

b) Milzstoffe.

Ob es ein oder mehrere Milzhormone gibt, konnte trotz eifriger Forschung bisher noch nicht entschieden werden. Die wichtigsten Arbeiten sind von *Mark*⁸¹⁾ zusammengestellt und kritisch besprochen worden. Über die Rolle, die der Milz bei der Bartonellen-Anämie der Ratte zukommt, hat *Kikuth*⁸²⁾ ausführlich berichtet. Größere Untersuchungsreihen über charakteristische Wirkungen von Milzextrakten auf die weißen Blutkörperchen, das reticulo-endotheliale System, den Blutzucker und die Acidität des Magensaftes stammen von *Schliephake*⁸³⁾. Doch ist bei seinen Präparaten, ebensowenig wie bei den von *Bouisset*⁸⁴⁾ und anderen Autoren beschriebenen, den Blutzucker senkenden (mitunter auch erhöhenden!) Milzfraktionen erwiesen, ob sie spezifische Hormone enthalten.

c) Aus Nieren dargestellte Präparate.

Aus den Nieren wurden diuretisch wirksame (*Honorato*⁸⁵⁾, *Lindberg*⁸⁶⁾), blutdrucksenkende (*Stejskal*⁸⁷⁾) und blutdruckerhöhende (*Hessel* und *Hartwich*⁸⁸⁾) Fraktionen dargestellt. Schon aus der Tatsache, daß *Thauer*⁸⁹⁾, je nach der Art des Vorgehens, aus Nieren sowohl blutdrucksteigernde wie blutdrucksenkende Präparate ge-

⁸¹⁾ *Mark*, Ergeb. inn. Med. 43, 667 [1932].

⁸²⁾ *Kikuth*, Ergeb. Hygiene 13, 559 [1932].

⁸³⁾ *Schliephake*, Ztschr. ges. exp. Medizin 70, 52 [1930]; 77, 204; 78, 209 [1931]; Klin. Wochschr. 1932, 1863.

⁸⁴⁾ *Bouisset* c. s., Soc. Biol. 104, 159 [1930].

⁸⁵⁾ *Honorato*, ebenda 108, 113 [1931].

⁸⁶⁾ *Lindberg*, Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 159, 285 [1931].

⁸⁷⁾ *Stejskal*, Wien. med. Wchschr. 1929, 721.

⁸⁸⁾ *Hessel* u. *Hartwich*, Ztrbl. inn. Med. 1932, 626.

⁸⁹⁾ *Thauer*, ebenda 1933, 2.

winnen konnte, läßt sich entnehmen, daß es sich hier sehr wahrscheinlich nicht um spezifisch wirksame Hormone handelt.

d) Lymphdrüsen und Tonsillen.

*Chistoni*⁹⁰⁾, *Marfori*⁹¹⁾ sowie *Nitschke* und *Maier*⁹²⁾ haben aus Lymphdrüsen, *Voß* und *Griebel*⁹³⁾ sowie *Kostyál* und *Penkert*⁹⁴⁾ aus Tonsillen Extrakte mit spezifischen Wirkungen dargestellt, die dafür sprechen sollen, daß auch diese Organe innersekretorische Funktionen besitzen. Von den meisten Nachuntersuchern werden ihre Auffassungen jedoch abgelehnt.

Es gibt fast kein Organ, von dem in den letzten zehn Jahren nicht behauptet worden ist, daß es Hormone bildet, doch steht ein großer Teil dieser Arbeiten experimentell auf schwachen Füßen. Oft handelt es sich um flüchtig beobachtete Wirkungen, die man mit allen Organextrakten erzielen kann. Dann liegen selbstverständlich keine Hormone mehr vor, auch bei weitherzigster Auslegung dieses Begriffes. Trotzdem soll sich die Forschung durch derartige Definitionsfragen nicht davon abhalten lassen, diesen Substanzen weiter nachzugehen. Winkt doch als Erfolg ihrer Bemühungen die Möglichkeit, die Technik zu neuen, therapeutisch wichtigen Substanzen zu führen, wie das bei vielen der hier kurz besprochenen „Hormone“ im „engeren“ und „weiteren“ Sinne der Fall war.

[A. 40.]

⁹⁰⁾ *Chistoni*, Amer. Journ. Physiol. 90, 313 [1929].

⁹¹⁾ *Marfori*, Arch. di Fisiol. 27, 246 [1929]; 28, 142, 550 [1930].

