

Beiträge zur Kenntnis des oxydativen Abbaues der Keratine mit Wasserstoffsperoxyd.

Von

Ferdinand Breinl und Oskar Baudisch.

Aus dem chem.-techn. Institut der k. k. höheren Staatsgewerbeschule in Reichenberg.
(Der Redaktion zugegangen am 18. Mai 1907.)

Albumine und Albuminoide sind schon vielfach der Oxydation unterworfen worden. Guckelberger und Keller¹⁾ studierten die flüchtigen Zersetzungsprodukte, welche bei der Einwirkung von Manganhyperoxyd bezw. auch Chromsäure in Gegenwart von Schwefelsäure entstehen, und fanden hierbei Kohlensäure, flüchtige Fettsäuren, Benzoesäure, Aldehyde und Nitrile. Die späteren Forscher, wie Oskar Loew,²⁾ Lossen,³⁾ Zickgraf,⁴⁾ J. Seemann,⁵⁾ v. Fürth,⁶⁾ Kutscher u. Schenk,⁷⁾ befassen sich hauptsächlich mit dem Studium der nicht flüchtigen Oxydationsprodukte der Eiweißstoffe. Sie verwendeten als Oxydationsmittel in der Regel Kaliumpermanganat in saurer und alkalischer Lösung und erhielten dabei Oxyprotein, Oxyprotosulfosäure, Benzoesäure, Benzaldehyd, Ameisensäure, Essigsäure, (Propionsäure?), Buttersäure (Valeriansäure?), Oxalsäure, Bernsteinsäure und Oxaluramid.

F. N. Schulz⁸⁾ oxydierte Eialbumin mit 3%igem H_2O_2 und erhielt dabei Oxyprotein.

¹⁾ A., Bd. LXIV, S. 46, 86, und Bd. LXXII, S. 31.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem., Bd. XXXI, S. 129.

³⁾ A., Bd. CCI, S. 369.

⁴⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XLI, S. 259.

⁵⁾ C., 1905, S. 1657; Diese Zeitschrift, Bd. XLIV, S. 229, 1905.

⁶⁾ Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol., Bd. VI, S. 296—328.

⁷⁾ B. B., Bd. XXXVII, S. 2928.

B. B., Bd. XXXVIII, S. 455.

⁸⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXIX, S. 86.

F. Blumenthal und C. Neuberg¹⁾ behandelten Gelatine bei Brutttemperatur mit 3%igem H_2O_2 in Gegenwart von Ferrosulfat als Sauerstoffüberträger und erhielten von flüchtigen Oxydationsprodukten Aceton und einen noch nicht untersuchten Aldehyd.

C. Harries²⁾ oxydierte Casein in schwach alkalischer Lösung mit Ozon und wies nach, daß dabei salpetrige Säure, Salpetersäure und ein phosphorhaltiges Oxydationsprodukt entsteht, welches mit Phenylhydrazin kondensiert.

Gelegentlich einiger Versuche über die Bleicherei tierischer Fasern fanden wir, daß das 30%ige Wasserstoffsperoxyd (Merck) auf tierische Haare sehr energisch reagiert. Schafwolle wird von diesem Reagens schon bei 40—50° C. merklich verändert, was sich schon an der deutlich sauren Reaktion der vorher absolut neutralen Flüssigkeit erkennen läßt. Bei längerem Erhitzen mit solchem H_2O_2 nimmt die zunächst stark gebleichte Wolle eine braune Farbe an, schließlich tritt vollkommene Lösung ein. Dabei entwickelt sich ein stechender, zu Tränen reizender Geruch, der anscheinend von einem Aldehyd herrührt. Menschliche Haare werden in gleicher Weise durch das 30%ige H_2O_2 verändert, nur geht die Reaktion etwas langsamer vonstatten.

Diese Reaktion erschien uns des näheren Studiums wert, weshalb wir nach mehreren weiteren Vorversuchen eine größere Partie Menschenhaare mit dem genannten Oxydationsmittel erhitzen und dabei bedacht waren, auch alle flüchtigen Oxydationsprodukte festzuhalten.

Wir verwendeten zu diesem Versuche 100 g Menschenhaare, welche partienweise im Soxhletschen Apparat durch je 6 Stunden ausgeäthert wurden, um sie vollständig zu entfetten, und endlich zur weiteren Reinigung wiederholt mit destilliertem Wasser gewaschen und dann an der Luft getrocknet wurden. Die Oxydation wurde in einem Rundkolben

¹⁾ Hofmeisters Beitr., Bd. II, S. 238.

