

Tafel 10.

Reaktionsgemisch	Ungespalt. in g (%)	Monoäther + Resorcin in g	Monoäther in g (% Ausb.)	Resorcin in g (% Ausb.)
12 g Dimethyläther	5.0 (41 %)	6.4	5.4 (50 %)	—
10 g Pyr.-hydrochlorid				
12 g Dimethyläther	2.1 (17 %)	7.5	6.5 (61 %)	0.9 (10 %)
13.3 g Pyr.-hydrochlorid				

Bei Spaltungsversuchen an Pyrogalloltrimethyläther wurden 15 g (1 Mol.) und 12.8 g ($1\frac{1}{4}$ Mol.) Pyridinhydrochlorid unter Zusatz von 4 ccm Eisessig im Ölbad 5 Stdn. auf 180—190° erhitzt, das Reaktionsprodukt mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Aus der äther. Lösung wurden nach Ausziehen des Pyrogallols, der Mono- und der Diäther mit Lauge, 3 g (20%) Pyrogalloltrimethyläther zurückgewonnen. Die Phenole, aus der Phenolatlösung durch Sättigen mit Kohlendioxyd und Ausäthern isoliert, wurden fraktioniert destilliert. Bei 14 mm destillierten zwischen 130° und 135° etwa 6 g (44.1%) eines Gemisches der isomeren Pyrogalloldimethyläther, zwischen 145° und 156° etwa 2 g (16.3%) der isomeren Pyrogallolmonomethyläther. Im Kolben blieb ein Rückstand von 1.7 g, welcher aus Benzol umkrystallisiert 0.9 g Pyrogallol ergab.

159. Alfons Schöberl: Über die Ablagerung von Schwermetallsulfiden auf Schafwollefasern.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 29. Mai 1941.)

Die Frage nach der Bedeutung der Disulfidbindungen des Cystins für den Aufbau der Schafwollefaser steht seit einigen Jahren im Brennpunkt des Interesses vieler Untersuchungen, die strukturelle Probleme an dieser Eiweißfaser behandeln. In der letzten Zeit erfuhr die Arbeitsrichtung nach einer gewissen Neuorientierung durch die Beschäftigung mit Cystinderivaten und cystinhaltigen Naturstoffen¹⁾ wiederum eine Belebung, und es ist zu hoffen, daß hierdurch allgemein der Faserstoff-Forschung Anregungen zugeführt werden können. Es ist auch heute noch notwendig und nützlich, die Vorstellungen von der rostartigen Verknüpfung der Polypeptidketten im Woll-Keratin durch die SS-Bindungen des Cystins und von der direkten Beteiligung dieser funktionellen Gruppen an wichtigen mechanischen und chemischen Fasereigenschaften und am micellaren Aufbau der Faser zu studieren und zu prüfen. Jedoch muß bei der Bearbeitung dieser so verschiedenartige Untersuchungsmethoden fordernden Fragen die Notwendigkeit des gleichzeitigen Studiums jeglicher Veränderung am Woll-Schwefel besonders betont werden. Nur das eingehende Studium der an den SS-Bin-

¹⁾ Vergl. A. Schöberl, Angew. Chem. 53, 227 [1940].

dungen der Wollfaser sich vollziehenden Umsetzungen kann die experimentelle Grundlage für eine erfolgreiche Diskussion solcher struktureller Fragen schaffen²⁾).

Unter den Mitteln, die in einer heterogenen Reaktion spezifische Umsetzungen auf der Wollfaser auslösen, verdienen heißes Wasser und Wasserdampf, mit denen die Wolle im Laufe ihrer Veredlung in der Textilindustrie in Berührung kommt, aus verschiedenen Gründen eine besondere Beachtung. Heißes Wasser kann charakteristische Reaktionen auf der Faseroberfläche auslösen, deren chemische, mikroskopische oder röntgenographische Verfolgung gleich interessant erscheint. Da die bisherigen Erkenntnisse auf diesem Gebiet³⁾ eine einheitliche Betrachtungsweise vermissen lassen und keine Herausarbeitung der Ursachen der tiefgreifenden Faser Veränderungen gestattet, haben vor einiger Zeit Schöberl und Rambacher⁴⁾ das Studium der Wassereinwirkung auf Schafwolle erneut in Angriff genommen. Es ergab sich dabei eine bevorzugte Angreifbarkeit der SS-Bindungen, wie dies auf Grund früherer Modellversuche zu erwarten war. Ferner war das Verhältnis der auf Sekundärprozesse zurückgehenden H_2S -Abspaltung zu der Umformung des Disulfid-S und damit das Wesen der Umsetzung zu erkennen. In quantitativer Hinsicht lassen sich Veränderungen am Woll-S auch bei der Einwirkung heißer wäßriger Lösungen oder von Wasserdampf nur durch Cystinbestimmungen und nicht durch Ermittlung der abgespaltenen H_2S -Mengen verfolgen. Zur weiteren Bestätigung und Ergänzung dieser modellmäßig begründeten Vorstellung mit all ihren Weiterungen sollen die nachfolgenden Beobachtungen beitragen, die überdies von neuartigen, bisher wenig beachteten Effekten bei der Wasserbehandlung von Wollfasern berichten.