⁹²⁾ *Nitschke* u. *Maier*, Ztschr. ges. exp. Medizin 82, 215 [1932].

⁹³⁾ *Voß* u. *Griebel*, Arch. f. Ohrenheilk. 121, 1 [1929].

⁹⁴⁾ *Kostyál* u. *Penkert*, Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 170, 131, 143 [1933].

Über lösliche Bestandteile der Steinkohle.

(Eingeg. 16. Juni 1931.)

Von Dr. KURT PETERS und Dr. WERNER CREMER.
(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.)

Die Aufklärung der „Konstitution“ der Kohle ist früher fast ausschließlich auf dem Wege über chemische und thermische Reaktionen versucht worden, während man der physikalischen Struktur der Kohle verhältnismäßig wenig Aufmerksamkeit geschenkt hat. Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zur Kenntnis der Kohlenzusammensetzung auf Grund von Extraktionsversuchen mit niedrigsiedenden Lösungsmitteln. Das eigentümliche Verhalten der Kohle bei Extraktions- und Lösungsvorgängen sowie bei der Dispergierung durch hochsiedende Lösungsmittel wird in neueren Arbeiten mit den kolloidalen Eigenschaften der Kohlen in Zusammenhang gebracht (1). Mit steigender Siedetemperatur des Lösungsmittels nimmt im allgemeinen das Dispergierungsvermögen zu, so daß es gelingt, mit hochsiedenden Lösungsmitteln Kohle zum größten Teil in kolloidale Lösungen überzuführen, was z. B. in der Viscosität der Lösungen und ihrer Temperaturabhängigkeit zum Ausdruck kommt (2). *Kreulen* (3) hat in der Oberflächenspannung ein Maß für das Lösungs- und Dispersionsvermögen der Lösungsmittel in bezug auf die Kohle gefunden; danach steigt mit zunehmender Oberflächenspannung die lösende Wirkung.

Einfluß der Korngröße auf die Extraktion.

Bestandteile der Kohlensubstanz, die in Äther, Alkohol, Petroläther usw. an sich leicht löslich sind, können aus der Kohle mit diesen Lösungsmitteln nur zu einem kleinen Teil extrahiert werden, auch wenn die Kohle in μ -feiner Verteilung vorliegt (4,5). Mit anderen Lösungsmitteln, wie z. B. Benzol oder Trichloräthylen, kann aus

grober Kohle nur sehr wenig Extrakt gewonnen werden; dagegen bewirkt der mechanische Aufschluß bis zu einer durchschnittlichen Korngröße von 1μ , daß die Extraktionsausbeute bis auf mehr als 10% ansteigt. Dieser Anstieg

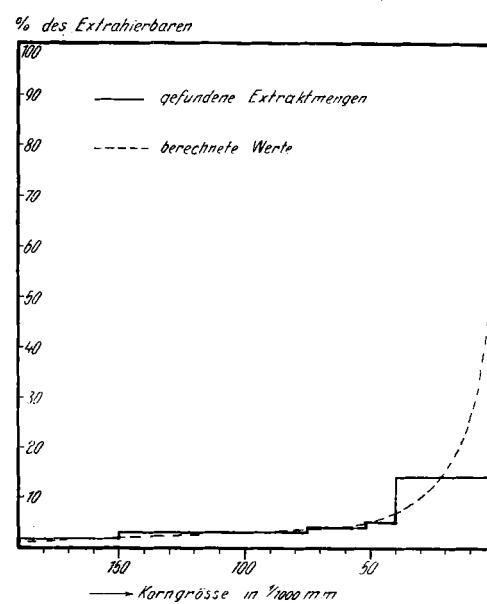


Abb. 1.

erfolgt bei einer Fettkohle im Gebiet zwischen 50μ und 1μ sprunghaft und geht nicht mit der Oberflächenvergrößerung parallel. In Abb. 1 ist diese Erscheinung graphisch dargestellt.

Von einer Fettkohle der Zeche Mathias Stinnes wurden Kornklassen abgesiebt und je 10 g der Siebfractionen 48 h extrahiert; mit Benzol wurden bei μ -feiner Kohle 9,5, mit Trichloräthylen 10,5% erhalten. Der treppenförmige Linienzug gibt den im Versuch gefundenen Anstieg der Extraktionsbeute in Prozenten des aus μ -Kohle Extrahierbaren an. Für Benzol, Trichloräthylen, Aceton u. a. m. wurden fast übereinstimmende Diagramme gefunden. Berechnet man die Extraktionsbeute unter der Annahme, daß nur eine Oberflächenschicht von 0,5 μ Stärke für das Lösungsmittel und die gelösten Stoffe durchlässig ist (4), so erhält man die gestrichelte Kurve, die mit den Versuchsergebnissen übereinstimmt.

