

Studien über die Ursachen der Färbung animalischer Fasern.

Von
W. Suida.

(Der Redaktion zugegangen am 7. November 1906.)

Meine Studien über die Vorgänge beim Färben animalischer Fasern¹⁾ führten mich auch zur Untersuchung des Verhaltens von Beizen und direkt färbenden Farbstoffen gegenüber einigen Aminosäuren, deren Resultate zum Teil schon in meiner in Gemeinschaft mit P. Gelmo publizierten Arbeit niedergelegt wurden.²⁾

Die merkwürdige Tatsache, daß die ersten Zersetzungsprodukte der Wolle durch Wasser, verdünnte Säuren oder Alkalien die gleichen Eigenschaften wie das Ausgangsmaterial besitzen, Beizsalze zu fällen und mit basischen Farbstoffen oder mit mit Essigsäure angesäuerten Lösungen von Säurefarbstoffen Niederschläge zu liefern, veranlaßte mich, eine Reihe bekannter Spaltungsprodukte der Eiweißkörper auf ihr Verhalten zu Farbstoffen und Beizen zu untersuchen.

Dabei ging ich von der Voraussetzung aus, daß die in den Eiweißkörpern (Wolle oder Seide) sich vorfindlichen Komplexe, welche die Färbung vermitteln, mit den Farbstoffen unlösliche oder doch schwerlösliche Verbindungen eingehen. Ließen sich unter den einfachen Spaltungsprodukten der Eiweißkörper solche finden, die der gemachten Voraussetzung entsprechen, so hätte man annehmen können, daß der Komplex dieser Spaltungsprodukte die färberischen Eigenschaften der animalischen Textilfasern bedingt.

Faßt man den Vorgang beim Färben oder Beizen von animalischen Fasern als Salzbildung auf und sieht man einst-

¹⁾ Monatsh. f. Chemie, Bd. XXV, S. 1107; Bd. XXVI, S. 413.

²⁾ Monatsh. f. Chemie, Bd. XXVI, S. 855; Bd. XXVII, S. 225.

weilen von den möglicherweise gleichzeitig verlaufenden physikalischen Vorgängen ab, so können die Färbevorgänge von folgenden Momenten bedingt sein:

1. In dem Eiweißkörper ist eine amphotere Gruppe vorhanden, welche Farbbasen und Farbsäuren zu binden vermag.

2. In den Eiweißkörpern sind Gruppen mit sauren und Gruppen mit basischen Eigenschaften vorhanden, welche den amphoterem Charakter der Muttersubstanzen bedingen.

Trifft der unter 1. gekennzeichnete Umstand zu, so steht zu hoffen, daß man unter den Spaltungsprodukten der Eiweißkörper einen Körper finden kann, der imstande ist, mit Farbbasen und Farbsäuren unlösliche Verbindungen einzugehen. Besteht jedoch das unter 2. angenommene Moment, so läßt sich voraussehen, daß bei der Hydrolyse der Eiweißkörper bis zu gewissen Stadien der Zersetzung die Fällbarkeit von Farbstoffen noch vorhanden sein kann, daß indes stets ein Punkt kommen muß, in welchem die die basischen Eigenschaften tragenden von den die sauren Eigenschaften tragenden Gruppen getrennt sein werden; in diesem Punkte werden die geschiedenen Hydrolyseprodukte sich nur mehr als Säuren oder nur als Basen verhalten und somit nur imstande sein, entweder nur mit Farbbasen oder nur mit Farbsäuren Salze zu bilden.

So einfach und richtig diese Kalkulation erscheint, so sehr verliert sie an Wert, wenn man bedenkt, daß unter den Spaltungsprodukten der Eiweißkörper der Hauptmenge nach ja Substanzen (Aminosäuren) auftreten, welche bekanntlich ebenfalls amphoterem Charakter besitzen. Es treten unter diesen Produkten der Hydrolyse indes auch Körper mit ausgesprochen basischem oder saurem Charakter auf, allerdings, soweit die Beobachtungen reichen, bei den leicht zugänglichen Eiweißkörpern meist in viel geringerer Menge, als dies für die Monoaminosäuren der Fall ist.

Ferner kommt auch noch die Tatsache in Betracht, daß die größere oder geringere Löslichkeit von Verbindungen meist auch von der Größe des Moleküls abhängig ist, daß also Salze hochmolekularer Säuren oder Basen meist schwerer löslich sind

als von solchen Körpern mit niedrigem Molekulargewicht. Eine einfache amphotere Gruppe, welche keinerlei unlösliche oder schwerlösliche Salze liefert, kann durch den Eintritt eines hochmolekularen Radikals in eine neue amphotere Gruppe verwandelt werden, die möglicherweise schwer- oder unlösliche Salze liefert.

Wenn man nach dem allgemeinen Verhalten der Wolle beim Färben, bei der Salzbildung mit Säuren¹⁾ und bei der Hydrolyse im Färbebad, und in Anbetracht der wahrscheinlichen Größe des Moleküls der Eiweißkörper überhaupt auch für die Wolle und Seide ein sehr hohes Molekulargewicht annehmen muß, so muß man auch gleichzeitig festlegen, daß im Zusammenhange damit das Basen- und Säurebindungsvermögen der animalischen Textilfasern ein relativ geringes sein muß, daß also nur ein untergeordneter Teil vorhanden ist, dem Salzbildungsvermögen zugeschrieben werden kann. Wenn nun die Hauptmenge der Eiweißkörper aus Polypeptiden besteht und diesen keine farbstofffallenden Eigenschaften zukämen, so muß die Ursache der Färbung, der Farbstofffällung in einem anderen kleinen Teil des Eiweißmoleküls gesucht werden.

Endlich werden die Verhältnisse noch bedeutend verwickelt durch den Umstand, daß die Eiweißkörper sehr verschiedenes Basen- oder Säurebindungsvermögen besitzen, was ja in unserem Falle sehr deutlich bei Wolle und Seide zum Ausdruck kommt.

Das Aufsuchen einer die Färbereieigenschaften bedingenden Gruppe wurde aber auch durch die Tatsache angeregt, daß Leim mit basischen oder schwach mit Essigsäure angesäuerten sauren Farbstoffen in Lösung keine Fällung erzeugt und auch das solide Anfärben der Wolle nicht verhindert, während Wittes Pepton sofort mit allen Farbstoffen Fällungen erzeugt und demgemäß auch keine solide Färbung der Wolle zuläßt.

Nach Kühne²⁾ ist im Eiweiß ein durch Trypsin leicht

¹⁾ Siehe P. Gelmo und W. Suida, Monatsh. f. Chem., Bd. XXVII, S. 225.

²⁾ Verhandlungen des Heidelberger Naturhistor.-Medizin. Vereins, N. F., Bd. I, S. 236 (1876); Zeitschrift f. Biol., Bd. XIX, S. 159; Bd. XXII, S. 423.

angreifbarer Teil (Hemigruppe) und ein durch dieses Enzym schwer zerlegbarer Teil (Antigruppe) vorhanden. E. Fischer und Abderhalden¹⁾ haben sich der Kühneschen Anschauung angeschlossen. Die Hemigruppe enthält das Tyrosin und Tryptophan, die Antigruppe das Glykokoll und Phenylalanin. Nach Pick²⁾ ist Casein reines Hemi- und Leim reines Antieweiß.

Zur Hemigruppe gehört auch die Protalbumose, welche neben der zur Antigruppe zu zählenden Heteroalbumose in Wittes Pepton vorkommt. Leim fällt Farbstoffe nicht, während Wittes Pepton dieselben unter den bei der Färberei eingehaltenen Bedingungen fällt. Sollte es nun nicht die Protalbumose sein, der die fällenden Eigenschaften von Wittes Pepton zuzuschreiben wäre? Trifft dies alles zu, so bedingt der aromatische Gruppen enthaltende Hemiweißkomplex die Färbereieigenschaften der animalischen Fasern. Da nun die Hemigruppe leicht abgespalten und auch leicht hydrolysiert bzw. bei der Hydrolyse verändert wird (Tryptophan), so muß man schließen, daß die Färbereieigenschaften und besonders die Solidität der Färbung bei etwas längerer oder intensiverer Behandlung mit Wasser oder besser mit verdünnten Säuren abnimmt. Dies wird durch die Praxis der Färberei und durch meine früheren Versuche³⁾ auch vollinhaltlich bestätigt.

