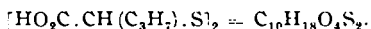


0.0897 g Sbst.: 0.1484 g CO₂, 0.0550 g H₂O. — 0.1328 g Sbst.: H₂SO₄ entspr. 19.71 ccm 0.1003-n. NaOH. — 0.1484 g Sbst.: 9.68 ccm 0.1138-n. NaOH.



Ber. C 45.07, H 6.81, S 24.08, Äquiv.-Gew. 133.1.

Gef. „ 45.12, „ 6.86, „ 23.86, „ 134.7.

In der Tafel sind die physikalischen Eigenschaften für die in dieser Arbeit untersuchten Stoffe und für einige andere Mercaptosäuren, ihre Acetylderivate und einige Thiolactone zusammengestellt.

Wie aus der Tafel hervorgeht, ist die Atomrefraktion des Schwefels in den Mercaptosäuren 7.71 und unabhängig von der Stellung der Mercapto-Gruppe zu der Carboxylgruppe. So verhält es sich auch bei den acetylsubstituierten Mercaptosäuren, wo die Atomrefraktion bedeutend größer, nämlich 8.44, ist, während sowohl bei γ - als auch bei δ -Lactonen die Atomrefraktion des Schwefels trotz der Ringbildung nur 8.13 ist.

Bei den von Sjöberg¹²⁾ untersuchten Schwefelverbindungen sind die Verhältnisse dieselben. Die Atomrefraktion des Schwefels ist in den Mercaptoverbindungen am kleinsten, ungefähr 7.60, in den Acetylmercaptoverbindungen am größten, ungefähr 8.25, während bei den Verbindungen mit dem Schwefel-Atom im Ring die Atomrefraktion nur ungefähr 8.00 ist.

245. Egon Elöd, Hans Nowotny und Helmut Zahn: Über die Einlagerung von Schwermetallsulfiden in Keratinfasern.

[Aus d. Institut für Textil- u. Gerbereichemie d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 25. September 1941.)

Die Frage der Bedeutung des Cystins für die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Keratine hat erheblich an Interesse gewonnen. Im Gegensatz zu den Anschauungen, wie sie vor allem von J. B. Speakman¹⁾ und A. Schöberl²⁾ vertreten werden, haben wir³⁾ vorgeschlagen, von der Auffassung des ausschließlich konstitutiven Einbaues von Cystin als Brückenglied zwischen Peptidrosten abzugehen und auch einen Einbau in die Hauptketten, ferner einen nur einseitigen seitlichen Einbau anzunehmen, wobei der Schwefel teilweise nach Art eines Vulkanisators eine Vernetzung der Micellen und Micellenfransen bewirkt.

Unsere Ergebnisse bei der kinetischen und strukturellen Untersuchung der von J. B. Speakman⁴⁾ gefundenen Quecksilberreaktion der Wolle

¹²⁾ Dissertat., Lund 1941, S. 120. Vergl. auch den Wert der Atom-Refr. des Schwefels in Nylén u. Olsen, Svensk kem. Tidskr. **53**, 274 [1941].

¹⁾ Journ. Textile Inst. **27**, P 231 [1936].

²⁾ Angew. Chem. **54**, 313 [1941]; vergl. a. B. **74**, 1225 [1941].

³⁾ E. Elöd, H. Nowotny u. H. Zahn, Melliand Textilber. **21**, 385, 617 [1940]; Kolloid-Ztschr. **93**, 50 [1940], **95**, 81 [1941]; E. Elöd, Kolloid-Ztschr. **96**, 284 [1941].

⁴⁾ Nature [London] **132**, 930 [1933].

(Schwarzfärbung der Wolle bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Wasser und Quecksilber) haben zur experimentellen Begründung dieser neuartigen Betrachtungsweise beigetragen. Die Feststellung von A. Schöberl⁵⁾, daß in mit Hg und Wasser entschwefelten Wollpräparaten (Hg-Wolle) noch Cystin vorliegt, kann unsere Folgerungen im wesentlichen nicht modifizieren. Es wurde experimentell nachgewiesen, daß man der Wolle und anderen Keratinen beträchtliche Mengen Schwefel auf sehr milde Weise entziehen kann, ohne eine merkliche Veränderung wichtigster Eigenschaften zu bewirken, ein Befund, welcher mit den allgemein verbreiteten Ansichten über die überragende Bedeutung des Schwefels für nahezu sämtliche Eigenschaften der Keratine nicht in Übereinstimmung zu bringen ist.

