

Zur Frage des sulfidartig gebundenen Schwefels in der Wolle.

Von

Korpsstabsapotheker Dr. H. Strunk
und Einj.-freiw. Militär-apotheker Dr. H. Prieß.

(Aus dem Medizinischen Untersuchungsamt bei der Kaiser Wilhelms-Akademie in Berlin.)

(Der Redaktion zugegangen am 17. Oktober 1911.)

Durch die Untersuchungen von K. A. H. Mörner¹⁾ über die Bindung des Schwefels in den Proteinstoffen ist der Nachweis erbracht worden, daß in dem Keratin der Haare sämtlicher Schwefel in der Form von Cystin enthalten ist. Auf Grund dieses Ergebnisses mußte die ältere Annahme, daß in den Eiweißkörpern zwei verschieden gebundene Schwefelatome enthalten seien, das eine in Form des Schwefelwasserstoffs, das andere in nicht abspaltbarer, vielleicht höher oxydierter Form,²⁾ aufgegeben werden.

Neuerdings hat nun N. P. Raikow³⁾ in seinen Arbeiten «Über den Zustand des Schwefels in den Eiweißkörpern» und «Über die Existenz von an Sauerstoff gebundenem Schwefel in der Wolle» nachzuweisen versucht, daß beim Behandeln einer von ihm untersuchten Wolle mit sirupöser Phosphorsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur Schwefeldioxyd frei wird. Den Ausführungen Raikows ist schon E. Grandmougin⁴⁾ entgegengetreten, der bei seinen Nachprüfungen niemals die Abspaltung von schwefliger Säure beim Behandeln von Wolle mit sirupöser Phosphorsäure feststellen konnte. Andererseits sind die Angaben Raikows von O. Baudisch⁵⁾ in seiner Arbeit

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 28, S. 595 (1895), u. Bd. 34, S. 207 (1901). «Cystin, ein Spaltungsprodukt der Hornsubstanzen» und «Zur Kenntnis der Bindung des Schwefels in den Proteinstoffen».

²⁾ O. Cohnheim, Chemie der Eiweißkörper, III. Aufl., S. 81.

³⁾ Chem. Ztg., 1905, S. 900, u. 1907, S. 539.

⁴⁾ Chem. Ztg., 1907, S. 174.

⁵⁾ Chem. Ztg., 1908, S. 620.

«Zur Kenntnis des Schwefels im Keratinmolekül» nachgeprüft und in vollem Umfange bestätigt worden.

Die Beobachtungen Raikows sind in die Lehrbücher von Hammarsten¹⁾ und Röttger²⁾ übernommen worden, und es wird auch an diesen Stellen die Ansicht vertreten, ein Teil des Schwefels stünde im Keratin wahrscheinlich in direkter, sulfitartiger Bindung zum Sauerstoff.

Als wir vor einiger Zeit ein Verfahren auszuarbeiten hatten, um in Wolle (Militärtuchen) geringe Mengen schwefeliger Säure nachzuweisen, waren wir gezwungen, uns mit den Beobachtungen Raikows zu beschäftigen. Wir hatten nämlich gefunden, daß die in den Tuchen nachgewiesene schweflige Säure in einem bestimmten Falle die Ursache für die Entstehung von Schwefelwasserstoff gewesen war, wodurch die Metallknöpfe der noch ungebrauchten Bekleidungsstücke während des Lagerns auf den Vorratskammern der Truppenteile angegriffen worden waren und einen dichten Überzug von Kupfersulfid und dessen Oxydationsstufen erhalten hatten. Der Schwefelwasserstoff entstand hierbei durch Aufspaltung des Keratinmoleküls mit Schwefelsäure und diese wieder durch die Oxydation der vorhandenen schwefligen Säure.

Daß in diesem Falle die schweflige Säure sicher nicht als normaler Bestandteil der Wolle angesprochen werden konnte, stand außer Zweifel, da die Beobachtung über die Veränderung der Knöpfe an anderen Bekleidungsstücken vorher nicht gemacht worden war. Wir bestimmten die schweflige Säure, indem wir 400 qcm Tuch mit 200 ccm 1%iger Phosphorsäure bei kleiner Flamme der Destillation im Kohlensäurestrom unterwarfen und die übergehende schweflige Säure in Jodlösung leiteten. Bei gleicher Versuchsanordnung konnten wir in einem anderen Tuch derselben Art, ebenso wie in zwei verschiedenen Proben ungefärbter Naturwolle keine Spur von schwefliger Säure nachweisen.