Deutsche mediz. Wochenschrift, 1901, S. 6.

²⁾ B. B., Bd. XXXVIII, S. 2990.

durchgeführt, auf welchem ein kräftig wirkender Rückflußkühler aufgesetzt wurde. Die aus diesem entweichenden Gase wurden zunächst durch eine mit ca. 10 ccm destilliertem Wasser gefüllte Sicherheitsflasche, dann durch drei mit Eis gekühlte Waschflaschen geleitet, die der Reihe nach mit destilliertem Wasser, mit verdünnter Salzsäure und mit Barytwasser gefüllt waren.

Zusammen wurden 100 g gereinigte Haare in Partien zu je 20 g mit zusammen 400 g 30%igem H_2O_2 , welches ebenfalls in Partien zu je 80 g zugesetzt wurde. Ein Zusatz neuer Mengen der beiden Agenzien geschah immer nach 1—1 $\frac{1}{2}$ Stunden, wenn die Gasentwicklung nachzulassen begann. Die Haare wurden zuerst gebleicht und erst bei 40—50° C. begann die Gasentwicklung, die sich dann allmählich steigerte, bis die Flüssigkeit zum Sieden kam. Das Barytwasser trübte sich sehr rasch und bald entstand darin eine große Menge eines weißen Niederschlages.

Nach mehrstündigem Kochen hatte sich der größte Teil der Haare zu einer gelben, gallertartigen Flüssigkeit gelöst, die nun mit Wasser verdünnt werden mußte, um ein Anbrennen zu vermeiden.

Von dieser Flüssigkeit wurden Partien von etwa 20 g mit 100 g Wasser versetzt und weiters solange gekocht, bis keine Gasentwicklung mehr stattfand.

Die rückständigen Lösungen wurden vereinigt. Sie enthielten noch eine beträchtliche Menge einer flockigen Festsubstanz, an welcher unter dem Mikroskop keinerlei Struktur mehr zu erkennen war. Sie wurde von der Lösung durch Filtration getrennt, gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen.

Das Gewicht dieses Rückstandes, der ein hornartiges Aussehen hatte, auf alkalische Bleilösung nicht mehr reagierte, wohl aber noch deutlich Hepareaktion gab, betrug 18 g. Das klare, hellgelbe Filtrat F wurde aufbewahrt.

Die weitere Untersuchung erstreckt sich zunächst auf die in den Waschflaschen aufgefangenen flüchtigen Produkte und dann auf die in dem Filtrat F gelösten Oxydationsprodukte.

I. Untersuchung der bei gewöhnlicher Temperatur flüchtigen Oxydationsprodukte.

Die Inhalte der mit Wasser gefüllten Sicherheits- und der ersten Waschflasche waren vollständig klar und farblos, reagierten neutral und besaßen einen starken, stechenden Aldehydgeruch. Blausäure konnte nicht nachgewiesen werden. Die Lösung reduzierte Fehlingsche und ammoniakalische Silberlösung, gab mit Phenylhydrazin eine gelbe Ausscheidung und zeigte auch sonst allgemeine Reaktionen auf Aldehyde.

Auffallenderweise konnte Aceton, das von Neuberg und Blumenthal (l. c.) aus Leim durch Einwirkung von H_2O_2 in Gegenwart von Eisensulfat in reichlicher Menge erhalten wurde, nicht nachgewiesen werden. Auch war kein Benzaldehyd vorhanden. Ferner versagte die typische Reaktion auf Formaldehyd mit alkalischer Resorcinlösung (nach Lebbin).

Dagegen gab die Flüssigkeit alle Farbenreaktionen auf Acetaldehyd, welcher ohne Zweifel in größter Menge zugegen war, wie sich durch Abscheidung des p-Nitrophenylhydrazons deutlich erkennen ließ.

Die aldehydhaltige Flüssigkeit gab mit alkoholischer Lösung von p-Nitrophenylhydrazin eine beträchtliche Menge eines gelben Niederschlages, der ein Gemenge verschiedener Hydrazone mit unverändertem p-Nitrophenylhydrazin darstellte. Er wurde abgesaugt, getrocknet, hatte ein konstantes Gewicht von 6,2 g und zeigte einen Schmelzpunkt von 110° (unscharf). Behufs Entfernung des unveränderten p-Nitrophenylhydrazins wurde er zunächst mit kaltem Benzol behandelt. Dabei stieg der Schmelzpunkt auf 115° . Hierauf wurde der gelbe Körper zweimal mit Pyridin unter Zusatz von Tierkohle gekocht und aus dieser Lösung mit Petroläther gefällt. — Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus heißem Ligroin wurden schöne goldgelbe Nadeln erhalten (1,3 g), die scharf bei 128° schmolzen und neben dem Typ als Acetaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon erkannt wurden. ¹⁾

¹⁾ B. B., Bd. XXXII, S. 1813.