Diese Betrachtungen veranlaßten mich, eben die gleich anfangs erwähnte Voraussetzung zu machen, um womöglich jenen Komplex zu suchen, welcher in den Eiweißkörpern, also auch in der Wolle oder Seide die Farbstoffe in un- oder schwerlöslicher Form bindet.

Bei den im folgenden zu beschreibenden Versuchen habe ich außer einer Reihe bekannter Eiweißspaltungsprodukte auch eine Reihe anderer, teils physiologisch wichtiger Körper mit gegenüber Farbstoffen oder Beizsalzen geprüft, teilweise um die aus anderen Versuchen gefolgerten Schlüsse zu bestätigen.

Als Salze basischer Farbstoffe kamen in Verwendung: Parafuchsin, Krystallviolett, Fuchsin, Methylenblau u. a. Als

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXXIX, S. 81.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXVIII, 219.

³⁾ l. c.

Salze der sauren Farbstoffe benützte ich hauptsächlich Krystallponceau, Orange II und Echtgelb extra, aus welchen auch die freien Farbsäuren abgeschieden und verwendet wurden.

Mit Ausnahme des Echtgelb waren die verwendeten Farbstoffe schön krystallisiert und rein. Desgleichen kamen die untersuchten Spaltungsprodukte der Eiweißkörper sowie die anderen Substanzen nur in analysenreinem Zustande zur Verwendung.

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß eine konzentrierte Lösung oder eine Aufschlammung der zu untersuchenden Substanz mit einer Lösung des Farbstoffes bzw. der Farbsäure eventuell unter Zusatz von wenig Essigsäure vermischt und nun beobachtet wurde, ob in der Kälte eine gefärbte Krystallisation oder Fällung eintrat. Geschah dies nicht, so wurde die Mischung bis zur vollständigen Lösung der eventuell ungelösten Substanz erhitzt, heiß filtriert und nachgesehen, ob beim Erkalten des Filtrates eine schwer lösliche gefärbte Verbindung sich abschied. Um in allen Fällen Täuschungen zu vermeiden, wurden die eventuell entstandenen schwer- oder unlöslichen Ausscheidungen mehrmals rasch mit destilliertem Wasser geschüttelt und dekantiert, wobei sich dann zeigte, ob die Abscheidung die Farbe festhielt, also gefärbt war, oder nicht. In einigen Fällen wurden dann noch quantitative Versuche hinzugefügt und die entstandenen Produkte analysiert.

An diese Versuche mit den Spaltungsprodukten der Eiweißkörper schlossen sich dann solche mit einigen der Wolle und der Seide in mancher physikalischen Richtung ähnlichen, dagegen chemisch, wie es scheint, zum Teil sehr verschiedenen Eiweißkörpern, nämlich Fibrin, Elastin und Spongin an, indem auch diese Substanzen in ihrem Verhalten gegenüber Farbstoffen geprüft wurden.

Endlich ging ich zu den gleichzeitigen Ausfärbungen der Wolle, Seide und den übrigen genannten Eiweißkörpern in Farbflotten über, welche sich vertragende Farbstoffe oder selbst Fällungen aus sauren und basischen Farbstoffen enthielten; ich konnte so weitere Tatsachen auffinden, welche den Prozeß der Färbungen im allgemeinen und jenen der histologischen Präparate im speziellen näher beleuchten.

Es muß auch bemerkt werden, daß mitunter auch das Verhalten der Beizen, speziell der Lösungen von Aluminiumsulfat und -acetat, von Chromsulfat oder Tannin in den Kreis der Untersuchungen gezogen wurde.

Die mir bekannt gewordene Literatur ist bei jedem einzelnen Kapitel dieser Arbeit berücksichtigt worden.

Aminosäuren und Derivate derselben.

E. Rötheli¹⁾ hat in seiner Dissertationsarbeit eine Reihe von Salzen beschrieben, welche er aus Glykokoll, Leucin Tyrosin, Aminostearinsäure oder Aminopalmitinsäure mit Farbbasen der Farbsäuren erhalten hat und die sich alle durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser auszeichnen. Die Existenz dieser Salze beweist auch die Möglichkeit der Bildung ähnlicher salzartiger Verbindungen beim Färben der animalischen Faserstoffe; sie ist mit eine Stütze meiner Auffassung über die Vorgänge beim Färben der genannten Fasern. Rötheli hat indes diese Salze auf einem Wege gewonnen, der dem gewöhnlichen Vorgange beim Färben sehr unähnlich ist. Deshalb wurde das Verhalten einiger schon von ihm benützten Aminosäuren gegenüber wässrigen Lösungen der basischen Farbstoffe (Salze) oder der Farbsäuren (freie Farbsäuren, oder Farbsalze mit wenig Essigsäure) in der im Vorhergehenden beschriebenen Weise ebenfalls mitgeprüft. In der folgenden Tabelle bezeichnet \emptyset keine Bildung einer schwer- oder unlöslichen Ausscheidung, während ein — anzeigt, daß die Prüfung nicht vorgenommen wurde. Bei all diesen Untersuchungen war ein Überschuß an Farbstoff gewählt worden.

Aus dieser Tabelle ist zunächst zu ersehen, daß alle einfachen, primären, aliphatischen Monaminsäuren (Glykokoll, Alanin, Leucin, Asparaginsäure und auch Cystin, sowie Asparagin) nicht imstande sind, mit den Farbstoffen unter den obwaltenden Umständen schwer- oder unlösliche Verbindungen einzugehen und daß auch der Ersatz von an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatomen durch aromatische Gruppen (Phenylalanin, Tyrosin)

¹⁾ Zur Theorie des Färbeprozesses, Inauguraldissertation, Zürich 1898.

und selbst durch eine Benzopyrrolgruppe (Tryptophan) an dieser Tatsache nichts ändert.

Tabelle I.

Eine wässrige Lösung oder Suspension von	Gibt mit						
	einer wässrigen Lösung der salzsauren Salze der basischen Farbstoffe	einer warmen, wässrigen Lösung von Para-Rosanilin	einer neutralen, wässrigen Lösung der sauren Farbstoffe	einer wässrigen Lösung der Farbsäuren	einer wässrigen Lösung von Aluminium- oder Chromsulfat	einer wässrigen Lösung von Aluminium-acetat	einer wässrigen Lösung von Tannin
Glykokoll	ø	ø	ø	ø	ø	ø	ø
Alanin	ø	ø	ø	ø	ø	ø	ø
Leucin	ø	ø	ø	ø	ø	ø	ø
Tyrosin	ø	ø	ø	ø	Kalt ø	ø	ø
Phenylalanin	ø	—	ø	ø	—	—	—
Sarkosin	ø	ø	ø	ø	ø	ø	Kalt ø
Phenylglycin	Niederschlag	Prächtig metallglänzende Krystalle	ø	Intensiv gefärbte Krystalle	ø	Niederschlag	ø
Phenylglycinylphenylglycin	Niederschlag	Prächtig metallglänzende Masse	Niederschlag	Niederschlag	ø	Niederschlag	ø
Phenylamino-diessigsäure	Niederschlag	Metallglänzende Krystalle	ø	ø	ø	Niederschlag	—
Phenylglycino-Carbonsäure	Niederschlag	—	ø	ø	ø	Niederschlag	—
α-Naphtylglycin	Niederschlag	—	ø	—	—	—	—
Kreatin	ø	ø	ø	ø	Niederschlag	—	Niederschlag
Arginin-nitrat	ø	—	Erst nach Zusatz von Natrium-acetat eine Krystallisation	In einigermaßen konzent. Lög. eine schwer lösliche Krystallisation	Beim Kochen einer mit NaA versetzten Lög. entsteht ein dicker Niederschl.	ø	Trübung
Histidin-chlorhydrat	ø	—	ø	Krystallinischer Niederschl.	ø	ø	—

Tabelle I (Fortsetzung).