Ausgezeichnete Indikatoren für die H_2S -Abspaltung aus Schafwolle durch Wasser stellen gewisse Schwermetalle dar, die mitunter überraschend leicht zu einer Abscheidung von Schwermetallsulfiden auf der Faseroberfläche Anlaß geben können. Jedoch handelt es sich nach Lage der Dinge nicht um eine Entschwefelung der Wolle durch die Metalle selbst. Im Jahre 1933 beobachtete Speakman⁵⁾ zum erstenmal, daß sich Wolle bei Gegenwart von metallischem Hg schwarz färbt und unabhängig davon sahen und deuteten wir im Jahre 1935 ebenfalls die gleiche Erscheinung⁶⁾. Solche mit HgS überzogenen Wollen (als HgS-Wollen bezeichnet) benutzten kürzlich Elöd, Nowotny und Zahn⁷⁾ zu ausgedehnten röntgenographischen Messungen und für die Erörterung neuartiger Vorstellungen über den Cystineinbau in die Wollfaser. Die Wichtigkeit der angeschnittenen Fragen macht

²⁾ Vergl. die Vorträge des Verfassers über Schafwolle auf der 1. Tagung des Zellwolle- und Kunstseidenringes in Schwarza (Saale) am 10. Februar 1941 und auf der Tagung des Vereins Deutscher Chemiker in Wiesbaden am 1. März 1941 und in den Bezirksvereinen des VDCh in Ludwigshafen (21. April 1941), Jena (12. Mai 1941), Leipzig (13. Mai 1941) und Berlin (14. Mai 1941), beide im Druck.

³⁾ Vergl. H. Glafey, D. Krüger u. G. Ulrich, *Technologie der Wolle*, Berlin 1938, S. 38.

⁴⁾ *Biochem. Ztschr.* **306**, 269 [1940].

⁵⁾ *Nature* **132**, 930 [1933].

⁶⁾ A. Schöberl u. J. Sextl, *Collegium* **7**, 412 [1936].

⁷⁾ *Melliand Textilber.* **21**, 385, 617 [1940]; *Kolloid-Ztschr.* **93**, 50 [1940].

es notwendig, sich mit dem Zustand des Schwefels in den HgS-Wollen auseinanderzusetzen.

Die Versuche zeigten zunächst⁶⁾, daß das Reaktionsbild bei der Einwirkung von kochendem Wasser auf Wolle unter Ausschluß von O₂ durch die Anwesenheit von metallischem Hg keine wesentliche Änderung erfuhr. Obwohl sich auf den Fasern dabei HgS niederschlug, entwichen doch ständig kleine Mengen von H₂S, so daß in 20 Tagen etwa 75% des gesamten Schwefels abgespalten waren. Gleichzeitig gingen wesentliche Faseranteile in Lösung, und die zurückbleibenden, brüchig gewordenen Wollhaare besaßen nur mehr einen S-Gehalt von 1.85% gegenüber 2.96% im unbehandelten Zustand. In der Siedehitze vermag somit unter den gewählten Versuchsbedingungen das metallische Hg nicht genügend Hg-Ionen zum völligen Abfangen des H₂S zur Verfügung zu stellen. Ob Abbauprodukte des Woll-Keratins an der Ionisation des Hg mitbeteiligt sind, bleibe dahingestellt. Es erscheint möglich, daß sich bei tieferen Temperaturen größere Mengen von HgS bilden können, da es dann nicht so rasch zu einer Entfernung des H₂S aus dem Reaktionssystem kommt. Außerdem geht aus den früheren Versuchen ohne Hg-Zusatz eindeutig hervor, daß auch bei Abspaltung von mehr als der Hälfte des Gesamt-S (als H₂S) noch nicht sämtliche SS-Bindungen aufgebrochen zu sein brauchen.

