturellen Komponente zu achten. Voraussetzung ist, daß eine weitgefaßte Wollforschung sich um die Herausarbeitung der allgemeinen Gesetzmäßigkeiten bemüht und die noch offenen Fragen löst, die sich aus der einseitigen Betrachtungsweise besonderer Art ergeben. Solange es aber eine Disulfid-schädigung der Wollfaser gibt, wird die Reaktionsfähigkeit der SS-Bindung nicht Diener, sondern Meister der Industrie sein.

Eingeg. 14. März 1941 [A. 15.]

³⁹⁾ Biochem. J. **32**, 837 [1938].

⁴¹⁾ M. Harris u. Mitarb., J. Res. nat. Bur. Standards **16**, 304 [1936]; **18**, 623 [1937]; **20**, 555, 539 [1938].

⁴²⁾ D. R. Goddard, L. Michaelis, J. biol. Chemistry **106**, 605 [1934]; **112**, 361 [1935]; A. Schöberl, P. Rambacher, Liebigs Ann. Chem. **538**, 84 [1939].

⁴³⁾ K. Linderström-Lang, F. Dusing, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **237**, 131 [1935].

Statistisches aus der Sulfid- und Phosphid-Chemie*)

Von Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. Dr. techn. e. h. WILHELM BILTZ

Hannover, Institut für Anorganische Chemie der T. H.

Göttingen, Universität

In Arbeiten, deren Beginn zum Teil schon fast 40 Jahre zurückliegt und die seit etwa 12 Jahren auf einer breiteren Basis gefördert werden konnten, haben wir die Verbindungsfähigkeit von Metallen mit Schwefel und Phosphor untersucht. Wir verfahren präparativ, tensionsanalytisch, thermoanalytisch, röntgenographisch und calorimetrisch. Hinsichtlich des Begriffes „Verbindung“, wie er hier angewendet werden soll, wollen wir uns in dreifacher Hinsicht einigen:

1. Die Homogenitätsbereiche unserer Stoffe sind höchst verschieden. Im Interesse der Einheitlichkeit definieren wir: Eine chemische Verbindung besteht aus geordneten Atomen verschiedener Art, deren Mengenverhältnis in bestimmten Grenzen liegt. Damit ist in einer Hinsicht ein durch die Beträge der Homogenitätsbereiche bedingter Gegensatz ausgeschaltet; aber wir verkennen nicht, daß die Problematik der Frage nur verschoben, nicht beseitigt ist; denn die „bestimmten Grenzen“ sind unter Umständen z. B. temperaturvariabel.

2. Nur solche Stoffe wollen wir als Verbindungen berücksichtigen, die unter bestimmten Bedingungen des Druckes und der Temperatur im Gleichgewicht mit den Partnern erfaßbar waren. Wir nennen sie „stabile“ Verbindungen. Wir registrieren also z. B. nicht Fe_2S_3 , weil es irreversibel in die Nachbarsulfide zerfällt; nicht MoS_3 , weil es instabil nur im Energiegefälle einer stofflichen Abwandlungsfolge komplexer Ausgangsmaterialien auftritt. In dieser Begrenzung liegt eine notwendige Willkür. Wenn aber aus einem Exempel etwas thermodynamisch Brauchbares erhofft wird, darf man in das Exempel nicht Material hineinstecken, vor dem, wie *van 't Hoff* sagte, die Thermodynamik steht, wie vor einer komplizierten und bis zur Unbrauchbarkeit verrosteten Dampfmaschine, womit indessen *van 't Hoff* gewiß kein Werturteil über die instabilen Stoffe abgeben wollte, deren Werden und Vergehen ja die Chemie des Lebensvorganges bedeuten.

3. Eine weitere notwendige Einschränkung liegt in der Begrenztheit der Versuchsbedingungen. Es kann sein, daß sich z. B. unter dem Druck der Erdtiefe oder im außerirdischen Raum andere Verbindungen zeigen, als wir sie darstellen konnten.

Die primitivste Frage der Verwandtschaftslehre ist die qualitative nach der Verbindungsfähigkeit überhaupt. Diese Frage war zu Beginn unserer Arbeiten in der Phosphidchemie keineswegs überall beantwortet. Über diese erste Primitivfrage hinaus ergibt nun das wie eben definierte Versuchsmaterial die Antwort auf die nächst primitive Frage: einen Wert oder, wenn man will, einen Begriff, nämlich die Anzahl stabiler Verbindungen, die ein Element mit einem Vergleichselement eingeht. Eine solche Statistik war in der Chemie bisher nicht üblich und allgemein wohl auch kaum möglich; das Ergebnis ist darum neuartig. Wohl war man sich bewußt, daß es viele Kohlenwasserstoffe, wenig Silane und nur ein Natriumhydrid gibt, daß Kobalt viele Komplexe mit Ammoniak eingeht, Alkalimetallhalogenide aber nur wenig zahlreiche bilden. Als ich *Tammann* vor nun schon geraumer Zeit von den zahlreichen Sulfiden und Phosphiden des Nickels erzählte, sagte er: „Das ist beim Nickel immer so.“

Wir sind aber jetzt in der Lage, bei den meisten Metallen abzuzählen und anzugeben, welches die Verbindungszahl der Sulfide und Phosphide ist. Von einem neuartigen Zahlenwert, falls er sinnvoll ist, muß man verlangen, daß er ein System erkennen läßt, und daß er einen Charakterwert für das betreffende Element darstellt.

Auf Abb. 1 sehen wir für die Metalle der langen Perioden die Anzahl der Sulfide aufgetragen, die sie bilden. Es ergibt sich der Satz der Häufigkeitsperiodizität: Die Anzahl der Verbindungen in dem hier betrachteten Bereich ist eine periodische Funktion der Gruppennummer derart, daß jede lange Periode nochmals periodisch unterteilt wird. In der Kaliumperiode liegen Höchstwerte bei K, Ti, Ni, Ga, d. h. in Gruppe I, IV, VIII und IIb. Das ist eine Gesetzmäßigkeit, kein Zufall; wir haben sie nicht gesucht, und der Wunsch war keineswegs der Vater des Ergebnisses, sondern es kam einigermaßen überraschend. Gewiß sind bei weiterer Erfahrung noch kleinere Änderungen in der Abbildung zu erwarten; aber ein Zufall scheint ausgeschlossen. Denn, was die Kaliumperiode zeigt, gibt auch die Rubidium- und Caesiumperiode. Die Häufigkeitsperiodizitäten sind symmetrisch; nur ist in Gruppe VIII das Maximum um eine Ordnungszahl nach links verschoben. Ferner geben die Phosphide in

*) Vorgezogen anläßlich der Tagung der Arbeitsgruppe für Anorganische Chemie des VDCh in Prag am 16. Mai 1941.