Eine wässrige Lösung oder Suspension von	Gibt mit						
	einer wässrigen Lösung der salzsauren Salze der basischen Farbstoffe	einer warmen, wässrigen Lösung von Para-Rosanilin	einer neutralen, wässrigen Lösung der sauren Farbstoffe	einer wässrigen Lösung der Farbsäuren	einer wässrigen Lösung von Aluminium- oder Chromsulfat	einer wässrigen Lösung von Aluminium-acetat	einer wässrigen Lösung von Tannin
Cystin	ø	ø	ø	ø	—	—	—
Asparaginsäure	ø	—	ø	ø	ø	ø	—
Asparagin	ø	ø	ø	ø	ø	—	ø
Salzsaure Glutaminsäure	Mit den meisten basischen Farbstoffen schwer oder unlösliche Niederschläge	—	ø	ø	ø	ø	—
Tryptophan	Schwache Trübung	—	ø	ø	—	—	—
Oxanilsäure	Schwache Trübung	Krystallinischer Niederschl.	ø	ø	ø	ø	—
Amido-diphenyl-oxaminsäure	ø	ø	ø	ø	—	—	—
Anthranilsäure	Niederschlag	Schwer lösl. krystallinische Masse	ø	Gefärbte Krystalle	ø	Niederschlag	ø
Acet-anthranilsäure	Krystallinischer Niederschlag	Goldglänzende Masse	ø	ø	ø	Niederschlag	—
Anthranilsäuremethylester	Angefärbtes Öl	ø	ø	Goldglänzendes Öl	Beim Erwärmen dicker Niederschl.	Beim Erwärmen dick., weißer Niederschl.	—
m-Aminobenzoesäure	Niederschlag	—	—	Krystallinischer Niederschl.	—	—	—
p-Aminobenzoesäure	Niederschlag	—	—	Krystallinischer Niederschl.	—	—	—
Aminophenyl-pyrazolon-carbonsäure	Niederschlag	Niederschlag	Niederschlag	Niederschlag	—	—	—

Auch der Ersatz eines Wasserstoffatoms der Aminogruppe in den einbasischen α -Monaminsäuren durch eine Methylgruppe (Sarkosin) oder die Umwandlung der methylierten Aminogruppe

in eine methylierte Guanidylgruppe (Kreatin) bringt nicht die Eigenschaft hervor, Farbstoffe zu fällen.

Nur das Argininnitrat,¹⁾ das Histidinchlorhydrat und die salzsaure Glutaminsäure zeigen ein abweichendes und sehr charakteristisches Verhalten.

Setzt man zu einer Lösung von Argininnitrat eine Lösung von Krystallponceau hinzu, so bildet sich selbst nach längerem Stehen kein Niederschlag; fügt man jedoch noch Natriumacetat hinzu, so bilden sich nach einiger Zeit prächtige, rote, goldglänzende Krystalle. Vermischt man aber eine Lösung von Argininnitrat mit einer Lösung von Krystallponceausäure oder setzt man zu dem erstgenannten Gemisch eine Spur Salz- oder Essigsäure, so tritt die Bildung der schwer löslichen Krystallausscheidung fast momentan ein. Ebenso schön tritt die Bildung eines Niederschlages ein, wenn man an Stelle der Krystallponceausäure die Säure des Orange II verwendet; auch dieser Niederschlag ist in Wasser nur schwer löslich.

Ganz ähnliche Erscheinungen erhält man bei Verwendung von Histidinchlorhydrat; auch dieses wird direkt durch freie Farbsäuren bzw. durch saure Farbstoffe bei Gegenwart von Säuren gefällt.

Mit basischen Farbstoffen geben indes weder Argininnitrat noch Histidinchlorhydrat Fällungen, selbst nicht nach Zusatz von Natriumacetat.

Merkwürdigerweise gibt die Lösung von Argininnitrat keinerlei Fällungen mit den Lösungen von β -Naphthol-6-8-disulfosäure (welche ja die eine Komponente des Krystallponceaus ist), von Naphtionsäure oder von Sulfanilsäure.

Auf dieses auffallende, kräftige Bindungsvermögen des Arginins und Histidins für Farbsäuren soll noch später bei der Besprechung des Verhaltens des Guanidins zurückgekommen werden.

Im Gegensatz hierzu vermag die Glutaminsäure in Form ihres salzsauren Salzes mit den meisten basischen Farbstoffen schwer- oder unlösliche Niederschläge zu bilden. Setzt man zu einer kalten Lösung von salzsaurer Glutaminsäure eine Auf-

¹⁾ Lysin stand mir leider nicht zur Verfügung.

lösung von Krystallviolett, so tritt binnen kurzer Zeit die Bildung prächtig grün glänzender Krystalle ein, während sich die Flüssigkeit nahezu entfärbt. Nilblau oder Safranin geben direkt unlösliche Niederschläge; mit Fuchsin ist die Erscheinung weniger deutlich.

In der Arbeit von P. Gelmo und W. Suida¹⁾ ist angegeben, daß Glutaminsäure Farbstoffe nicht zu fällen vermöge. Um diesen und den Widerspruch, der in bezug auf die ganz ähnlich konstituierte Asparaginsäure besteht, aufzuklären, wurde auch salzsaure Asparaginsäure hergestellt und diese mit den salzsauren Farbbasen in wässriger Lösung zusammengebracht; es zeigte sich, daß nunmehr die Asparaginsäure als Chlorhydrat gerade so fällend wirkt, wie salzsaure Glutaminsäure. Die freien Säuren fällen also nicht, wohl aber deren Salze mit Säuren, bezw. die freien Säuren verhalten sich wie einbasische Säuren. Man kann annehmen, daß die freie Amidogruppe dieser zweibasischen Säuren eine Carboxylgruppe absättigt, wodurch der Charakter von einbasischen Säuren auftritt. Ist jedoch die Amidogruppe durch eine andere Säure, z. B. Salzsäure abgesättigt, so treten diese Säuren als zweibasische in Wirkung. Die Salze zweibasischer Säuren, wie z. B. der Oxalsäure, mit Farbbasen und aromatischen Aminen sind ja, wie bekannt, relativ schwer in Wasser löslich, es hat also nichts Außergewöhnliches an sich, wenn salzsaure Aminobernsteinsäure oder salzsaure Aminoglutarsäure ebenfalls schwer- oder unlösliche Salze mit den genannten Basen bildet.

Ganz anders verhält es sich jedoch mit jenen Substanzen, welche zwar nicht als Spaltungsprodukte der Eiweißkörper bekannt geworden sind, zu einigen dieser Spaltungsprodukte aber in genetischer Beziehung stehen, nämlich mit dem Phenylglycin und den Aminobenzoesäuren. Mit dem Eintritt einer Phenylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms der Aminogruppe des Glykokolls tritt auch die Eigenschaft auf, Farbstoffe in unlöslicher oder relativ schwerlöslicher Form zu fällen, und zwar geben basische Farbstoffe, mit Phenylglycin in bestimmten Verhältnissen zusammengebracht, sofort Fällungen, während Farb-

¹⁾ l. c.

säuren in konzentrierten Lösungen von Phenylglycin prächtige Krystallisationen entstehen lassen, welche durch Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser gereinigt werden können.

Eine so mit Krystallponceausäure erhaltene, wiederholt umkrystallisierte Verbindung ergab, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, bei der Analyse folgende Werte:

0,2051 g Substanz	gaben	0,0842 g Wasser	und	0,3749 g Kohlensäure
0,1779 »	»	»	»	0,0744 »
0,2116 »	»	»	»	0,3213 »
0,2643 »	»	»	»	15,4 ccm Stickstoff bei 12° C. u. 759 mm Druck
0,4763 »	»	»	»	18,4 »
0,5243 »	»	»	»	11° » » 755 »
				0,3680 g Baryumsulfat
				0,4165 »

Aus diesen Werten berechnet sich eine Formel



ein solcher Körper kann entstanden sein aus 3 Molekülen Krystallponceausäure, 2 Molekülen Phenylglycin, 3 Molekülen Ammoniak und 5 Molekülen Wasser:

Berechnet	Gefunden:	
für $\text{C}_{76}\text{H}_{79}\text{N}_{11}\text{S}_6\text{O}_{30}$	I.	II.
C = 50,19 %	49,85 %	49,26 %
H = 4,35 %	4,53 %	4,64 %
N = 8,48 %	8,58 %	8,31 %
S = 10,56 %	10,58 %	10,50 %
O = 26,42 %	—	—

Die Substanz enthielt in der Tat Ammoniak gebunden, dessen Provenienz ermittelt werden konnte; das verwendete Phenylglycin enthielt nämlich Ammoniumsalze.¹⁾

Das Phenylglycin ist auch imstande, Beizen unter der Voraussetzung zu fällen, daß hierbei Salze mit schwachen Säuren (Essigsäure) in Verwendung kommen.