Elöd und Mitarbeiter⁷⁾ haben nun durch Behandlung von Wolle mit Wasser von 80° bei Gegenwart von Hg innerhalb von mehreren Tagen, wobei Luft-O₂ Zutritt hatte, eine etwa 50-proz. Entschwefelung erzielt und zogen hieraus den für ihre Strukturbetrachtungen wesentlichen Schluß, daß solche HgS-Wollen auf Grund unserer an den Modellversuchen abgeleiteten Ergebnissen infolge Hydrolyse sämtlicher SS-Bindungen diese funktionellen Gruppen überhaupt nicht mehr enthalten. Nun haben aber schon die Untersuchungen an einfacheren Disulfiden, vor allem Cystinderivaten, gezeigt, daß die Höhe der H₂S-Abspaltung unter Umständen keine einwandfreie Aussage über den Umfang der Disulfidhydrolyse zuläßt und daß unbeständige Thiole durch Erhöhung der H₂S-Ausbeute die Übersicht erschweren⁸⁾. Außerdem ergab sich klar, daß der Einbau von Cystin in nieder- und hochmolekulare Verbindungen die Geschwindigkeit der Disulfidspaltung und den Verlauf der Folgereaktionen grundlegend zu beeinflussen vermag. Schließt man den Luft-O₂ nicht aus, so muß auch mit der Möglichkeit einer Oxydation der primär entstehenden SH-Gruppen zu SS-Gruppen gerechnet werden, an denen dann erneut die Hydrolyse einsetzen kann.

In der Tat ließen sich, wie erwartet, in einer unter den Elödschen Bedingungen dargestellten HgS-Wolle noch beträchtliche Mengen von SS-Gruppen nachweisen. Die Wollprobe enthielt nach 8-tägiger Wasserbehandlung noch 54% des ursprünglichen Cystingehaltes. Für die colorimetrische Bestimmung von Cystin im Wollhydrolysat bot die Anwesenheit von Hg-Ionen keine Schwierigkeit, da diese sich mit H₂S quantitativ entfernen ließen. Nur hatte man dabei darauf Rücksicht zu nehmen, daß H₂S Cystin zu Cystein reduziert, so daß nunmehr in dem Hydrolysat ein Teil der

⁶⁾ P. Rambacher, Dissertat., Würzburg 1939 (D 20).

⁷⁾ A. Schöberl u. Mitarbb., A. **534**, 210 [1938]; **538**, 84 [1939].

SS-Gruppen als SH-Gruppen vorlag. Jedoch können beide Gruppen ohne weiteres nebeneinander bestimmt werden. Es ist aus diesem Befund wiederum die Folgerung zu ziehen, daß bei Entschwefelungsversuchen, ganz gleich welcher Art, jede Aussage über den Zustand des Wolle-S durch direkte Cystin-Bestimmungen einzuleiten ist. In dem Schwefelbilanz-Verfahren von Schöberl und Rambacher¹⁰⁾ liegt überdies eine einwandfreie Methode zur Festlegung der Veränderungen vor.

Die Sulfidablagerung auf den Fasern ist nun keineswegs auf das Hg beschränkt. Schon Elöd und Mitarbeiter fanden, daß man auch mit kolloidalen Silberlösungen zur Bildung von Ag_2S auf Wolle kommen kann. Besonders vorteilhaft zur Erzeugung der Effekte erwiesen sich aber die unedleren Metalle Cd, Pb und Fe, die bei der Wassereinwirkung den H_2S sofort abfangen und ihn als Sulfid auf der Faser niederschlagen. Es führte dies dann zu einer intensiven Auffärbung der Wollfasern durch die farbigen Schwermetallsulfide. Leuchtend gelb, schwarz oder schwarzbraun gefärbte Fasern wurden so erzeugt, wobei bei sehr einfacher Versuchsdurchführung zumeist auch bei größeren Wollmengen recht gleichmäßige Färbungen anfielen. Die Sulfidablagerung wurde bei 80° schon in einigen Stunden sichtbar, so daß dabei sicher nur eine geringe Zahl von SS-Brücken aufgesprengt wurde. Die Einzelheiten der Vorgänge müssen in weiteren Untersuchungen festgelegt werden. Die Sulfide waren mit verdünnter Salzsäure von den Fasern glatt wieder abzulösen. Bei den Vorgängen überrascht die Leichtigkeit ihres Eintretens und die neuartige, wahrscheinlich quantitative Fixierung des H_2S .