Tabelle 1.

Korngröße μ	Magerkohle Ludwig	Fettkohle Stinnes	Gasflammkohle Lohberg	Cannelkohle Wehhofen	Pittsburgher Kohle
	Benzol	Aceton	Benzol	Aceton	Benzol
1200—600	0,06	0,1	0,1	0,3	0,2
600—300	0,1	0,1	0,45	0,4	0,25
300—150	0,1	0,1	0,17	0,6	0,3
150—75	0,15	0,15	0,3	0,6	0,4
75—52	0,16	0,3	0,4	0,7	0,5
52—40			0,5	0,9	
40—1	0,25	0,3	1,35	1,1	0,75
	0,5	0,9	9,45	7,8	4,30
				10,0	3,7
					3,5
					13,3

Der Anstieg der Extraktionsbeute beim Übergang zur μ -Feinheit ist bei Steinkohlen eine allgemeine Erscheinung. In Tabelle 1 sind die mit Benzol und Aceton aus einigen Kohlen gewonnenen Extraktmengen in Ge-

Will man eine Steinkohle „erschöpfend“ extrahieren, so muß man sie nach obigen Ergebnissen auf μ -Feinheit mahlen. Der mikroskopische Befund einer fein gemahlenen Kohle gibt keinen eindeutigen Aufschluß über die wahre Feinheit der Kohle, weil sich beim Mahlen die feinen Teilchen leicht zu größeren zusammenballen, die im Mikroskop als scheinbar große Teilchen sichtbar werden. Die Frage, wie fein eine Kohle sein muß, um die maximale Extraktionsbeute zu geben, kann durch mikroskopische Korngrößenbestimmung allein nicht entschieden werden. Aus der Abhängigkeit der Extraktionsbeute von der Mahldauer, die für eine Ruhrfettkohle in Zahlentafel 2 zusammengestellt ist, ergibt sich, daß 16 stündiges Mahlen im Vakuum (6) genügt, um die Kohle ausreichend mechanisch aufzuschließen. Eine 8 h gemahlene Kohle, die mikroskopisch von einer 16 h gemahlenen nicht zu unterscheiden ist, gibt z. B. nur etwa 75% des Extraktes.

Tabelle 2.

Mahldauer	h	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	2	4	8	12	16	24	36
Extraktionsbeute %		1,3	1,8	2,0	3,1	4,3	5,9	7,4	7,9	8,2	9,4

Beim Absieben auch der am längsten gemahlenen Proben findet man, daß ein beträchtlicher Teil der Kohle, etwa 10%, noch eine scheinbare Korngröße von 150—75 μ hat, doch geben diese Zusammenballungen μ -feiner Teilchen beim Extrahieren die gleichen hohen Extraktionsbeuten wie μ -Kohle.

Der zeitliche Verlauf der Extraktion.

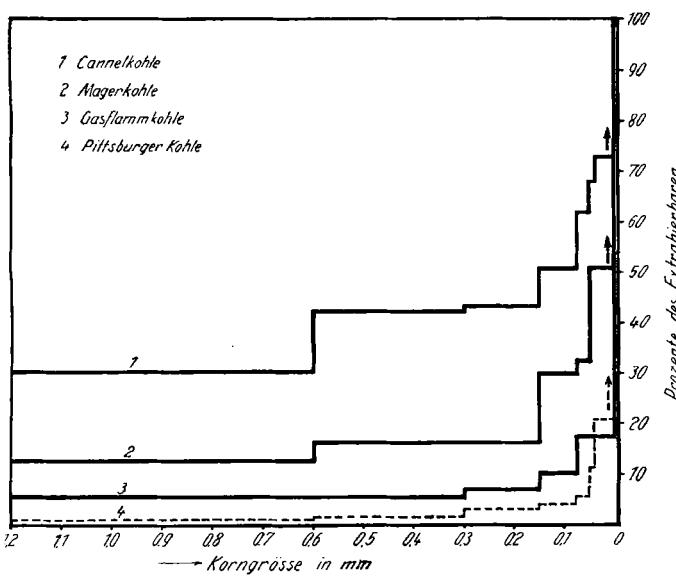
Um zu sehen, wie lange man extrahieren muß, damit alle löslichen Bestandteile aus der Kohle herausgelöst werden, wurden Proben von 50 g μ -Fettkohle derart mit Benzol extrahiert, daß nach bestimmten Zeiten das Lösungsmittel gewechselt wurde. Durch einen Capillarrührer mit Überlauf (7) war dafür gesorgt, daß die Menge Lösungsmittel, die in der Zeiteinheit das Extraktionsgefäß durchlief, während der ganzen Extraktionszeit konstant war und ungefähr 600 cm³/h betrug.