In noch höherem Grade kommt dem Dipeptid Phenylglycinyphenylglycin die Fähigkeit, Farbstoffe und Beizen zu fällen, zu. Diese Substanz besitzt sogar die Eigenschaft, die neutrale Lösung des Krystallponceaus (Natriumsalz) zu fällen.

Es ließ sich nun voraussehen, daß der Zusatz von Phenylglycin zum Färbebad die Echtheit der Färbungen auf Schafwolle in derselben Weise beeinflußt, wie dies schon früher für

¹⁾ Auch mit analysenreinem Phenylglycin entstehen Niederschläge.

Wittes Pepton beobachtet worden war. Der Versuch hat diese Voraussetzung vollkommen bestätigt. Die erzielten, wie mit Farbstoff überladen aussehenden Wollproben gaben an Wasser und noch leichter an sehr schwache Seifenlösung nahezu die ganze Farbe ab.

Interessant erscheint hier auch das Verhalten der Phenyliminodiessigsäure und der Phenylglycin-o-carbonsäure. In diesen beiden Substanzen ist der basische Charakter des Phenylglycins schon so weit geschwächt, daß sie mit Farbsäuren keine Verbindungen einzugehen scheinen, während sie als stärkere Säuren basische Farbstoffe und Acetatbeizen zu fällen imstande sind.

Alle drei isomeren Aminobenzoessäuren fällen ebenfalls die Salze der Farbbasen und erzeugen mit den Farbsäuren relativ schwer lösliche, gefärbte Krystallisationen. Eine Beeinflussung dieser Fähigkeit durch die Stellung der primären Aminogruppe zur Carboxylgruppe im aromatischen Kern scheint nicht stattzufinden.

Bei der Anthranilsäure wurde der Gegenstand näher verfolgt und zunächst festgestellt, daß Acetylanthranilsäure wohl basische Farbstoffe und Acetatbeizen, nicht jedoch saure Farbstoffe oder Farbsäuren fällt, und daß andererseits Anthranilsäuremethylester als rein basische Substanz sich durch die gefällten und gelösten Farbbasen, als auch durch Farbsäuren anfärbt, die Beizen indes beim Erwärmen fällt, sich also nahezu gleich dem Anilin verhält.

Zum Zwecke der Gewinnung möglichst einheitlicher Verbindungen von Anthranilsäure mit Farbstoffen wurde in folgender Weise verfahren:

5 g reines Krystallviolett (mit 8 Molekülen Krystallwasser) und 1,24 g Anthranilsäure wurden in wenig heißem Wasser gelöst, die Lösung heiß filtriert und das Filtrat abgekühlt. Die entstandenen Krystalle wurden scharf abgesaugt und dreimal aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert. Die resultierenden, grün glänzenden Krystalle wurden bei 100° C. zum konstanten Gewicht getrocknet und analysiert.

0,2498 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0,6537 g Kohlen- säure und 0,1548 g Wasser;

0,1671 g Substanz einer neuen Darstellung gaben 0,4380 g Kohlensäure und 0,1018 g Wasser;

0,2317 g Substanz der ersten Darstellung gaben 21,4 ccm Stickstoff bei 12° C. und 753,5 mm Druck.

Die Substanz erwies sich als chlorfrei.

Die erhaltenen analytischen Werte stimmen am besten zu einer Formel $C_{85}H_{93}N_{11}O_{10}$, welche sich aus 2 Molekülen Violettbase und 5 Molekülen Anthranilsäure zusammensetzt:

Berechnet	Gefunden:	
für $C_{85}H_{93}N_{11}O_{10}$:	I.	II.
C = 71,48%	71,37%	71,48%
H = 6,52%	6,89%	6,77%
N = 10,79%	—	10,98%
O = 11,21%	—	—

1 g Krystallponceausäure (chlor- und aschefreie) und 0,6 g Anthranilsäure wurden in 30 ccm heißem Wasser gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat abgekühlt. Die entstandenen bronzeglänzenden Krystalle wurden scharf abgesaugt und zweimal aus je 20 ccm Wasser umkrystallisiert, jeweilen abgesaugt und schließlich bei 100° zum konstanten Gewicht getrocknet.

0,2477 g Substanz gaben 0,4963 g Kohlensäure und 0,0932 g Wasser

0,1851 » » » 0,3710 » » » 0,0691 » »

0,3601 » » » 0,2138 » Baryumsulfat

0,4384 » » » 0,2686 » »

0,1173 » » » 7,2 ccm Stickstoff bei 11,5° C. und 750 mm Druck

0,2756 » » » 17,5 » » » 11,0° » » 751,5 » »

Die gefundenen analytischen Werte stimmen gut zu einer Formel eines Salzes, welches aus 1 Molekül der Farbsäure des Krystallponceaus und 2 Molekülen Anthranilsäure mehr 1 Molekül Wasser entstanden ist:

Berechnet	Gefunden:	
für $C_{34}H_{28}N_4O_{11}S_2 + H_2O$:	I.	II.
C = 54,40%	54,64%	54,66%
H = 4,00%	4,18%	4,14%
N = 7,47%	7,26%	7,55%
S = 8,53%	8,41%	8,15%
O = 25,60%	—	—

Die Anthranilsäure verhält sich den Farbstoffen gegenüber also ganz ähnlich wie das Phenylglycin. Eine ebenfalls mit-untersuchte Aminopyrazoloncarbonsäure gibt auch mit den Farbstoffen basischer oder saurer Natur unlösliche Niederschläge.

Überblickt man nun nochmals die Reihe der untersuchten Aminosäuren, so ergibt sich, daß die Eigenschaft, gleichzeitig mit basischen Farbstoffen oder Farbsäuren schwer- oder unlösliche Verbindungen einzugehen, nur jenen Körpern zukommt, welche den aromatischen Kern an Stickstoff gebunden enthalten und zugleich gleichmäßig amphoteren Charakter zeigen, d. h. weder hervorragend sauer noch hervorragend basischer Natur sind. Um so merkwürdiger ist es, daß das Tryptophan, welches ja auch als Indolderivat ein Stickstoffatom an den aromatischen Kern gebunden enthält, keine fällenden Eigenschaften für Farbstoffe zeigt,

Es war nun von weiterem Interesse, das Verhalten der Salze der basischen Farbstoffe und der Farbsäuren gegen Harnstoff und seine Abkömmlinge zu prüfen. Einzelne dieser Körper sind ja als Bestandteile des Eiweißmoleküles aufzufassen, wie das Guanidin, andere spielen im Tierkörper zweifellos eine wichtige Rolle, dürften zum Teil jedenfalls den Eiweißkörpern nicht ferne stehen. Endlich mußte auch das Anilin und das p-Amidophenol herangezogen werden, um vergleichend den Einfluß von Phenolhydroxylgruppen in oben genanntem Sinne festzustellen.

Die Prüfung dieser Substanzen geschah ganz gleich jener mit den Aminosäuren durchgeführten Untersuchung. Die folgende Tabelle zeigt die hier gewonnenen Erfahrungen.

Man findet hier, daß Harnstoff und die Ureide bzw. Diureide keine farbstofffällenden Eigenschaften besitzen, daß indes Biuret und Monophenylharnstoff basische Farbstoffe niederschlagen und zugleich mit Farbsäuren verschieden lösliche Verbindungen erzeugen. Auch hier tritt charakteristisch die Wirkung der an Stickstoff gebundenen Phenylgruppe auf.

Das zur Prüfung verwendete Guanidincarbonat fällt aus den Lösungen der basischen Farbstoffe die Carbonate; die entstehenden Niederschläge lösen sich nach dem Reinigen unter lebhaftem Aufbrausen in verdünnter Essigsäure. Auffallend und besonders hervorzuheben ist indes das Verhalten des Guanidincarbonates, sowie -acetates und sogar des -chlorhydrates gegen Farbsäuren; vermischt man die Lösungen, so tritt in wenigen

Tabelle II.