Für die Beurteilung des Reaktionsmechanismus bei der Entschwefelung der Wolle mit Wasser und Schwermetallen ist die Frage nach der Art und Weise der Bildung der Schwermetallsulfide von erheblicher Bedeutung. Wir haben aus diesem Grunde der strukturellen Untersuchung der Hg-Wollen im Rahmen unserer Arbeiten besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

A. Schöberl spricht in seinen Veröffentlichungen immer wieder von auf der Wollfaser abgelagertem HgS. Da A. Schöberl die Behauptung über die Ablagerung von HgS auf der Faser auch auf unsere Präparate überträgt, wenn er z. B. sagt: „.... solche mit HgS überzogenen Wollen benutzten kürzlich E. Elöd, H. Nowotny und H. Zahn ...“, so ist eine Stellungnahme unsererseits nötig.

Wir fanden als Ergebnis der experimentellen Untersuchungen³⁾ stets eine feindisperse, homogene Einlagerung der HgS-Teilchen in der Faser. Bei der lichtmikroskopischen Untersuchung von Fasern von Hg-Wollen oder ihren Querschnitten wurde im allgemeinen keine Auflösbarkeit der Teilchen gefunden. Man beobachtete eine homogene Durchfärbung ohne Anzeichen einer bevorzugten Einlagerung in die Randzonen der Faser.

Wir fanden ferner⁶⁾, daß mit Hilfe von Trypsin nach R. Burgess⁷⁾ aus Hg-Wollen isolierte Spindelzellen ebenfalls homogen gefärbt sind. Bei extrem langen Versuchszeiten des tryptischen Abbaues beobachtet man eine teilweise Sammelkrystallisation des HgS. Die HgS-Teilchen sind in den einzelnen Spindelzellen eingelagert.

A. Schöberl⁵⁾ hatte gefunden, daß sich CdS bildet, wenn man Wolle mit Wasser und Cadmium bei erhöhter Temperatur behandelt. Wir haben das Studium dieser Reaktion inzwischen ebenfalls begonnen und konnten bereits vor einiger Zeit mitteilen⁸⁾, daß die Beobachtung von A. Schöberl, wonach sich Cadmiumsulfid rascher bildet als Quecksilbersulfid, darauf zurückzuführen ist, daß sich in dem System Wolle, Wasser, Cadmium und Luft ein p_{H} -Wert der Flotte von 7.0 einstellt. Bei der Quecksilberreaktion bleibt

⁵⁾ Forsch.-Ber. d. Zellwolle- u. Kunstseiderings G. m. b. H., Heft 1, 28 [1941]. Wir behalten uns vor, an anderer Stelle auf den dieser Kritik zugrunde liegenden Versuch von Schöberl einzugehen.

⁶⁾ Bisher unveröffentlicht.

⁷⁾ Journ. Textile Inst. 1934, T. 289.

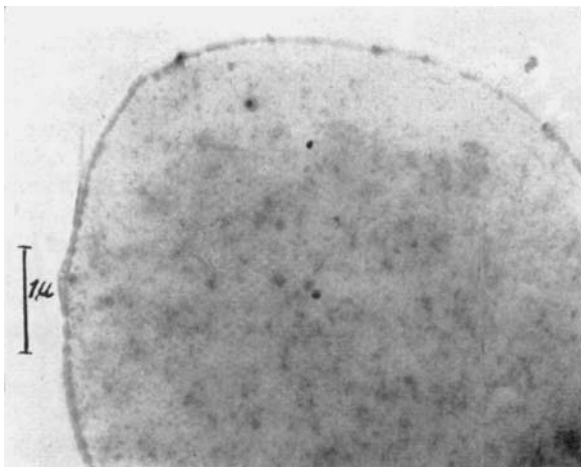
⁸⁾ F. Elöd, Diskussionsbemerkung zum Vortrag von A. Schöberl in Ludwigs-hafen am 21. 4. 1941.

dagegen der p_H -Wert, welcher sich zwischen isoelektrischer Wolle und reinstem Wasser einstellt, nämlich p_H 4,9, unverändert erhalten. Bei der sehr starken p_H -Abhängigkeit der SS-Hydrolyse im Sinne ihrer Beschleunigung im alkalischen Gebiet dürfte der Befund des im Vergleich zum Hg rascher wirksamen Cd mit unseren Feststellungen der Wasserstoff-Ionen-Konzentration in den beiden Systemen eine hinreichende Erklärung gefunden haben.

Cd-Wollen zeigten bei der mikroskopischen Untersuchung wie Hg-Wollen ebenfalls eine homogene, optisch nicht auflösbare Einlagerung der Teilchen. Bei manchen Präparaten (Querschnitte von Hg-Stachelschweinkel, Hg- und Cd-Roßhaare) findet man Anzeichen für geringe, wahrscheinlich strukturell bedingte Anhäufungen, die aber keinesfalls ausschließlich in den Randzonen liegen, so daß auch in diesem Falle zweifellos nur von einer Einlagerung gesprochen werden kann. Diese Frage bedarf noch weiterer Klärung.