Was den Chemismus der Sulfidbildung auf der Faseroberfläche anlangt, so interessiert die Frage, wie sich Wolle gegenüber den Schwermetallsalzlösungen verhält, da doch offenbar bei den oben geschilderten Prozessen ionogen gelöstes Metall beteiligt ist. Jedoch reagiert Wolle mit Hg- und Ag-Salzlösungen nach den Untersuchungen von Elöd, Nowotny und Zahn⁷⁾ völlig anders als mit den Metallen selbst, was allerdings, bis zu einem gewissen Grad wenigstens, wegen der spezifischen Reaktionsmöglichkeiten zwischen diesen Metallsalzen und den SS-Bindungen der Wolle verständlich erscheint¹⁾. In einer Bleiacetatlösung überzog sich aber die Wolle bei einem pH von 4.5 und 80° unter Braunschwarzfärbung rasch mit einer kräftigen Schicht von PbS. Diese PbS-Wolle besaß selbst nach einer 40-stdg. Reaktionsdauer trotz ihrer intensiven Auffärbung noch über 70% ihres ursprünglichen Cystingehaltes. Auch hier wird in der Untersuchung der quantitativen Beziehungen noch eine wichtige Zukunftsaufgabe liegen. Vorerst mag die Feststellung des leichten Eintretens dieser Reaktion zwischen einem Metallsalz und der Faseroberfläche bei der Heißwasserbehandlung genügen. Dabei sei ausdrücklich betont, daß dies selbstverständlich keineswegs die einzig mögliche Umsetzung mit Schwermetallsalzlösungen darstellt, daß wir vielmehr damit nur eine Seite des Fragenkomplexes herausgreifen. Daß bei sämtlichen hier erörterten Umsetzungen dem pH eine entscheidende Rolle beizumessen ist, liegt auf der Hand.

Es ist zu hoffen, daß die mit Metallsulfiden beladenen Wollfasern, wenn sie in allen Einzelheiten und nach verschiedenen Verfahren untersucht sind,

¹⁰⁾ Biochem. Ztschr. **306**, 269 [1940].

für die Erörterung wichtiger struktureller Fragen des Faseraufbaues, etwa im Sinne der Untersuchungen von Elöd und Mitarbeitern⁷⁾, günstige Versuchsobjekte abgeben. Auch zu technisch ausgerichteten Problemen ergeben sich Beziehungen.

Die Untersuchungen, die aus äußeren Gründen noch nicht in einem breiteren Rahmen durchgeführt werden konnten, werden fortgesetzt. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte sie durch die leihweise Überlassung eines Pulfrich-Photometers.

Beschreibung der Versuche.

1) Behandlung von Schafwolle mit heißem Wasser bei Gegenwart von metallischem Hg.

a) 10.2 g schonend gereinigte Schafwolle wurden unter den früher mitgeteilten Versuchsbedingungen⁴⁾ in einem völlig sauerstoff-freien N₂-Strom unter Rückfluß mit Wasser bei Gegenwart von etwa 5 g metallischem Hg gekocht. Es war eine Neuseeland-Bauchwolle des Sortiments CI (Faserquerschnitt etwa 25 μ)¹¹⁾. Die Durchanalyse der Rohwolle hatte folgende Werte ergeben: 2.96% S, 7.75% Cystin, 14.8% N¹²⁾. Die Wolle überzog sich bald mit schwarzem HgS. Auf Grund des ermittelten Cystingehaltes könnten sich 0.223 g H₂S und 0.1115 g NH₃ bilden. NH₃ und H₂S fing man in 0.1-n. HCl bzw. Cadmiumacetatlösung auf und titrierte in üblicher Weise von Zeit zu Zeit. Die in Zeitabständen von einem Tag abgespaltenen Mengen von H₂S und NH₃ finden sich in Tafel 1 verzeichnet, wobei für die Prozentberechnung auf Cystin-S und Cystin-N bezogen wurde:

Tafel 1.