Eine wässrige Lösung oder Suspension von	Gibt mit						
	einer wässrigen Lösung der salzsauren Salze der basischen Farbstoffe	einer warmen, wässrigen Lösung von Para-Rosanilin	einer neutralen, wässrigen Lösung der sauren Farbstoffe	einer wässrigen Lösung der Farbsäuren	einer wässrigen Lösung von Aluminium- oder Chromsulfat	einer wässrigen Lösung von Aluminiumacetat	einer wässrigen Lösung von Tannin
Harnstoff	∅	—	∅	∅	—	—	—
Biuret	Niederschlag	—	∅	Leicht lösl., gefärbte Krystalle beim Eindunsten	—	—	—
Mono-phenyl-harnstoff	Krystallinischer, schwer löslich. Niederschlag	—	∅	Relativ schwer lösliche Krystalle	—	—	—
Alloxan	∅	—	∅	∅	—	—	—
Alloxanthin	∅	—	∅	∅	—	—	—
Harnsäure	∅	∅	∅	∅	—	—	—
Kaffein	∅	—	∅	Leicht lösl., gefärbte Krystalle beim Eindunsten	—	—	—
Guanidin-carbonat	Niederschlag des Carbonates der Farbbase	—	∅	Quantitative, krystallinische, kalt unlösliche Fällg., auch in Gegenwart von Essigsäure oder HCl	—	—	Niederschlag
Triphenyl-guanidin	Beim Kochen vollständige Fällung (Farbbasen)	—	∅	∅	—	—	—
Anilin	Fällung der Farbbasen	—	∅	∅	Fällung von Tonerde oder Chromoxydhydrat	Fällung von Tonerde	∅
p-Amidophenol	Fällung der Farbbasen	—	∅	∅	Fällung von Tonerde oder Chromhydroxyd	Fällung von Tonerde	∅
Amidoguanidin-nitrat	Fällung	—	Sofort krystallinische Fällung	Sofort krystallinische Fällung	∅	∅	Trübung

Augenblicken die Bildung schöner, feiner, gefärbter Krystalle auf, welche bei gewöhnlicher Temperatur nahezu unlöslich sind. Die Fällung ist nahezu quantitativ. Dieselbe Erscheinung erhält man, wenn man die Lösung des Guanidincarbonates mit einer Lösung des Natronsalzes der Farbsäure vermischt und dann mit verdünnter Essigsäure oder verdünnter Salzsäure ansäuert. Diese leicht zu erhaltenden Guanidinsalze der Farbsäuren lassen sich aus heißem Wasser leicht umkrystallisieren und so reinigen. Eine so mit Krystallponceausäure und Guanidincarbonat erhaltene Verbindung wurde nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser und folgendem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure der Analyse unterworfen:

0,1342 g	Substanz	gaben	0,2051 g	Kohlensäure	und	0,0610 g	Wasser
0,1407	»	»	0,2150	»	»	0,0615	»
0,2036	»	»	0,3084	»	»	0,0873	»
0,1331	»	»	21,2 ccm	Stickstoff bei 11° C. u. 750 mm Druck			
0,5362	»	»	0,4430 g	Baryumsulfat.			

Aus diesen Werten berechnet sich die Formel



deren Deutung noch einer eingehenderen Untersuchung bedarf:

Berechnet für $\text{C}_{41}\text{H}_{58}\text{N}_{16}\text{S}_4\text{O}_{17}$:	Gefunden:		
C = 41,91%	41,68%	41,67%	41,31%
H = 4,94%	5,05%	4,85%	4,76%
N = 19,08%	18,90%	—	—
S = 10,90%	11,32%	—	—

Daß Guanidin oder dessen Carbonat oder Acetat selbst bei Gegenwart von überschüssiger Essigsäure mit einer Auflösung von Pikrinsäure eine nahezu quantitative Fällung erzeugt, ist bekannt.

Merkwürdigerweise gibt indes Guanidin mit 2-Naphtol-6-8-Disulfosäure oder mit Naphtionsäure oder Sulfanilsäure keine Fällung. Gleiche Verhältnisse herrschen gegenüber Tannin und Gallussäure. Setzt man zur Guanidincarbonatlösung eine Lösung von Tannin, so entsteht ein kräftiger, in Essigsäure löslicher Niederschlag; Gallussäurelösung bringt jedoch in einer Lösung von Guanidincarbonat keinerlei Fällung hervor.

Noch wirksamer zeigt sich das Amidoguanidinnitrat. Diese Substanz gibt sofort mit Farbsäuren, aber auch mit den Salzen der Farbsäuren und zwar ohne Säurezusatz Fällungen.

beiden Substanzen nicht beobachtet werden kann; beide Körper verhalten sich den Farbstoffen gegenüber wie reine Basen, das p-Amidophenol teilt mit dem Anilin die längst bekannte Eigenschaft, die Sesquioxide aus den Lösungen ihrer Salze zu fällen, beiden Substanzen mangelt indes die Eigenschaft, mit Farbsäuren schwer- oder unlösliche Verbindungen einzugehen.

Die vorstehend mitgeteilten Untersuchungen haben ergeben, daß sich unter den geprüften Spaltungsprodukten der Eiweißkörper einige vorfinden, welche imstande sind, saure Farbstoffe (Farbsäuren) in schwerlöslicher Form zu binden und daß andere Spaltungsprodukte in Gegenwart von Salzsäure basische Farbstoffe in schwer- oder unlöslicher Form zu fällen vermögen.

Ferner hat sich erwiesen, daß es Substanzen gibt, welche in naher Beziehung zu gewissen Spaltungsprodukten der Eiweißkörper stehen, denen amphotere Färbereigenschaften zukommen, d. h. die imstande sind, sowohl saure als auch basische Farbstoffe in schwerlöslicher Form zu binden.

Es ist also durch diese Untersuchung sehr wahrscheinlich gemacht, daß von den zwei gleich anfangs aufgestellten Momenten das zweite das richtigere ist, daß also die salzbildenden schwer- oder unlösliche Farbstoffverbindungen bildenden sauren und basischen Gruppen nicht einem bestimmten kleineren Komplex, sondern verschiedenen Komplexen des großen Eiweißmoleküles angehören, welche Komplexe bei der Hydrolyse in einem bestimmten Momente getrennt werden und damit die amphoteren Färbereigenschaften verlieren. Höchstwahrscheinlich ist es jedoch, daß diese speziell die färberischen Eigenschaften tragenden Komplexe neben Guanidylgruppen und zweibasischen Säureresten auch aromatische, an Stickstoff direkt gebundene Gruppen enthalten. Von dem alleinigen Zusammentritt möglichst vieler Moleküle der Aminosäuren zu Polypeptiden können die amphoteren Färbereigenschaften der animalischen Textilfasern nicht abhängen, da ja Körper, die auch polypeptidartige Bindungen enthalten (wie Leim), ein Farbstofffällungsvermögen nicht besitzen. Es müssen also entweder spezielle (aromatische) Gruppen in Polypeptiden vorhanden sein (siehe Phenylglycyl-

phenylglycin), denen die Farbstofffällung zukommt, oder es erscheinen die Polypeptide an Komplexe anderer Natur gebunden, welche Vereinigung erst die genannte Eigenschaft, Farbstoffe zu binden, besitzt.

Der Leim enthält auch aromatische Gruppen in seinem Bestandteil Phenylalanin; diesem Körper kommt indes keine farbstofffällende Eigenschaft zu. Der Leim enthält aber auch Arginin und Glutaminsäure, welche ja Farbstoffe in schwerlösliche Verbindungen überzuführen imstande sind. Warum aber wird der Leim durch Farbstoffe nicht gefällt? Die einfachste Annahme wäre die, daß das Arginin und die zweibasischen Aminosäuren im Leim (oder in der Antigruppe der Eiweißkörper) derart gebunden sind, daß sie ihre Wirksamkeit auf Farbstoffe nicht ausüben imstande sind. Ist doch die Antigruppe der Eiweißkörper eine widerstandsfähige Gruppe, d. h. sind doch in derselben die gefundenen Spaltungsprodukte fester, inniger miteinander verbunden. Diese Annahme würde die färberischen Eigenschaften der Eiweißkörper in die Hemigruppe derselben verlegen, in die leichter abspaltbare und leichter zerfallende Gruppe.