Immerhin war es aber doch notwendig, die Frage sicher zu stellen, ob in der Wolle sulfitartig gebundener Schwefel

¹⁾ Lehrbuch der physiologischen Chemie, 6. Aufl., 1907.

²⁾ Lehrbuch der Nahrungsmittelchemie, 4. Aufl., 1810.

überhaupt enthalten ist, der mit Phosphorsäure unter Umständen in dieser Bindung abgespalten werden kann. Wir glaubten die erforderlichen Untersuchungen auch besonders deshalb von neuem aufnehmen zu müssen, weil sowohl Raikow wie auch Baudisch, nach ihren Angaben die schweflige Säure nur durch den Geruch nachgewiesen haben.

Die von uns untersuchte Wolle entnahmen wir einmal dem Vliese eines frisch geschlachteten Schafes, ein andermal einer Berliner Wollhandlung, die uns die Ware als inländische Schweißwolle bezeichnete. In beiden Fällen war die Wolle reichlich schmutzig. Sie wurde zur Entfernung der Kotmassen mit Wasser längere Zeit gewaschen und nachher mit Benzin vom Fett befreit. In diesem Zustande wurden die beiden Proben zu der von Raikow beschriebenen Untersuchung auf abspaltbares Schwefeldioxyd verwandt.

Es hat sich nun in der Tat ergeben, daß aus beiden Wollproben durch sirupöse Phosphorsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas schweflige Säure freigemacht wurde. Nur war die Menge so gering, daß wir das Zehnfache der von Raikow angegebenen Wollmengen benutzen mußten, um einen sicheren Nachweis des Schwefeldioxyds erbringen zu können. Für die Ermittlung der Menge der freiwerdenden schwefligen Säure wurde ein Versuch mit der Schweißwolle in folgender Weise angestellt. 300 g gewaschene und entfettete Wolle wurden in einer Flasche von 5 l Inhalt mit 3 kg Phosphorsäure von ca. 84% übergossen. Mittels Kohlensäure wurde durch einen doppelt durchbohrten Stopfen die Luft aus der Flasche vollständig verdrängt. Das Zuleitungsrohr wurde dabei bis auf den Boden geführt. Die gut verschlossene Flasche wurde genau nach den Angaben Raikows 4 Wochen beiseite gestellt. In dieser Zeit hatte sich die Wolle fast vollständig zu einem dicken, schwarz-braunen Brei aufgelöst. Mittels Kohlensäure wurde das darüber stehende Gas, an dem ein Überdruck nicht zu erkennen war, langsam durch eine stark gekühlte, mit wenig Salzsäure versetzte Lösung von Baryumchlorid und nachfolgend durch eine Jodlösung von bekanntem Gehalt geleitet.

Nach Zusatz von Bromwasser im Überschuß entstand eine

Fällung von Baryumsulfat. Gefunden wurden $0,0186 \text{ BaSO}_4 = 0,0051 \text{ SO}_2$. Der Gehalt der Jodlösung war unverändert geblieben.

Da nach den Raikowschen Angaben beim längeren Stehen von neuem der Geruch nach Schwefeldioxyd auftreten sollte, so wurde nach weiteren 6 Wochen wiederum der Versuch gemacht, die entstandene Menge zu bestimmen. Mit Rücksicht darauf, daß die geringen Mengen Baryumsulfat, die bei dem ersten Versuch gefunden wurden, möglicherweise von einer flüchtigen Schwefelverbindung herrühren konnten, die beim Behandeln mit Bromwasser Schwefelsäure lieferte, wurde der Nachweis des Schwefeldioxyds diesmal mit Strontiumacetat ausgeführt. Die Versuchsanordnung war dieselbe. Es bildete sich beim Durchleiten des Gases durch 2 ccm einer 10%igen Strontiumacetatlösung alsbald der für SO_2 charakteristische Niederschlag. Mit $\frac{n}{10}$ -Jodlösung wurde das gesamte in der Vorlage befindliche SO_2 gemessen und zu 0,0013 g gefunden.