Zeit in Stdn.	0.1-n. Jod in ccm	H ₂ S in mg	H ₂ S in %	Ges.-H ₂ S- Abspltg. in %	0.1-n. HCl in ccm	NH ₃ in mg	NH ₃ in %	Ges.-NH ₃ - Abspltg. in %
24	6.78	11.55	5.18	5.18	3.40	5.79	5.19	5.19
48	7.36	12.56	5.64	10.8	3.60	6.13	5.41	10.6
72	7.34	12.50	5.61	16.4	3.00	5.11	4.59	15.2
97	7.80	13.30	5.96	22.4	3.90	6.65	5.96	21.2
121	7.29	12.40	5.56	28.0	2.00	3.40	3.05	24.2
145	6.30	10.73	4.82	32.8	2.40	4.09	3.66	27.9
169	6.34	10.80	4.84	37.6	1.80	3.07	2.75	30.6
217	11.69	19.92	8.93	46.5	7.00	11.91	10.70	41.3
241	5.57	9.50	4.26	50.8	2.50	4.26	3.82	45.1
289	10.17	17.32	7.77	58.6	4.47	7.62	6.83	52.0
352	10.48	17.87	8.01	66.6	5.44	9.26	8.31	60.3
409	7.62	12.98	5.82	72.4	3.70	6.31	5.66	65.9
496	4.40	7.50	3.36	75.8	4.45	7.59	6.80	72.7

¹¹⁾ Von der Leipziger Wollkämmerei in Leipzig zur Verfügung gestellt.

¹²⁾ Bestimmungsmethoden vergl. A. Schöberl u. P. Rambacher, Klepzig's Text.-Ztschr. 42, 369 [1939]. Der S-Gehalt stellt den Mittelwert von drei, der Cystingehalt den von neun Bestimmungen dar.

S- und N-Gehalt der behandelten Wolle (nach dem Abbrechen des Versuchs).

333.8, 469.7 mg Sbst. verbr. 3.61, 5.04 ccm Bariumacetatlösung = 6.21, 8.65 mg S. — 168.4, 148.9 mg Sbst.: 26.1, 22.8 mg N (Kjeldahl)¹³⁾.

Gef. S 1.86, 1.84 %, N 15.5, 15.3 %.

Die in Lösung gegangenen Faseranteile wurden durch Eindampfen der Lösungen isoliert.

Durchanalyse: 62 mg Sbst. (gelbbraunes Pulver) enthielten 1.44 mg Cystin = 2.32 %. — 1.0512 mg Sbst. verbr. 5.78 ccm Bariumacetatlösung = 9.94 mg S. — Gef. S 0.94 %.

b) Zu diesem Versuch wurde eine Seitenwolle aus Chile benutzt, die 11.56% Cystin (Mittelwert aus 6 Bestimmungen), 3.45% S (Mittelwert aus 4 Bestimmungen) und 16.09% N enthielt¹⁴⁾. Ihr Schädigungsgrad, errechnet nach dem S-Bilanz-Verfahren¹⁰⁾, betrug daher etwa 11%. 2.0 g dieser Wolle behandelte man in einem Erlenmeyer-Kolben (500 ccm) mit 300 ccm Wasser bei Gegenwart von 27 g Hg 8 Tage im Trockenschrank bei einer Temperatur von 80°. Die Luft hatte dabei Zutritt, und außerdem wurde die Wolle häufig mit einem Glasstab tüchtig durchgearbeitet. Die Wolle färbte sich langsam, aber ungleichmäßig schwarz, wobei sich das HgS bevorzugt um die kleinen, in der Wollprobe fein verteilten Hg-Tröpfchen herum auf den Fasern abgelagerte. Die Wolle wurde dann gründlich mit dest. Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

Cystin-Bestimmung in der HgS-Wolle: 1.0 g HgS-Wolle kochte man mit 20 ccm konz. Salzsäure unter Rückfluß 6 Stdn. Die schwarze Farbe der Fasern verschwand schon beim Durchrühren mit Säure in der Kälte. In das verd., filtrierte und noch warme Hydrolysat wurde dann 4 Stdn. H₂S eingeleitet, wobei HgS ausfiel. Das braune Filtrat destillierte man im Vak. ab (Luft wurde nicht ausgeschlossen!), nahm mit Wasser wieder auf und füllte im Meßkolben auf 25 ccm auf. Das Hydrolysat gab eine starke Nitroprussidnatrium-Reaktion, die sich mit KCN noch wesentlich verstärken ließ. Die Bestimmung von Cystein und Cystin mittels des Pulfrich-Photometers lieferte folgende Werte¹⁵⁾:

ccm Hydrolysat	s	Ek
1	1	0.909 = 0.654 mg Cystein
0.25	1	1.006 = 0.42 mg Cystin ¹⁶⁾
0.5	0.5	1.944 = 0.748 mg Cystin ¹⁶⁾

Im Gesamthydrolysat waren also 16.3 mg Cystein und 39.8 mg (Mittelwert) Cystin vorhanden. Rechnet man auch noch den SH-Wert auf Cystin um, so enthielt 1 g der HgS-Wolle (lufttrocken) 56 mg Cystin, was einem Cystingehalt von 6.2% entspricht (auf Trockengewicht bezogen). Somit enthielt die untersuchte Wolle noch 54% des Cystingehaltes des Ausgangspräparates mit 11.56% Cystin.