In dieser befinden sich aber sowohl Guanidylgruppen (Arginin und Glutaminsäurereste) als auch aromatische Kerne enthaltende Gruppen, von denen eine (Tryptophan) auch Stickstoff direkt am aromatischen Kern gebunden enthält. Es scheint also durchaus nicht ausgeschlossen, daß die Hemigruppe eine Konstellation enthält, welche die amphoteren Färbeeigenschaften der Eiweißkörper (Wolle) bedingt. Diese Anschauung wird gestützt durch die bekannte Abnahme der Echtheit der Färbeeigenschaften der animalischen Textilfasern bei länger dauernder Behandlung mit Wasser oder Säuren, durch die rasche Abspaltung von farbstofffällenden Bestandteilen bei diesen Prozessen und nicht zum geringsten Teile durch die später zu beschreibende Tatsache, daß es resistente Eiweißkörper gibt, welchen kaum färberische Eigenschaften zukommen.

Unter den Spaltungsprodukten der Seide ist allerdings die Glutaminsäure bisher nicht nachgewiesen worden. Ich will aber durchaus nicht behaupten, daß das Bindungsvermögen von ba-

sischen Farbstoffen der Glutaminsäure allein zukommt. Es können ja Konstellationen vorhanden sein, welche ähnlich der Glutaminsäure als zwei- oder mehrbasische Säuren fungieren und welche imstande sind, basische Farbstoffe zu fällen. Es soll hier nur gezeigt werden, daß gleichartig farbstofffallende oder -bindende Eigenschaften, wie sie die Eiweißkörper besitzen, auch ihren wohldefinierten Spaltungsprodukten zukommen, und ferner nachgewiesen werden, daß die Färbevorgänge bei den animalischen Fasern auf Salzbildungen beruhen.

Die Arbeiten von E. Knecht¹⁾ und auch meine in Gemeinschaft mit P. Gelmo²⁾ ausgeführten Untersuchungen haben gezeigt, daß beim Färben animalischer Fasern ein hydrolytischer Prozeß, eine Aufspaltung von Bindungen und eine Abspaltung von Bestandteilen der Fasern eintritt und zwar in einem keineswegs zu vernachlässigendem Grade. Nun sind die sich leicht abspaltenden Teile der Fasern gerade solche, welchen ein besonderes Farbstofffallungsvermögen zukommt. Die Hemigruppe spaltet sich ab, das solide Färbevermögen der Faser nimmt ab, die Farblackbildung in der Flotte nimmt zu, der Farblack klebt nur mehr äußerlich an der Faser, die letztere erscheint überladen angefärbt, die Färbung reibt ab und ein schwaches Reinigungsbad (Seifenbad) entfernt sie leicht mehr oder weniger vollständig.

Dieses jedem Sachverständigen bekannte Bild, wird es nicht durch die leichte Abspaltung der die farbstofffallenden Eigenschaften besitzenden Hemigruppe der Eiweißkörper hinreichend genug erklärt?

Das Verhalten von Eiweißkörpern gegenüber Farbstoffen.

Über die beim Färben animalischer Fasern stattfindenden Vorgänge liegen zahlreiche Arbeiten vor. Außer einigen älteren Arbeiten sind besonders hier jene zu nennen, welche von

¹⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXI, S. 1566; Bd. XXII, S. 1123; Lehnes Färberzeitung, 1892, S. 492.

²⁾ l. c.

Vignon,¹⁾ Kuhlmann,²⁾ Schützenberger,³⁾ E. Knecht,⁴⁾ G. v. Georgievics,⁵⁾ P. Richard,⁶⁾ E. Bentz und Frank J. Farrell,⁷⁾ Rötheli,⁸⁾ C. O. Weber,⁹⁾ E. Reisse,¹⁰⁾ R. Nietzki,¹¹⁾ O. N. Witt¹²⁾ und R. Gnehm¹³⁾ ausgeführt wurden.

Das Verhalten der Eiweißkörper als solche gegenüber Farbstoffen wurde in eingehender Weise durch die schönen Arbeiten von M. Heidenhain¹⁴⁾ festgestellt. Dieser Forscher kommt zu dem Schluß, daß die Färbung auf einer Salzbildung zwischen dem Eiweißkörper und der Farbbase oder der Farbsäure beruhe. Viele Farbstoffe, darunter basische und auch Säurefarbstoffe (wie Ponceau), gehören nach ihm zu den empfindlichsten Eiweißfällungsmitteln.

Bei der Durchsicht der Spaltungsprodukte der verschiedenen Eiweißkörper fiel mir im Zusammenhange mit dem Verhalten des Leims und des Peptons Witte auf, daß im Elastin wenig Tyrosin und Arginin und bisher keine Indolkörper gefunden wurden, daß ebenso dem Spongin nach den vorliegenden Untersuchungen Tyrosin und Tryptophan zu mangeln scheinen, endlich daß im Seidenleim wohl 5% Tyrosin und 4% Arginin, bis jetzt aber kein Tryptophan nachgewiesen wurde. Deshalb schien es mir von Interesse, auch diese eiweißartigen Körper

¹⁾ Compt. rend., Bd. CXII, S. 58.

²⁾ Compt. rend., Bd. LII, S. 173, 711; Bd. LIII, S. 900, 950.

³⁾ Traité des mat. color., Bd. I, 185 ff.

⁴⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXI, S. 1566; Bd. XXII, S. 1123; Lehnes Färberzeitung 1892, S. 492.

⁵⁾ Mitteilungen des Technolog. Gewerbemuseums, Wien 1894.

⁶⁾ Bull. de Mulhouse 1888.

⁷⁾ Journ. of the Society of chem. Ind., 1897, S. 405.

⁸⁾ Inauguraldissertation, Zürich 1898.

⁹⁾ Dingl. pol. J., Bd. CCLXXXIII, S. 158, 183; Bd. CCLXXXIX, S. 160, 186.

¹⁰⁾ Lehnes Färberzeitung, 1894/95, S. 330, 351.

¹¹⁾ Künstliche Farbstoffe, 1894.

¹²⁾ Lehnes Färberzeitung, 1891/92, S. 259.

¹³⁾ Lehnes Färberzeitung, 1894/95, Heft 23, S. 361; 1895, Heft 4, S. 50.

¹⁴⁾ Pflügers Archiv f. d. ges. Physiol., Bd. XC, 115; Bd. XCVI, S. 440.

im Vergleich mit Wolle, Fibroin (entschälte Seide), Fibrin, Casein und Albumin in bezug auf ihr Verhalten zu Farbstoffen zu untersuchen.

Das Elastin stellte ich mir nach der von Horbaczewski¹⁾ angegebenen Methode her, während ich zur Gewinnung von Spongin kleine ausgesuchte und gewaschene, aber nicht gebleichte Badeschwämme kalt längere Zeit und wiederholt mit sehr verdünnter Salzsäure und dann mit destilliertem Wasser bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffreaktion extrahierte. Beide Materialien wurden dann an der Luft getrocknet.

Solches Elastin wurde zunächst wie Wolle in neutraler Lösung von Krystallfuchsin kochend behandelt, und hierauf mit Wasser leicht gespült; es hatte sich nahezu gar nicht angefärbt. Wurde dann Elastin in einer schwach essigsauren Krystallponceaulösung 1 Stunde zum Kochen erhitzt, so schien es wohl rot gefärbt, aber beim Waschen mit Wasser verlor es wieder den größten Teil der Farbe!

Wurde das Spongin in ähnlicher Weise anzufärben versucht, so zeigte es sich, daß Krystallponceau in schwach essigsaurer Flotte nicht wasserecht zu färben imstande war und daß Fuchsin das Spongin wohl intensiver und haltbarer anfärbte, daß indes die gefärbte Substanz nach etwa 20maligem Waschen noch immerfort Farbstoff an das Wasser abgab; offenbar war im letzteren Falle eine Dissoziation des Farbsalzes eingetreten. Elastin wie Spongin scheinen weitaus widerstandsfähigere Substanzen zu sein, als Wolle und Seide, denn trotz des einstündigen Kochens der Farbflotte konnten in letzterer keinerlei eiweißartige Stoffe entdeckt werden. Unter den gleichen Bedingungen wurden auch Casein, Fibrin, Wolle und Seide (erstere in kleinen Baumwollstoffbeutelchen) untersucht, welche Materialien sich alle in solider Weise anfärbten. Casein gab wohl fortdauernd etwas gefärbte Substanz an das Spülwasser ab, doch entfärbte sich der Rückstand nicht im mindesten und es ging gefärbtes Casein in Lösung.