Die verschiedenen Mutterlaugen enthielten wahrscheinlich noch andere Aldehyd-p-Nitrophenylhydrazone, doch konnte eine Trennung derselben, wegen der geringen Menge des zur Verfügung gestandenen Materials, nicht ausgeführt werden.

Die vorgeschlagene Salzsäure enthielt außer wenig Aldehyd keine weiteren flüchtigen Oxydationsprodukte des Keratins.

In dem vorgeschlagenen Barytwasser hatte sich, wie schon erwähnt, BaCO_3 in großen Mengen ausgeschieden.

Von den flüchtigen Oxydationsprodukten waren also mit Bestimmtheit Kohlensäure und Acetaldehyd nachzuweisen.

II. Untersuchung des Filtrates F.

Diese schwach gelblich gefärbte, stark sauer reagierende Flüssigkeit wurde zunächst so lange mit Wasserdampf destilliert, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte, sodann wurde der Destillationsrückstand erschöpfend ausgeäthert und nun sowohl das Destillat, wie der Ätherauszug und die ausgeätherte, noch immer sauer reagierende Lösung weiter untersucht.

A. Das Destillat.

Die ersten Anteile desselben zeigten noch starken Aldehydgeruch, der aber keineswegs an Benzaldehyd erinnerte. Es reagierte, wie schon erwähnt, sauer und war ganz schwach gelblichweiß getrübt. Beim Umschütteln mit Äther verschwand diese Trübung. Der Ätherauszug hinterließ nach dem Verdunsten sehr wenig gelblichen Sirup, aus dem sich einige gelbliche Krystalle ausschieden. Diese wurden durch Absaugen vom Sirup getrennt und mit wenig Äther gewaschen. Sie lösen sich leicht und vollständig in Schwefelkohlenstoff. Aus dieser Lösung schießen beim Verdunsten gelbe, rhombische Krystalle an, die bei 120° schmolzen und auf dem Platinblech mit blauer Flamme unter Entwicklung von Schwefeldioxyd verbrennen. Sie waren also reiner Schwefel.¹⁾

¹⁾ Es sei hier darauf hingewiesen, daß K. A. H. Mörner, Diese Zeitschrift, Bd. XXXIV, S. 207, bei seinen Untersuchungen über die Kenntnis der Bindung des Schwefels in Proteinstoffen gefunden, daß beim anhaltenden Kochen tierischer Fasern mit Salzsäure Schwefel als solcher sich ausscheidet.

Das ausgeätherte Destillat wurde mit Natronlauge genau neutralisiert und dann stark eingeengt. Aus dieser Lösung krystallisierten prächtige, lange, farblose Nadeln, die sich als essigsaures Natron erwiesen. Ihre wässrige Lösung gab mit Silbernitrat einen aus weißen, glänzenden Krystallnadeln bestehenden Niederschlag, wurde durch Eisenchlorid dunkelrot gefärbt und schied beim darauf folgenden Erwärmen einen braunen gelatinösen Niederschlag aus. Beim Erwärmen der Krystalle mit Äthylalkohol und Schwefelsäure entstand Äthyl-essigester. In dem Destillat konnten somit mit Sicherheit Schwefel und Essigsäure nachgewiesen werden.

B. Der Ätherauszug des ausgedämpften Filtrates F.

Der erste Ätherauszug hinterließ nach dem Verdunsten ebenfalls eine geringe Menge eines gelblichen Sirups, aus dem sich gelbliche Kryställchen und zwar rhombisch-oktaedrische wie nadelförmige ausschieden. Dieselben wurden nach dem Absaugen des Sirups mit viel Aceton auf dem Wasserbad erwärmt, wobei die Krystallnadeln sich vollständig lösten. Die rückständigen, gelben rhombischen Oktaeder schmolzen bei 120° und zeigten auch sonst alle Eigenschaften des Schwefels.