Demnach belief sich die Menge des aus 300 g Wolle mit sirupöser Phosphorsäure innerhalb 10 Wochen abspaltbaren Schwefeldioxyds insgesamt auf 0,0064 g.

Wenn nun auch die Raikowschen Angaben durch unseren Versuch bis zu einem gewissen Grade bestätigt worden sind, so glauben wir doch nicht, daß aus den geringfügigen Mengen schwefliger Säure geschlossen werden darf, in der Wolle sei normalerweise ein Teil des Schwefels in sulfitartiger Bindung vorhanden. Der gesamte Schwefelgehalt dieser Wollprobe betrug 3,63%. Der sulfitartig gebundene Teil entsprach demnach nur $\frac{1}{1134}$ des überhaupt vorhandenen. Bei diesem Zahlenverhältnis ist man eher geneigt, der Annahme Grandmouguins zuzustimmen, daß dieser sulfitartig gebundene Schwefel auf irgend eine Weise von der Wolle nachträglich aufgenommen worden sein dürfte. Es braucht aber wohl nicht besonders betont zu werden, daß während der Versuche jede Berührung der Wolle mit schwefliger Säure peinlichst vermieden wurde.

Wir haben nun eine andere Ursache für das Vorhandensein so geringer Mengen schwefliger Säure gefunden, und es ist uns auch gelungen, auf experimentellem Wege eine befriedigende Erklärung für die Entstehung zu geben.

Von den Schwefelverbindungen, die dem Wollkleid des Schafes unter gewöhnlichen Verhältnissen zugänglich sind, schien uns der Schwefelwasserstoff für die Entstehung von sulfitartigen Schwefelbindungen zunächst in Frage zu kommen. Die Wolle hat, solange sie vom Schafe getragen wird, oft Gelegenheit, mit diesem Gase in Berührung zu kommen, sei es in den Ställen, in denen der Dünger meistens lange Zeit liegen bleibt, oder auch überall dort, wo der an dem Wollstoff klebende Kot langsamer Zersetzung unterliegt. Wir entschlossen uns deshalb, zu untersuchen, ob das Vorkommen von sulfitartig gebundenem Schwefel auf eine vorhergegangene Einwirkung von Schwefelwasserstoff zurückgeführt werden kann.

Die Schafwolle hat die Eigenschaft, beträchtliche Mengen Schwefelwasserstoff aufnehmen zu können. Bringt man gut entfettete und trockene Wolle in ein Gefäß, aus dem man alle Luft durch Schwefelwasserstoff verdrängt hat, so nimmt die Wolle innerhalb weniger Tage eine eigelbähnliche Färbung an. Es liegt dann offenbar eine Verbindung von Keratin mit Schwefelwasserstoff vor, die hinsichtlich der Farbe den Polysulfiden gleicht. Zwar haben G. v. Georgievics und Pollak¹⁾ selbst für starke Säuren, wie Salzsäure und Schwefelsäure, angenommen, daß sie bei der Einwirkung auf Wolle eine einfache Salzbildung nicht verursachen, und daß ihre Aufnahme als ein Adsorptionsvorgang aufzufassen sei. Aber man wird bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Wolle andere Verhältnisse annehmen müssen, weil die erwähnte eigelbfarbene Verbindung durchaus keinen Geruch nach Schwefelwasserstoff zeigt. Bringt man die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Wolle in ein durch Chlorcalcium trocken gehaltenes Gefäß, in dem sich auch etwas Bleioxyd befindet, so wird jede Spur etwa noch lose anhaftenden Schwefelwasserstoffs durch das Bleioxyd gebunden. Der Schwefelgehalt bleibt alsdann konstant, so lange man den Sauerstoff der Luft durch ein indifferentes Gas, z. B. Wasserstoff, fern hält. Sobald Sauerstoff zu der Wolle Zutritt hat, beginnt die Oxydation des Schwefelwasserstoffs.

¹⁾ Sitzung d. Akad. d. Wissensch. in Wien, nach Chem. Ztg., 1911. S. 768.