Man kann also füglich sagen, daß Elastin und Spongin nicht imstande sind, Farbstoffe zu binden, d. h. mit ihnen

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. VI, S. 330.

salzartige Verbindungen einzugehen. Man muß demnach geneigt sein, diese zwei eiweißartigen Substanzen als neutrale anzusehen, und zwar in dem Sinne, daß ihnen sowohl basenbindende als säurebindende, demnach salzbildende Gruppen fehlen;¹⁾ sie zeigen also nicht eine Neutralität im Sinne amphoterer Körper.

Der Seidenleim verhält sich dem Glutin ähnlich, obzwar beide Substanzen verschiedene Zusammensetzung zeigen. Eine farbstofffällende Kraft kommt ihm nicht zu, da er ja ein geschätztes Zusatzmittel zum Färbebad beim Färben von Seide mit sogenannten rasch anfallenden Farbstoffen ist.

Es drängt sich nun unwillkürlich wieder die Ansicht auf, daß die Tatsache, daß es Eiweißkörper gibt, die Farbstoffen gegenüber mehr oder weniger indifferent sind, mit der Zugehörigkeit zur Anti- oder Hemigruppe der Eiweißkörper im engsten Zusammenhange steht. Elastin und Spongin sind sehr widerstandsfähige Substanzen wie alle Antikörper, gleich dem wichtigsten Repräsentanten der Antigruppe, dem Leim, kommt ihnen keine farbstoffesselnde Eigenschaft zu, gleich diesem enthalten sie scheinbar in reinem Zustande weder den Tyrosin- noch den Tryptophankomplex.

Die salzbildenden Eigenschaften der Eiweißkörper variieren bekanntlich sehr bedeutend. Es gibt sehr saure und schwach basische bis stark basische und schwach oder gar nicht saure Eiweißkörper; in der Mitte dieser Reihe würden scheinbar neutrale Körper stehen, welche indes ebenso stark basische als saure Eigenschaften besitzen. Zu dieser Reihe gesellen sich nun noch zwei Substanzen, das Elastin und das Spongin, welche keine oder nur sehr schwache salzbildende Eigenschaften tragen. Diese verschiedene Fähigkeit, verschiedenartige oder fast gar keine Salze zu bilden, muß in dem verschiedenen Verhalten der einzelnen Eiweißkörper gegen Farbstoffe (basische und saure) zum Ausdruck kommen.

Schon C. O. Weber,²⁾ E. Reisse³⁾ und insbesondere M. Heidenhain⁴⁾ ließen sich von ähnlichen Ansichten leiten. Aber auch die Praxis bemächtigte sich frühzeitig dieser Ideen.

¹⁾ Siehe S. 192. ²⁾ l. c.

³⁾ l. c. ⁴⁾ l. c.

So hat nachweislich F. Breinl¹⁾ schon im Jahre 1890/91 praktische Versuche über gleichzeitiges Färben von Wolle und Seide in einem Bade mit Farbstoffgemischen durchgeführt und gefunden, daß sich hierbei stets die Seide der mehr basischen und die Wolle der mehr sauren Farbstoffe bemächtigt, wodurch sehr schöne Doppelfärbungen auf Seidenwollgeweben entstanden. Gleiche Versuche führten dann E. Reisse²⁾ und auch G. Ulrich³⁾ aus; ersterer teilte auch die Farbstoffe in bezug auf ihre Konstitution und ihr Verhalten gegen die animalischen Fasern in drei Gruppen ein und sprach die Ansicht aus, daß man auf Grund der Konstitution eines Farbstoffes dessen Verhalten gegen animalische Fasern vorhersagen könne.

Ich habe solche Doppelfärbungen auf Gloriestoff oder den losen Fasern in den mannigfachsten Variationen wiederholt und hierbei Farbsäuren, farbsaure Natronsalze, Farbbasen, salzsaure Farbbasen und Beizenfarbstoffe in Betracht gezogen. Die Farbmaterialien gelangten im allgemeinen in der Menge von 3% des Stoffgewichtes zur Anwendung. Es wurde eine halbe Stunde bei etwa 60—80° gefärbt, hierauf das gefärbte Fasermaterial wiederholt mit destilliertem Wasser gewaschen, eventuell sehr leicht 5 Minuten lang durch ein lauwarmes Seifenbad gezogen, gespült und mit sehr schwacher (1—2% iger) Essigsäure aviviert und getrocknet. Letztere Operation erscheint notwendig, um die volle Farbe der Seide hervortreten zu lassen. Die erzielten Resultate waren folgende:

1. Freie Farbsäuren allein in wässriger Lösung.

	Wolle	Seide
Orange II-Säure	tief orange	ganz blaß orange
Krystallponceausäure	tief rot	blaß rot
Diaminblausäure	sehr blaß violett	blauviolett
Echtviolettsäure	» » »	tief violett
Echtgelb (extra)-Säure	schön gelb	gar nicht gefärbt
Rosindulin 2-g-Säure	tief rotorange	blaß fleischfarben
Alkaliblausäure	fast gar nicht gefärbt	schön blau

¹⁾ Privatmitteilung. ²⁾ l. c.

³⁾ Lehn's Färberzeitung, 1895/96, S. 396.

2. Farbsaure Natronsalze allein in wässriger neutraler Lösung.

	Wolle	Seide
Orange II	lichtorange	gar nicht gefärbt
Krystallponceau	lichtrosa	» » »
Diaminblau	fast gar nicht gefärbt	licht rotviolett
Echtviolett	» » » »	sehr schwach violett
Echtgelb extra	» » » »	fast gar nicht gefärbt
Rosindulin 2-g	blaß fleischfarben	blaß fleischfarben
Indigocarmin	gar nicht gefärbt	gar nicht gefärbt
Alkaliblau	sehr schwach gefärbt	tief blau
Alkaliviolett	» blaß violett	tief blauviolett
Fuchsin S	mittel fuchsinrot	ganz blaß rosa
Baumwollblau VI	fast gar nicht gefärbt	schön lichtblau
Patentblau V	licht blaugrün	gar nicht gefärbt
Chinolingelb (wasserlöslich) .	schön gelb	blasser gelb

3. Farbbasen allein in wässriger Lösung.

	Wolle	Seide
Rosanilin	fuchsinrot	fuchsinrot

4. Salzsaurer Farbbasen in

a) Gegenwart von schwachem Anilinwasser.

	Wolle	Seide
Krystallviolett	blaß violett	tief violett
Methylenblau	» grünblau	» blau

b) Gegenwart von schwachem Carbolwasser.

	Wolle	Seide
Krystallviolett	unegal violett	unegal violett

5. Aufeinanderfolgende Färbungen. Das Fasermaterial wurde zunächst in der Lösung eines Farbstoffes angefärbt, dann der Flotte entnommen, dieser der zweite Farbstoff zugesetzt und nun wieder das Fasermaterial eingeführt und zum zweiten Male gefärbt.

	Wolle	Seide
Echtgelbsäure, dann Krystallponceau	lebhaft gelborange	rosa
Krystallponceausäure, dann Echtgelb	tiefrot	ganz blaß gelblichrot
Auramin G, dann Echtviolett-säure	gelbbraun	braungelb

6. Doppelfärbungen in einem Bade. Die Farbstoffe wurden in wässriger Lösung in die Flotte getan und keine Rücksicht darauf genommen, ob Niederschläge entstanden oder nicht. Diese Proben wurden später gespült, wie angegeben ge-seift und aviviert.

a) Lose Fasern.

	Wolle	Seide
Fuchsin S + Pikrinsäure	schön gelb	mittelrot
Methylgrün + Orange II-Säure	grünlich orange	dunkelgrün
Methylgrün + Fuchsin S + Orange II	» »	»
Echtgelb extra + Krystallponceausäure	scharlachrot	blaß rötlich
Brillantgrün + Krystallponceausäure	bordeauxrot	grünlichblau
Alkaliblau + Krystallponceausäure	bläulichrot	blau
Congoblau 2 B + Krystallponceausäure	rot	violett

b) Gloriestoff.