Anfangs laufen dunkelbraune, stark fluoreszierende Extraktlösungen ab, die nach dem Eindampfen bei Raumtemperatur weiche, bei 100° dünngelössige Massen ergeben. Je länger die Extraktion fortgesetzt wird, desto verdünnter sind die Extraktlösungen und desto härter, spröder und dunkler werden die Eindampfrückstände. Die einzelnen Extrakte wurden mit Kieselgur gemischt (5) und mit Pentan in einem fest verschlossenen Extraktionsapparat (7) bei etwas Überdruck bei 40° extrahiert. Diese Art der Bitumenzerlegung hat gegenüber der Fällung mit Petroläther aus benzolischer Lösung nach Franz Fischer, H. Broche und J. Strauch (8) und auch gegenüber der Extraktion mit Petroläther (5) manche Vorteile. Mit Pentan geht nur Bitumen in Lösung, das bei Zimmertemperatur flüssig oder salbenartig ist. Infolge des einheitlichen Lösungsmittels wird die Trennung der Extrakte schärfer und gut reproduzierbar.

Die Ergebnisse einer zeitlich fraktionierten Extraktion und der Pentanzerlegung sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Zeit h	% Extrakt	davon in Pantan löslich	Diffe- renz	$\Delta E / \Delta t$	$\Delta E / \Delta t \cdot t = KE$
1	1,52	1,15=75,5%	0,37		
3	3,08	2,30=74,5%	0,78	0,78	2,94
6	3,91	2,57=65,6%	1,34	0,28	1,60
10	4,63	2,81=60,6%	1,82	0,18	1,80
21	5,28	2,89=54,7%	2,29	0,06	1,24
93	6,34	3,00=47,3%	3,34	0,015	1,37
165	6,94	3,00=43,2%	3,94	0,008	1,32
273	7,40	3,00=40,5%	4,40	0,006	1,42



wichts-% der Kohlen zusammengestellt. In Abb. 2 sind die Extraktionsbeute von vier Versuchsreihen in Prozenten des Extrahierbaren eingetragen. Die Endpunkte der Linienzüge liegen bei allen vier Versuchen für die Korngröße 0 bei 100%.

Die Pittsburgher Kohle (Bituminous coal) zeigt die gleiche Abhängigkeit der Extraktionsbeute von der Korngröße wie die Ruhrfettkohle. Bei Gasflammkohlen erfolgt der Anstieg ähnlich wie bei Fettkohle; bei Magerkohle ist auch aus μ -fein-gemahlenen Proben nur wenig Substanz extrahierbar. Der Magerkohlenextrakt hat öligem Charakter im Gegensatz zu den löslichen Stoffen der Fett- und Gasflammkohlen; der Anstieg der Extraktionsbeute mit abnehmender Korngröße ist dementsprechend bei Magerkohlen nicht so steil. Cannelkohle, als typischer Vertreter der Faulschlammkohlen, zeigt im Gegensatz zu den anderen untersuchten Steinkohlen mit zunehmender Zerkleinerung einen allmählichen Anstieg der Extraktionsbeute.

Bei Braunkohle ist die Korngröße des angewandten Materials fast ohne Einfluß auf das Ergebnis der Extraktion; sie verhält sich also grundsätzlich anders als Steinkohle.