Besonders schnell geht der Schwefelgehalt der mit Schwefelwasserstoff behandelten Wolle zurück, wenn neben dem Sauerstoff auch noch Wasser damit in Berührung kommt. Infolge der großen Wasseranziehungskraft der Wolle genügt schon die Luftfeuchtigkeit um eine hydrolytische Dissoziation und damit einen Verlust an gasförmigem Schwefelwasserstoff zu verursachen, der sich durch den Geruch deutlich zu erkennen gibt. Solche Wolle verliert dann sehr schnell ihre gelbe Farbe und enthält nach einiger Zeit auch schweflige Säure und Schwefelsäure, wie noch an späteren Versuchen gezeigt werden wird. Auch dieses ist ein Beweis für die Möglichkeit einer chemischen Bindung zwischen Schwefelwasserstoff und Wolle.

Um die Menge Schwefelwasserstoff zu ermitteln, die das Keratin der Wolle zu binden vermag, wurden zunächst Schwefelbestimmungen der beiden zu den Versuchen verwandten Wollproben ausgeführt, von denen die eine, wie schon erwähnt, eine Hautwolle, die andere eine aus dem Handel bezogene deutsche Schweißwolle war. Bekanntlich unterliegt der Schwefelgehalt der Wolle sehr großen Schwankungen. O. Dammar¹⁾ gibt 0,8—3,8% Schwefel an. Nach dem Verfahren von Asboth²⁾ fanden wir in der Hautwolle bei 4,12% Feuchtigkeit und 0,80% Asche 3,68% Schwefel; in der Schweißwolle, die mit Seife, Ammoniak und Pottasche nach dem Verfahren von Victor Jactit³⁾ gewaschen werden mußte, weil sie sehr viel Kot enthielt, bei 4,11% Feuchtigkeit und 1,65% Asche 3,50% Schwefel. Von dieser Wolle wurde auch eine Elementaranalyse nach Dennstedt vorgenommen, um in späteren Versuchsstadien bei der Beurteilung des vermehrten Schwefels von einem etwa veränderten Wassergehalt der mit Schwefelwasserstoff behandelten Wolle unabhängig zu sein. Es wurden, auf aschefreie Wolle berechnet, gefunden:

| | |
|------------|------------|
| C = 49,66% | N = 15,14% |
| H = 7,39% | S = 3,56% |

¹⁾ Chemische Technologie, 5. Bd., S. 16 (1898).

²⁾ Chem. Ztg., Bd. 19, S. 204 (1895).

³⁾ Die chemische Bearbeitung der Wolle (1877).

Märker und Schulz¹⁾ haben in einer Wolle deutscher Herkunft ziemlich dieselben Werte gefunden, nämlich $C = 49,25$; $H = 7,57$; $N = 15,86$; $S = 3,66$.

Die Wolle, deren Zusammensetzung genau ermittelt war, wurde 14 Tage lang mit Schwefelwasserstoff in einer Flasche eingeschlossen, aus der sämtliche Luft durch den Schwefelwasserstoff verdrängt worden war. Die nach Asboth mit dieser Wolle ausgeführte Schwefelbestimmung ergab $8,65\%$. Die Elementaranalyse ergab für aschefreie Wolle:

$$\begin{array}{ll} C = 47,09\%, & N = 14,73\%. \\ H = 6,91\%, & \end{array}$$

Um weitere Erfahrungen mit der Schwefelwasserstoffwolle zu sammeln, wurde sie an der Luft ausgebreitet. Durch die Einwirkung der Luftfeuchtigkeit wurde eine Dissoziation der Schwefelwasserstoffverbindung verursacht, die sich durch den Geruch zu erkennen gab. Der Schwefelgehalt ging rasch zurück und die gelbe Farbe verschwand vollständig. Als die Wolle nach 14 Tagen wieder zwei Tage lang über Chlorcalcium getrocknet wurde, betrug der Schwefelgehalt $5,67\%$ bei $6,1\%$ Feuchtigkeit. Nach 4 Wochen wurden bei dem gleichen Feuchtigkeitsgehalt $5,77$ und $5,59\%$ Schwefel gefunden. Mithin war der Schwefelgehalt, abgesehen von kleinen Abweichungen, die wahrscheinlich durch die verschiedene Beschaffenheit der einzelnen Wollhaare bedingt wurden, konstant geblieben. Von dem gebundenen Schwefelwasserstoff waren nur noch ganz geringe Mengen nachweisbar; der weitaus größte Teil war zu schwefliger Säure und Schwefelsäure oxydiert worden. Ein wässriger Auszug gab mit Baryumchlorid eine starke Schwefelsäurereaktion.