	Wolle	Seide
Fuchsin S + Pikrinsäure	gelb	rot
Methylgrün + Pikrinsäure	»	blaugrün
Auramin G + Krystallponceau-säure	scharlachrot	rötlichgelb
Methylgrün + Krystallponceau-säure	rot	neutralblau

b) Gloriastoff (Fortsetzung).

	Wolle	Seide
Methylenblau + Krystallponceausäure	blaurot	blau
Alkaliblau + Krystallponceausäure	braunrot	prächtig blau
Baumwollblau VI + Krystallponceausäure	»	rotviolett
Diaminblau + Krystallponceausäure	rot	»
Krystallponceau + Echtgelbsäure	tieforange	rot
Fuchsin S + Echtgelbsäure	orange	fuchsinrot
Baumwollblau VI + Echtgelbsäure	gelboliv	blau
Safranin B + Echtgelbsäure	orange	tiefrosa
Diaminblau + Echtgelbsäure	oliv	violett
Echtgelb extra + Krystallponceausäure	scharlach	blaß rötlich
Echtgelb extra + Diaminblausäure	braun	violett
Krystallponceau + Diaminblausäure	bordeauxrot	»
Methylenblau + Orange II-Säure	rotbraun	grünoliv
Methylenblau + Uranin	lichtgelbgrün	blau
Alkaliblau + Eosin	blaß rötlichviolett	blauviolett
Rhodamin g + Chinolingelb (wasserlöslich)	lebhaft orange	tiefrosa
Fuchsin + Methylgrün	violettbordeaux	violettbordeaux
Ehrlichs Triacid	blass graugrün	intensiv grün

7. Beizenwirkungen.

	Wolle	Seide
Gloriastoff wurde in eine kalte Lösung von Aluminiumsulfat eine Stunde lang eingelegt, hierauf gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen und in Alizarin S ausgefärbt	matt rosa	lebhaft rot
Gloriastoff wurde, wie vorstehend 1 Stunde kalt, dann 1 Stunde bei 80° gebeizt, gewaschen, in Alizarin S ausgefärbt	tiefrot	lebhaft rot
Hämalaun der Histologen, verdünnt, kalt	blaß violett	lebhaft violett

Wie man aus den vorstehenden Tabellen entnehmen kann, sind Wolle und Seide recht wählerisch gegenüber gebotenen Farbstoffen, doch bestätigen auch diese Versuche das bereits früher bekannte Resultat, daß die Seide viel mehr saurer Natur ist als die Wolle, welche wieder mehr saure Körper anzieht und festhält.

Für das Anfärben histologischer Präparate dürfte die Erfahrung von Nutzen sein, daß sich viele freie Farbsäuren ohne Erzeugung von Niederschlägen mit den salzsauren Salzen mancher basischer Farbstoffe mischen lassen. Hierdurch lassen sich viel lebhaftere Kontrastfärbungen gewinnen und die einzelnen Bestandteile der Präparate dürften sich viel deutlicher differenzieren lassen. Solche Farbsäuren sind allerdings nicht im Handel erhältlich, doch dürfte es kaum Schwierigkeiten bieten, eine oder die andere der großen Farbenfabriken für die Herstellung dieser Farbsäuren zu interessieren.

Endlich kann ich noch mitteilen, daß ich auch versucht habe, Seide, Wolle gleichzeitig mit in Baumwollbeutelchen befindlichem Fibrin, Casein, Elastin und Spongine in einem Bade mit mehreren Farbstoffen zu färben, wobei sich ergab, daß, außer Elastin und Spongine, welche schlecht angefärbt erschienen, die anderen Eiweißkörper in sehr verschiedenen Tönen angefärbt waren — das Casein, das Fibrin und die Seide hatten stets dunklere, durch die basischen Farbstoffe bedingte Färbungen angenommen, während die Wolle stets in den lichterem Färbungen der sauren Farbstoffe erschien.

Übrigens geben Wolle und Seide, nach manchen bisher üblichen Färbemethoden histologischer Präparate gefärbt, geradezu prächtige Resultate. Taucht man ein Strähnchen Seide und ein solches aus Wolle gleichzeitig in eine Mischung von 5 Teilen konzentrierter, wässriger Pikrinsäurelösung und 1 Teil konzentrierter, wässriger Lösung von Säurefuchsin (Van-Gieson-Mischung) kalt während 5 Minuten ein und wäscht die Strähnchen hierauf gründlich mit Wasser, so erscheint die Wolle rein gelb, die Seide tieforangebraun gefärbt. So wird ferner in gleicher Weise in einer Mischung der Krystallponceausäure mit Alkaliblau die Wolle schön rot, die Seide schön blau gefärbt.

Aus all den Untersuchungen kann man wieder nur einen Schluß ziehen: Die Färbung der animalischen Fasern kommt durch Salzbildung zwischen der Faser und dem Farbstoff zustande.

Gelegentlich der vorstehend mitgeteilten Untersuchungen habe ich auch die verschiedenen Spaltungsprodukte der Eiweißkörper auf ihr Verhalten gegen salpetrige Säure geprüft, um in Erfahrung zu bringen, welche Gruppe in den Eiweißkörpern unter dem Einfluß von salpetriger Säure die große Lichtempfindlichkeit und das Gelbwerden dieser Substanzen bedingt. Hierbei zeigte es sich, daß es nur zwei Substanzen unter diesen Spaltungsprodukten gibt, welche diese Erscheinung zeigen: Das Tyrosin und insbesondere das Tryptophan. Setzt man zu letzterer Substanz in wässriger Lösung etwas Salzsäure und dann wenig Natriumnitrit, so wird die Lösung unter dem Einflusse des Lichtes rasch gelb und es setzt sich allmählich ein orangebrauner Niederschlag ab. Wird Tyrosin in gleicher Weise behandelt, so entsteht und zwar viel langsamer nur eine gelbe Lösung.

Diese Empfindlichkeit des Tryptophans gegen salpetrige Säure führte mich dazu, auch zu versuchen, ob nicht etwa eine mit salpetriger Säure versehene Lösung von salzsaurem Tryptophan beim Eingießen in die sodaalkalischen Lösungen von Azofarbstoffkomponenten Färbungen erzeugt. In der Tat treten so recht lebhaftige Färbungen z. B. mit R-Salz, G-Salz, Chromotropsäure usw. auf. Die Reaktion tritt so schnell und scharf ein wie bei der Bildung von Azofarbstoffen. Nun hat man auf Grund dieser Erscheinung bisher stets angenommen, daß die Eiweißkörper freie primäre aromatische (also diazotierbare) Amidogruppen enthalten; das Tryptophan enthält keine solche aromatische, sondern nur eine primäre aliphatische Amidogruppe. Es ist also diese Farbenerscheinung auf andere Ursachen zurückzuführen und darf man wohl aus diesem Befund auch schließen, daß die Eiweißkörper (Wolle) keine diazotierbare Amidogruppe enthalten. Infolgedessen dürften auch alle weiteren aus der Annahme einer solchen Amidogruppe in den Eiweißkörpern gezogenen Folgerungen auf einem Irrtum beruhen. Es muß endlich noch bemerkt werden, daß das Tyrosin nach dem Versetzen seiner salzsauren Lösung mit Natriumnitrit solche Farbenerschei-

nungen mit Azofarbstoffkomponenten nicht zu geben vermag, ebenso wenig das Phenylalanin.

Auf die Gelbfärbung des Tryptophans durch salpetrige Säure im Lichte dürfte übrigens auch die früher geübte Gelbfärbemethode, die Mandarinage, zurückzuführen sein.

Zum Schlusse erfülle ich eine angenehme Pflicht, indem ich den Herren Hofrat Prof. Dr. E. Ludwig, Prof. Dr. J. Mauthner und Prof. Dr. M. Bamberger in Wien, Geheimrat Prof. Dr. P. Ehrlich und Dr. Bechold in Frankfurt a. M., Prof. Dr. Ritter v. Zeynek in Prag, Prof. Dr. E. Schulze in Zürich und Prof. Dr. A. Windaus in Freiburg i. B. für die freundliche Überlassung vieler Präparate den besten Dank ausspreche.