Der Extraktionsvorgang spielt sich nach Ablauf einiger Stunden so ab, daß bei einer Verdoppelung der Extraktionsdauer die je Zeiteinheit extrahierte Menge Bitumen auf die Hälfte zurückgeht, bei einer Verzehnfachung der Zeit entsprechend auf den zehnten Teil. In den ersten Extraktionsstunden ist aus den Zahlen keine einfache Gesetzmäßigkeit zu entnehmen. Im weiteren Verlauf der Extraktion läßt sich die Reaktion durch die Formel $\frac{\Delta E}{\Delta t} = \frac{K}{t}$ beschreiben, in der ΔE die in der Zeit Δt extrahierte Bitumenmenge in Gewichtsprozenten der Kohle und K eine „Extraktionskonstante“ bedeuten. Die für diese Größen aus unseren Ergebnissen abgeleiteten Werte sind in der Zahlentafel mit eingetragen. Vom fünften Wert anzeigen die nach obiger Formel berechneten Extraktionskonstanten eine gute Übereinstimmung. Der zeitliche Verlauf der Extraktion von der fünften Periode ab kann also durch eine Gerade dargestellt werden, wenn die Extraktausbeute gegen den Logarithmus der Zeit aufgetragen wird.

Die voll ausgezogene Kurve der Abb. 3 stellt die gefundenen Gesamtextrakte in Abhängigkeit von der Zeit dar, die gestrichelte Kurve den in Pentan löslichen Teil der Extrakte und die punktierte Kurve den aus der Differenz ermittelten in Pentan unlöslichen Teil. Bei der Extraktion von Gasflammekohlen mit Benzol, oder Fettköhlen mit Trichloräthylen wurden ähnliche Ergebnisse erhalten.

% Bitumen

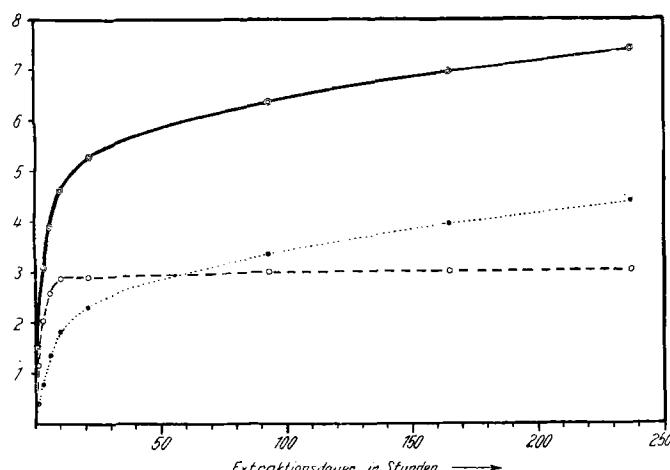


Abb. 3.

In Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt sich, daß in den Extraktstoffen zwei verschiedene Stoffgruppen vorhanden sein müssen. Erstens ein sehr leicht lösliches Bitumen, das in wenigen Stunden bereits vollständig extrahiert ist, und zweitens ein schwer lösliches Bitumen, dessen Extraktion durch obige Gleichung dargestellt wird, und das theoretisch erst in unendlicher Zeit extrahierbar ist.

Tabelle 4 enthält die Elementaranalysen einiger extrahierter Bitumenstoffe.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche chemische Gesellschaft.

Heidelberg, 5. Juli 1934.

A. Schöberl, Würzburg: „Modellversuche an Sulfhydrylverbindungen und Disulfiden und ihre biologische Bedeutung.“

Vom Proteinschwefel über das Tripeptid Glutathion bis zum Cystein greifen die Sulfhydrylgruppen bzw. ihre oxydierten Formen in den Zellstoffwechsel ein. Es ist noch nicht geklärt, welche besondere Rolle die SH-Verbindungen bei Oxydationsprozessen in vitro spielen. Deshalb ist ihr Einfluß auf Oxydationsprozesse *in vitro* untersucht worden. Vortr. zog zu Modellversuchen die Oxydation von Leukomethylenblau heran. Gleichzeitig mit Reid stellte Vortr. fest, daß die Oxydation von Leukomethylenblau in homogener Lösung durch molekularen Sauerstoff an die Anwesenheit von Kupfer geknüpft ist und daß bei dieser Reaktion H_2O_2 entsteht. In Gegenwart verschiedener

Tabelle 4.