Die feinen Krystallnadeln, die sich aus der Acetonlösung beim Erkalten ausschieden, zeigten einen Schmelzpunkt von 178 — 180° . Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser wurden schneeweiße, glänzende Krystalle erhalten, welche scharf bei 180° schmolzen und sich bei stärkerem Erhitzen unter Bildung von sehr zum Husten reizenden Dämpfen verflüchtigten. Die wässrige Lösung reagierte sauer und zeigte alle Reaktionen der Bernsteinsäure.

Die weiteren Ätherauszüge hinterließen beim Verdunsten nur mehr reine Krystalle dieser Säure.

C. Das ausgedämpfte und ausgeätherte Filtrat Fa.

Diese noch immer stark saure Lösung zeigte nur ganz schwache Biuretreaktion, reduzierte Fehlingsche Lösung nicht, reagierte auch nicht auf Phenylhydrazin. Nachdem wir uns überzeugt hatten, daß die ausgedämpfte und ausgeätherte Oxy-

dationsflüssigkeit keine Spur von H_2O_2 mehr enthielt, prüften wir dieselbe auf Salpetersäure. Die Anwesenheit derselben konnte zwar mit Diphenylamin, Brucin und Ferrosulfat deutlich nachgewiesen werden, doch waren zweifellos nur sehr geringe Mengen davon vorhanden. Dagegen ließ sich Schwefelsäure in reichlichen Mengen nachweisen. Die mit Salzsäure versetzte, auch beim anhaltenden Kochen klar bleibende Lösung gab mit Baryumchlorid einen reichlichen Niederschlag, der sich als BaSO_4 erwies. Der Trockenrückstand des Filtrates von diesem Niederschlag zeigte freilich noch deutliche Hepareaktion, ein Beweis, daß der in der Lösung vorhandene Schwefel nicht vollständig zu Schwefelsäure oxydiert war.

Nach dem ersten Ausäthern des Filtrates F (s. S. 163) schied sich aus demselben über Nacht eine kleine Menge eines krystallisierten Niederschlages aus, der aus prächtigen Quadratoctaedern bestand und sich bei näherer Untersuchung als oxalsaurer Kalk ($\text{CaC}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$) erwies. Wir prüften daher auch die vollständig ausgeätherte Lösung nochmals auf Oxalsäure, indem wir einen Teil derselben mit Ammoniak neutralisierten und in der Kochhitze mit Chlorcalcium versetzten. Dabei entstand ein bedeutender Niederschlag, der so lange gewaschen wurde, bis das Filtrat keine Schwefelsäurereaktion mehr zeigte. Derselbe wurde zur weiteren Reinigung in Salzsäure gelöst und aus heißer Lösung mit Ammoniak gefällt, neuerdings filtriert und gewaschen. Es wurde hierauf behufs Entwässerung bei $205\text{--}210^\circ$ getrocknet und eine gewogene Menge darauf geglüht, wobei keine Bräunung wahrgenommen wurde.

0,3102 g hinterließen 0,1810 g Glührückstand (CaO).

Es ist also kein Zweifel, daß das Filtrat F auch beträchtliche Mengen von Oxalsäure enthielt.

Ein weiterer Teil des Filtrates Fa wurde mit Natronlauge erwärmt, dabei entwickelte sich, ebenso wie beim Erwärmen mit Magnesia, reichlich Ammoniak.

Der Rest des Filtrates Fa wurde endlich auf Aminosäuren untersucht. Zu ihrer Abscheidung wurde die von C. Neuberg und Manasse¹⁾ angegebene Methode benutzt.

¹⁾ B. B., Bd. XXXVIII, S. 2359.

Die schwach alkalisierte Lösung wurde mit α -Naphtyliso-cyanat geschüttelt, der entstandene Niederschlag filtriert und das Filtrat angesäuert. Hierbei trat allerdings eine Ausscheidung von Naphtylhydantoinsäuren ein; dieselbe war aber so gering, daß eine weitere Untersuchung nicht lohnend schien.

Zusammenfassung.

Durch die Einwirkung von 30%igem Wasserstoffsuperoxyd auf menschliche Haare in der Kochhitze konnten somit unter den von uns eingehaltenen Bedingungen von Reaktionsprodukten mit Sicherheit nachgewiesen werden: Schwefel, Schwefelsäure, Kohlensäure, Essigsäure, Acetaldehyd, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Salpetersäure, Ammoniak, Aminosäuren.

