

- (4) Schmidt, Über einen Apparat zur Messung der Flüssigkeitsaufnahme von quellbaren und porösen Stoffen und zur Charakterisierung der Benetzungsbereit, Chem. Fabrik **6**, 147 [1933].
- (5) Die Tätigkeit des Rohstoff-Ausschusses der D. K. G. Ber. dtsc. keram. Ges. **8**, 340 [1927]. Die keramischen und glastechnischen Rohstoffe Bayerns (Mitt. Rohstoff-Aussch. d. D. K. G.), ebenda **8**, 321 [1927]; **12**, 655 [1931]. — A. Laubenheimer u. H. Lehmann, Die keramisch nutzbaren Rohstoffe Sachsen, ebenda **14**, 367 [1933]. Erläuterungen zur Kartei keramischer Rohstoffe (Mitt. d. Rohstoff-Aussch. d. D. K. G.), ebenda **18**, 549 [1935]. — A. Laubenheimer, Die Rohstoffversorgung der deutschen keramischen Industrie und ihre Abhängigkeit vom Ausland, ebenda **18**, 158 [1935]. — H. Lehmann, Die Arbeiten des Rohstoff-Ausschusses im Zeichen des Vierjahresplanes, ebenda **18**, 121 [1937].
- (6) H. Lehmann, Das Deutsche Forschungsinstitut für Steine und Erden in Köthen, ebenda **15**, 160 [1934].
- (7) H. Lehmann u. H. Mields, Über neuartige Quarzrohstoffe für die Steingutindustrie, ebenda **19**, 433 [1938], und **20**, 113 [1939].
- (8) O. Sommer, Die Flotation von Kaolin, ebenda **15**, 317 [1934]. — G. Gerth u. H. Ziergriebel, Neuere Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der Feldspataufbereitung, ebenda **15**, 517 [1934]. — G. Gerth, Die Aufbereitung feldspathaltiger Gesteine durch Flotation, ebenda **18**, 134 [1935]. Die Aufbereitung deutscher Feldspatgesteine durch Flotation und Magnetscheidung, ebenda **17**, 526 [1936]. — G. Gerth u. Baumgarten, Die Aufbereitungsmöglichkeiten für verwachsenden Hagendorfer Feldspat, ebenda **17**, 391 [1936]. — G. Gerth, Die Aufbereitung der wichtigsten keramischen Rohstoffe, ebenda **18**, 65 [1937]. Die Aufbereitung von Kaolin und Ton, ebenda **18**, 513 [1938]. — O. C. Ralston, Die Flotation und Anreicherung nichtmetallischer Mineralein, Ceram. Age, Juli 1938, 7—10 u. 18 (Referat Sprechsaal Keramik, Glas, Email **72**, 6 [1939]). — M. C. Shaw, Reinigung von Ton durch Flotationsverfahren, Bull. Amer. ceram. Soc. **16**, 291 [1937].
- (9) W. Funk: Die Rohstoffe der Feinkeramik, ihre Aufbereitung und Verarbeitung zu Massen und Glasuren, Berlin, 1933, S. 176—247. — G. S. Ulrich, Neuere elektromagnetische Scheider mit besonderer Berücksichtigung der keramischen Industrie, Ber. dtsc. keram. Ges. **16**, 243 [1935].
- (10) G. Netzel, Über neuzeitliche Filtern und Trocknen, Ber. dtsc. keram. Ges. **19**, 97 [1938]. — H. Rudolph, Filtration und Vierjahresplan in der keramischen Industrie, ebenda **20**, 200 [1939]. — G. Welzel, Das Aufbereiten, Mischen und Entlüften keramischer Massen mit Tournasper, Vakuumpresse und -tonschneider, ebenda **19**, 131 [1938].
- (11) M. W. Fleroff, Über die Entstehung von Verziehungen und Rissen bei Porzellan, ebenda **9**, 596 [1928]. Die Veränderung der Homogenität von Porzellannassen beim Pressen in der Filterpresse, Durcharbeiten und Formgeben, ebenda **13**, 257 [1932]. Die Struktur der Formmasse und ihr Einfluß auf das Verziehen der Porzellanware, ebenda **16**, 453 [1935].