		C	H	O
Extrakt 1	Pentanlöslicher Anteil . . .	88,87	7,13	4,00
	Pentanunlöslicher Anteil . . .	88,43	6,21	5,86
Extrakt 4	Pentanunlöslicher Anteil . . .	87,75	5,88	6,37
	Ausgangskohle (Ruhrfettkohle)	85,84	4,63	7,93

Der Sauerstoffgehalt nimmt von der Kohle über die schwerer löslichen Bitumenstoffe zu den pentanlöslichen hin ab, während der Wasserstoffgehalt ansteigt. Durch vorsichtige Hydrierung (5) und schonende Oxydation (9) kann man die Löslichkeit der Kohle in der Richtung beeinflussen, die durch obige Elementaranalysen ange deutet ist.

Schlußbemerkungen.

Die lange dauernde Extraktion ergibt eine Reihe von leichtlöslichen ölartigen, bis zu sehr schwerlöslichen schellackartigen Bitumenstoffen. Die geringen Unterschiede in der Elementarzusammensetzung genügen nicht zur Erklärung dieses Verhaltens gegenüber Lösungsmitteln; es läßt sich jedoch mit der Annahme deuten, daß Steinkohle aus Stoffen aufgebaut ist, die sich mehr durch den Polymerisationszustand als durch die Zusammensetzung unterscheiden. Die früher mitgeteilte Beobachtung, daß Steinkohlen durch hydrierende Depolymerisation in Pseudobitumen umgewandelt werden können (5), das in seinen Eigenschaften den Benzolextrakten aus Steinkohle sehr ähnlich ist, führt zu der gleichen Auffassung über die sogenannte Konstitution der Kohle. Ein Vergleich des Verhaltens der Kohlen bei der Extraktion mit der Art wie die in den Kohlen eingeschlossenen Flözgase festgehalten bzw. abgegeben werden (10), läßt eine deutliche Parallele zwischen Gasdurchlässigkeit und Extrahierbarkeit erkennen. So halten Magerköhlen ihr Flözgas, das hauptsächlich aus Methan besteht, außerordentlich fest, während Fettköhlen leicht ausgasen. Bei der Extraktion zeigen die Gefügebestandteile der Kohlen untereinander ähnliches Verhalten, unabhängig von den großen Unterschieden ihrer mikroskopischen Struktur.

Literatur.

- (1) H. Lefebvre, Chim. et Ind. 27, 229 [1932]. J. M. Perttierra, Anales Soc. Espanola Física Quím. 29, 663 [1931]. A. Pott, H. Broche, H. Nedelmann, H. Schmitz u. W. Scheer, Glückauf 69, 903 [1933]. — (2) J. M. Perttierra, Fuel 13, 23 [1934]. — (3) D. J. W. Kreulen, Chem. Weekbl. 31, 104 [1934]. — (4) Franz Fischer, K. Peters u. W. Cremer, Brennstoff-Chem. 13, 364 [1932]. — (5) Franz Fischer, K. Peters u. W. Cremer, ebenda 14, 181 [1933]. — (6) Franz Fischer, K. Peters u. A. Warnecke, ebenda 13, 209 [1932]. — (7) K. Peters, Chem. Fabrik 7, 21 [1934]. — (8) Franz Fischer, H. Broche u. J. Strauch, Brennstoff-Chem. 6, 33 [1925]. — (9) K. Peters u. W. Cremer, diese Ztschr. 47, 529 [1934]. — (10) K. Peters u. A. Warnecke, Glückauf 70, 1181 [1933].

[A. 83.]

Sulfhydrylverbindungen (Glutathion, Cystein und Thioglykolsäure) war die Oxydation des Leukomethylenblaus gehemmt; die Hemmung läßt mit fortschreitender Oxydation nach, da die Sulfhydryle durch das entstehende H_2O_2 zu den Disulfiden oxydiert werden. Die Bildung von Schwermetall durch Sulfhydryle (vermutlich zu Mercaptiden) ist in der Zelle auch für die Steuerung verschiedener hydrolytischer und desmolytischer Prozesse von Bedeutung. — Die Oxydation von Sulfhydrylen mit H_2O_2 zu Disulfiden wurde zu einer präparativen Methode ausgebaut. Bei saurer Reaktion verläuft die Oxydation langsamer als bei neutraler. Die Weiteroxydation der Disulfide mit H_2O_2 zu den entsprechenden Sulfosäuren wurde untersucht. Bei der Ausdehnung des Verfahrens auf andere Schwefelverbindungen gelang u. a. die Darstellung von Taurin aus Cystamin. So lassen sich verschiedene Feststellungen über den Schwefelstoffwechsel des Gesamtorganismus chemisch erklären. Der „unphysiologischen“ Umwandlung von Cystin über Cystein-