Die Frage, ob der oxydierenden Wirkung des H_2O_2 auf das Keratin zunächst eine hydrolytische Aufspaltung desselben vorausgeht, ist wohl nicht leicht zu entscheiden. Der Umstand, daß flüchtige Oxydationsprodukte schon bei 40—50° auftraten, also bei einer Temperatur, bei welcher die Bildung wasserlöslicher hydrolytischer Spaltungsprodukte wahrscheinlich noch nicht stattfindet, läßt wohl die Annahme zu, daß die Oxydation sich anfangs direkt auf einzelne Gruppen des unveränderten Keratins erstreckt. Dagegen ist es zweifellos, daß bei fortgesetztem Kochen der wässrigen Lösung auch Hydrolyse stattfand und das H_2O_2 auch auf die hierdurch gebildeten Zeretzungsprodukte des Keratins einwirkte.

Auffallend ist, daß bei dieser Oxydation des Keratins von einfach zusammengesetzten organischen Verbindungen nur solche der aliphatischen Reihe gefunden wurden, während Benzaldehyd und Benzoesäure, die bei der Einwirkung von Permanganat stets aufgefunden wurden, hier nicht nachzuweisen waren. Diese Tatsache beweist, daß die aromatischen Komplexe im Keratin in einer Form gebunden sind, in der sie der Spaltung durch H_2O_2 zu den einfachsten aromatischen Aldehyden und Säuren widerstehen. Diese Anschauung wurde auch durch die Verschiedenheit des Verhaltens des Tyrosins einerseits und der aliphatischen Aminosäuren andererseits zu 30%igem H_2O_2 bestätigt, wie noch des weiteren ausgeführt werden wird.

Bei einem Versuch, durch den festgestellt werden sollte, wie viel Kohlenstoff und Schwefel durch den oxydierenden Einfluß des Wasserstoffsperoxyds auf Menschenhaare im Maximum in CO_2 und SO_3 verwandelt wird, wurde die Beobachtung gemacht, daß selbst bei tagelanger Einwirkung von überschüssigem H_2O_2 die Kohlensäureentwicklung nicht zu Ende geführt werden konnte, wie wohl die Haare schon in verhältnismäßig kurzer Zeit auf einen kleinen Rest dauernd unlöslich gebliebener Festsubstanz in wasserlösliche und flüchtige Oxydationsprodukte verwandelt waren. Aus dieser Erscheinung war zu schließen, daß wenigstens ein Teil der in Lösung vorhandenen organischen Säuren durch das H_2O_2 fortgesetzt langsam zu CO_2 oxydiert wird.

In der Tat ließ sich nachweisen, daß sowohl Essigsäure wie Oxal- und Bernsteinsäure beim Kochen mit 30%igem H_2O_2 Kohlensäure lieferten, und zwar wurde die Oxalsäure am raschesten, die Bernsteinsäure am trögsten oxydiert.

Die auffallend geringe Menge von Aminosäuren, welche bei der Behandlung der Haare mit H_2O_2 erhalten wurde, machte es weiters sehr wahrscheinlich, daß auch diese Säuren durch H_2O_2 eine oxydierende Spaltung erfahren. So ließ sich denn auch nachweisen, daß Glykokoll, Alanin, Leucin, Asparaginsäure und Cystin durch kochendes 30%iges Wasserstoffsperoxyd unter Bildung von Ammoniak in Kohlensäure, Aldehyde und teilweise auch organische Säuren gespalten werden. Tyrosin hingegen blieb auch bei anhaltendem Kochen mit H_2O_2 unverändert.

Notizen über die Oxydation einiger Aminosäuren durch 30%iges Wasserstoffsperoxyd.

H. D. Dakin¹⁾ hat in jüngster Zeit das Verhalten einiger Aminosäuren zu H_2O_2 studiert. Er verfuhr dabei in der Weise, daß er diese Säuren zunächst mit Na_2CO_3 genau neutralisierte, diese Lösung mit H_2O_2 und einigen Milligrammen Eisensulfat als Katalysator versetzte und längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überließ. Es trat bald unter Erwärmen

¹⁾ Journ. of Biolog. chem., Bd. I, S. 171; C., 1906, Bd. I, S. 822.

Reaktion ein und es bildeten sich hierbei außer Kohlensäure und NH_3 aus dem Glykokoll: Ameisensäure, Glyoxylsäure und wenig Formaldehyd; aus dem Alanin: Essigsäure und Acetaldehyd und aus dem Leucin: Isovaleriansäure und Isovaleraldehyd.