¹³⁾ Vergl. A. Schöberl u. Th. Hornung, A. 534, 224 [1938].

¹⁴⁾ Reinigung und Durchanalyse dieser Probe waren von Dipl.-Chem. H. Nau bereit besorgt worden.

¹⁵⁾ Versuchstechnik u. Bezeichnungsweise siehe bei A. Schöberl u. P. Rambacher, Biochem. Ztschr. 295, 377 [1938]; 306, 269 [1939]; ferner Rambacher, Dissertat. Würzburg 1939 (D 20).

¹⁶⁾ Hier enthalten die gefundenen Extinktionskoeffizienten auch die SH-Äquivalente.

2) Behandlung von Schafwolle mit heißem Wasser bei Gegenwart von metallischem Cd, Pb und Fe.

2.0 g Wolle (Wollpräparat von Versuch 1b) wurden mit 300 ccm Wasser unter den in Versuch 1b angegebenen Bedingungen bei 80° und bei Anwesenheit von 15 g metallischem Cd bzw. 28 g metallischem Blei bzw. 7.6 g Eisenfeilen behandelt. Schon nach 15 Stdn. war die Wolle mit Cd kräftig gelb gefärbt, und nach dem Abbrechen des Versuchs nach 40 Stdn. hatte sich das Wollmuster völlig gleichmäßig mit einer intensiven, leuchtend gelben Farbe überzogen. Mit Pb und Fe erfolgte die Farbentwicklung gleich rasch, und es lagen nach 40 Stdn. kräftig braunschwarze und braune Fasern vor. Die Wollproben wurden gut gewaschen, ausgekämmt und an der Luft getrocknet. Mit 2-n. HCl gaben sie schon bei ganz schwachem Erwärmen H₂S-Entwicklung und verloren ihre Farbe völlig.

3) Behandlung von Schafwolle mit Bleiacetat-Lösung.

2.0 g Wolle (Wollmuster von Versuch 1b) ließ man mit 300 ccm 0.2-m. Bleiacetat-Lösung bei 80° im Trockenschrank unter häufigem Durchrühren stehen. Schon nach 24 Stdn. war die Wolle tiefbraun gefärbt. Nach 40 Stdn. wurde der Versuch abgebrochen, die gleichmäßig braunschwarz gefärbten Fasern gründlich mit dest. Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Flotte besaß ein p_H um 4.5. 0.5 g dieser PbS-Wolle wurden mit 20 ccm konz. Salzsäure übergossen, wobei sich das PbS schon in der Kälte zersetzte und unter Rückfluß 6 Stdn. gekocht. Das verd. und filtrierte Hydrolysat engte man zur Entfernung von HCl 2-mal im Vak. ein, löste den Rückstand in Wasser und fällte das Pb⁺⁺ durch 4-stdg. Einleiten von H₂S quantitativ aus. Das Filtrat vom PbS-Niederschlag wurde im Vak. völlig abgedunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und auf 25 ccm aufgefüllt. Das Hydrolysat zeigte die Farbreaktion mit Nitroprussidnatrium, die sich mit KCN verstärken ließ.

Die colorimetrische Bestimmung von Cystein und Cystin (vergl. Versuch 1b) ergab:

ccm Hydrolysat	s	Ek
1	1	0.712 = 0.52 mg Cystein
0.5	0.5	1.392 = 0.50 mg Cystin

Es waren mithin im gesamten Hydrolysat 13 mg Cystein und 25 mg Cystin vorhanden. Das entspricht, wenn man auch den SH-Wert auf das Disulfid umrechnet, 37.9 mg Cystin in 0.50 g lufttrockner PbS-Wolle = 8.4% (auf Trockengewicht bezogen). Da die Ausgangswolle 11.56% Cystin enthielt, waren noch 73% Cystin vorhanden.

Eine Behandlung mit CdCl₂-Lösung führte ebenfalls zu einer gelben Faser. Jedoch vollzog sich hier die Abscheidung von CdS langsamer als die von PbS.