Isolierte Spindelzellen aus Cd-Keratinen zeigten ganz entsprechende Verhältnisse wie Spindelzellen aus Hg-Keratinen. Es darf daher von einer Ablagerung von HgS oder CdS auf der Gesamtfaser ebensowenig gesprochen werden, wie von einer Ablagerung auf den oder zwischen den Spindelzellen der Rindenschicht.

Im Rahmen von übermikroskopischen Untersuchungen des einen von uns⁹⁾ wurde gefunden, daß das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops genügend groß ist, um eine Abbildung der einzelnen Teilchen zu ermöglichen.



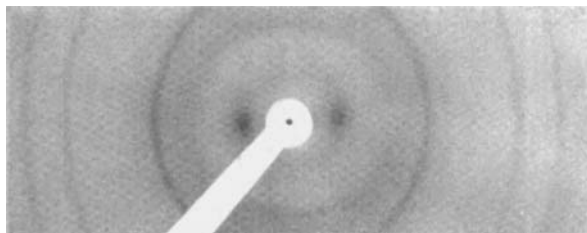
Abbild. 1. Wolle mit eingelagertem HgS-Mikrotomschnitt. el. opt. 14000:1.

Die Abbild. 1 zeigt eine übermikroskopische Aufnahme eines besonders dünnen Teilschnittes einer Hg-Wolle. Bei dieser und einer Reihe von anderen Aufnahmen fanden wir übereinstimmend Teilchengrößen von etwa 100Å.

Die Auswertung der Röntgenogramme von Hg-Wollen (Abbild. 2) ergab neben den unveränderten Linien des α -Keratins die Debye-Ringe des HgS,

⁹⁾ H. Zahn, *Melliand Textilber.* **21**, 505 (1940). Die Versuche wurden im Laboratorium für Übermikroskopie der Siemens & Halske A.-G., Berlin-Siemensstadt, ausgeführt.

aus deren photometrisch vermessenen Halbwertsbreite ebenfalls eine Größe von etwa 100Å errechnet werden konnte. Mit zunehmender Versuchsdauer fand man eine geringe Abnahme der Halbwertsbreite (Vergrößerung der Teilchengröße). Auch zeigten Hg-Wollen, welche nicht bei p_{H^+} 4.9 (isoelektrischer Punkt der Wolle), sondern im alkalischen Gebiet zwischen p_{H^+} 7 und 9 hergestellt wurden, eine verringerte Halbwertsbreite der Debye-



Abbild. 2. Röntgenogramm eines Hg-Roßhaarpräparates. Überlagerung der Linien des HgS mit dem unveränderten α -Keratin-Diagramm.

Linien des HgS. Gewisse Feinheiten der Röntgenogramme, wie der Intensitätsverlust der (200)-Linie des HgS, die Verstärkung der Seitenketteninterferenz des Keratins sowie die Vergrößerung der Unterschiede zwischen den Aufnahmen bei paralleler und senkrechter Durchstrahlung von Hg-Keratinblättchen sprechen für eine zwischenmicellare, leicht orientierte, laminare Einlagerung von HgS-Teilchen kolloider Dimensionen.

Diese durch verschiedene, voneinander unabhängige Verfahren gewonnenen Ergebnisse dürften einwandfrei erweisen, daß HgS in der Faser eingelagert wird, wenn man Wolle mit Hg und Wasser bei 80° behandelt¹⁰⁾.

Wenn es auch nicht ohne weiteres möglich ist, aus diesen Befunden auf den Mechanismus der HgS-Bildung zu schließen, insbesondere die Frage zu entscheiden, ob Hg lediglich als Indicator wirksam ist, oder ob dieses Metall die Hydrolyse bzw. ihre Folgereaktionen begünstigt, so bedeutet doch die von uns vertretene Auffassung einer topochemischen, zwischenmicellaren Reaktionsweise eine anschauliche Auswertung des Experimentes.

Unsere Versuche werden fortgesetzt.

Zusammenfassung.

1) In Bestätigung früherer Befunde über die homogene, im allgemeinen lichtoptisch nicht auflösbare Einlagerung von HgS in Keratine bei der Quecksilberreaktion fanden wir auch bei isolierten Spindelzellen von Hg-Wollen eine homogene Einlagerung.

2) Bei der mikroskopischen Untersuchung von Cadmiumkeratinfasern (Keratine mit Cadmium und Wasser behandelt) und isolierten Spindelzellen wurde eine meist homogene, optisch nicht auflösbare Einlagerung von CdS in den Fasern festgestellt.

¹⁰⁾ Wir haben Hrn. Schöberl unsere Bedenken gegen die Auffassung einer Ablagerung mitgeteilt. Er hat sich auf Grund eigener Versuche inzwischen von der Richtigkeit unserer Ansicht überzeugt.