Als 20 g der so vorbereiteten Wolle nach den Angaben Raikows mit 300 g Phosphorsäure in einer Flasche unter Ausschluß von Luft zusammengebracht wurden, konnte nach 4 Wochen die entstandene gasförmige schweflige Säure durch Einleiten in Strontiumacetatlösung nachgewiesen werden.

Für die Bestimmung der von dieser Wolle gebundenen

¹⁾ Dammer, Chem. Technologie, 5. Bd., S. 16.

schwefligen Säure destillierten wir die Wolle, wie schon beschrieben, mit 1%iger Phosphorsäure im Kohlensäurestrom, wobei als Vorlage Jodlösung benutzt wurde. Die Schwefelsäure wurde als Baryumsulfat gewogen. Gefunden wurden 0,1272 g $\text{BaSO}_4 = 0,0354$ g SO_2 . Demnach enthielt die Wolle 0,187% schwefliger Säure.

Immerhin ist die gefundene Menge schwefliger Säure klein im Verhältnis zu der Vermehrung des Schwefelgehaltes, der durch die Behandlung mit Schwefelwasserstoff verursacht worden war. Da sie aber das 300fache der Menge beträgt, die nach der von Raikow angegebenen Behandlung aus Naturwolle gefunden wurde, genügt sie, um die Raikowsche Beobachtung zu erklären. Der Schwefelwasserstoff kann mithin die Ursache für das Vorkommen von sulfitartig gebundenem Schwefel in der Wolle sein, und es ist nicht nötig, daß überall dort, wo schweflige Säure in Wolle gefunden wird, eine Berührung mit dieser Säure vorhergegangen sein muß.

Aus unseren Beobachtungen geht hervor, daß der sulfitartig gebundene Schwefel als normaler Bestandteil der Wolle nicht anzusehen ist. Einen weiteren Beweis konnten wir noch dadurch erbringen, daß es möglich war, mit schwachen Oxydationsmitteln, wie sie zum Bleichen der Wolle benutzt werden, den sulfitartig gebundenen Schwefel vollständig und leicht zu beseitigen, ohne daß sich die Eigenschaften der Wolle und ihr Schwefelgehalt dadurch änderten. Die Schweißwolle, aus der mit sirupöser Phosphorsäure eine geringe Menge schwefliger Säure erhalten wurde, behandelten wir, so wie es in der Bleicherei üblich ist, mit einer schwachen Lösung von Kaliumpermanganat und mit Wasserstoffsperoxyd. Die nach Raikow angestellten Versuche ergaben nun keine schweflige Säure mehr, wie beim Durchleiten des über der Wolle stehenden Gases durch Strontiumacetatlösung erkannt wurde. Die Versuchsanordnung hätte es ermöglicht, eine Menge von 0,0003 g SO_2 noch als Strontiumsulfid und kleinere Mengen mit Jodsäure und Stärke zu erkennen.

Zusammenfassung.

Die Beobachtung Raikows über die Entstehung von schwefliger Säure aus Wolle, die mit größeren Mengen starker Phosphorsäure längere Zeit in Berührung gebracht wird, wurde insofern bestätigt, als es gelang, eine geringe Menge schwefliger Säure nachzuweisen. Jedoch kann aus diesem Befunde mit Rücksicht auf die Mengenverhältnisse — 300 g Wolle ergeben 0,0064 g SO_2 — nicht geschlossen werden, daß ein Teil des Schwefels im Keratinmolekül mit Sauerstoff in sulfitartiger Bindung steht. Es wurde gefunden, daß die Wolle in trockenem Zustande ein außerordentlich großes Bindungsvermögen für Schwefelwasserstoff hat, aus dem vielleicht sogar die großen Differenzen erklärt werden können, die bisher im Schwefelgehalt der Wolle beobachtet worden sind. Ferner wurde gefunden, daß der von der Wolle chemisch gebundene Schwefelwasserstoff sich leicht zu schwefliger Säure und Schwefelsäure oxydiert. Hierdurch ist schon die Möglichkeit für das Vorkommen geringer Mengen schwefliger Säure in der Wolle des lebenden Tieres gegeben.