Aus dem in der vorstehenden Abhandlung angeführten Grunde untersuchten wir das Verhalten einiger Amidosäuren, welche bei der hydrolytischen Spaltung von Eiweißkörpern gefunden wurden, zu 30%igem H_2O_2 , ohne vorher zu neutralisieren und ohne Mitwirkung von Eisensulfat oder eines anderen Katalysators; hierbei wurde gefunden, daß Glykokoll, Alanin, Leucin und Asparaginsäure sowie Cystin mit H_2O_2 insbesondere in der Kochhitze sehr kräftig reagieren.

Glykokoll liefert dabei von flüchtigen Oxydationsprodukten Kohlensäure und Formaldehyd, das mit der Lebbinschen Reaktion sehr deutlich nachzuweisen war. Die rückständige Lösung reagierte stark sauer und entwickelte beim Erwärmen mit MgO reichlich Ammoniak.

Alanin. Beim Erwärmen desselben mit 30%igem Wasserstoffsperoxyd tritt sehr bald heftige Reaktion unter starkem Aufbrausen ein. Es entstanden dabei Kohlensäure, Ammoniak und Acetaldehyd.

Auch Leucin reagierte rasch unter Entwicklung von Kohlensäure, Ammoniak und einem Aldehyd (wahrscheinlich i-Butyraldehyd), auf dessen Identifizierung mangels der nötigen Typen verzichtet werden mußte. (Wir machen hier darauf aufmerksam, daß Dakin Isovaleraldehyd enthielt, Liebig allerdings mit Kaliumpermanganat Butyraldehyd. Es wäre wohl zweckmäßig, jede Bezeichnung zu vermeiden.)

Asparaginsäure liefert beim Kochen mit H_2O_2 außer Kohlensäure und Ammoniak Acetaldehyd. Dieser wurde in Wasser geleitet. Die wässrige Lösung mit alkoholischem p-Nitrophenylhydrazin gefällt; das so entstandene, durch mehrfaches Umkrystallisieren gereinigte Hydrazon schmolz scharf bei 128° .¹⁾

Tyrosin wird, wie bereits angeführt wurde, durch kochen-

¹⁾ B. B., Bd. XXXII, S. 1813.

des 30%iges H_2O_2 nicht verändert. Erst auf Zusatz von etwas Eisensulfat trat reichliche CO_2 -Entwicklung ein.

Cystin, das bei der Hydrolyse des Keratins in ziemlich reichlicher Menge gebildet wird, liefert beim Kochen mit H_2O_2 Kohlensäure und einen Aldehyd (wahrscheinlich Acetaldehyd), die saure Lösung enthält viel Ammoniak und Schwefelsäure.

Als wir 0,074 g Cystin so lange mit H_2O_2 kochten, bis die Kohlensäureentwicklung aufhörte, und die mit Salzsäure angesäuerte klare Lösung heiß mit BaCl_2 fällten, erhielten wir 0,1411 g $\text{BaSO}_4 = 25,90\%$ S. Reines Cystin enthält $= 26,60\%$ S.

Daraus ist zu entnehmen, daß durch H_2O_2 der Gesamtschwefel des Cystins zu SO_3 oxydiert werden kann. Ebenso kann man auch den Schwefel des Keratins durch Oxydation desselben zu SO_3 mit 30%igem Wasserstoffsperoxyd quantitativ bestimmen.

Es wurden 1 g lufttrockene Menschenhaare mit 200 ccm 30%igem H_2O_2 18 Stunden gekocht und zwar wurde das H_2O_2 in Portionen von 10 zu 10 g hinzugefügt und nach jeder Eintragung so lange gekocht, bis keine Gasentwicklung mehr stattfand.

Trotz der relativ großen Menge des H_2O_2 und der langen Kochdauer war immer noch reichliche Kohlensäureentwicklung nachweisbar.

Die Haare waren fast vollständig in Lösung gegangen, die klare, wasserhelle Flüssigkeit wurde von dem anorganischen Rückstand (0,045%) durch Filtration befreit, auf 500 ccm aufgefüllt und in je 100 ccm der Schwefel als BaSO_4 bestimmt.

Es wurden 5,91 und 6,3% Schwefel gefunden.

Die Gesamtschwefelbestimmung der nämlichen Haare (mittels Soda und Na_2O_2) ergab 5,88%.

Durch das anhaltende Kochen der menschlichen Haare mit 30%igem H_2O_2 war somit der gesamte Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert worden.

Sommer 1906.