- (12) O. Manfred, Über Entlüftungsverfahren, neuzeitliche Vakuum- und „Hochvakuum“-Arbeitsweisen („quantitative Entlüftung“) in der Technologie plastischer Massen, ebenda **16**, 213 [1935]. Ein neues Verfahren zur entlüftenden Aufbereitung tonhaltiger Rohstoffe, ebenda **19**, 283 [1938]. Vakuum-Tonentlüftung und Schichtbildung, ebenda **19**, 342 [1938]. — F. Gareis, Entlüftung von grobkeramischen Massen, ebenda **19**, 396 [1938]. — O. Manfred, Neuerungen im feinkeramischen Maschinenbau, ebenda **20**, 326 [1939].
- (13) W. Steger, Neue Untersuchungen über die Wärmeausdehnung und Entspannungstemperatur von Glasuraten, ebenda **8**, 24 [1927]. — G. Keppler u. R. Pangels, Über die Quellbarkeit von Steingutscherben, Sprechsaal Keramik, Glas, Email **66**, 625 [1933]. — W. Steger, Auf dem Wege zu Einheitsglasuren, Ber. dtsc. keram. Ges. **16**, 435 [1935].
- (14) W. H. Taylor, The structure of sillimanite and mullite, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **68**, 503 [1928]. — C. Gottfried, Neue Annahmen über das Problem der Aluminiumsilicate, Ber. dtsc. keram. Ges. **11**, 635 [1930]. — W. H. Taylor, The crystal structure of sillimanite and related materials, Trans. ceram. Soc. **32**, 7 [1933]. — E. Pospisil u. J. W. Greig, Notes on the X-ray diffraction patterns of mullite, J. Amer. ceram. Soc. **16**, 569 [1933]. — W. Eitel, Der heutige Stand des Sillimanit-Mullit-Problems, Ber. dtsc. keram. Ges. **18**, 2 [1937].
- (15) O. Krause u. H. Wöhner, Über die Vorgänge beim Brennen technischer Kaoline, ebenda **13**, 495 [1932]. — O. Krause u. E. Keitmann, Zur Kenntnis der keramischen Brennvorgänge, Sprechsaal Keramik, Glas, Email **68**, 1, 177 [1935]; **69**, 45, 57, 73, 85, 221, 579, 597, 611 [1936]; **70**, 114 [1937]. — O. Krause u. E. Jäkel, Zur Kenntnis der keramischen Brennvorgänge, Steatit, ebenda **70**, 433, 443, 455, 467, 481 [1937].
- (16) Über den Bindungszustand des Eisenoxyds in keramischen Tonen, O. Krause u. H. Titze, Ber. dtsc. keram. Ges. **14**, 493 [1933]. Der Einfluß des Eisenoxyds auf die Sinterung keramischer Tone, ebenda **14**, 530 [1933]. — O. Krause, Das Eisenoxyd beim Schamottebrand, Tonind.-Ztg. **58**, 803 [1934].
- (17) P. Gutke, Elektrische Beheizungsmethoden an keramischen Öfen, Ber. dtsc. keram. Ges. **17**, 297 [1936]. — F. Dettmer, Entwicklungsmöglichkeiten im Bau keramischer Öfen, ebenda **17**, 92 [1936]. Erfahrungen mit Tunnelöfen mit kurzer Schiebezeit, ebenda **18**, 238 [1937]. — R. Buchkremer, Elektrische Brennöfen in der keramischen Industrie, ebenda **19**, 271 [1938]. — A. Rütgen, Der Elektro-Tunnelofen und sein Entwicklungsgang in der keramischen Industrie, ebenda **19**, 113 [1938]. Studien über den praktischen Betrieb von Tunnelöfen, ebenda **20**, 113 [1939]. — F. Dietrich, Steinkohlegas-befeuerte Porzellanöfen, ebenda **20**, 144 [1939]. — F. Dettmer, Die zukünftige Entwicklung des Tunnelöfens in der feinkeramischen Industrie, ebenda **20**, 227 [1939]. — A. Rütgen, Generator-, ferngas- und elektrisch befeuerte keramische Öfen (Kurze Charakterisierung und Gegenüberstellung), ebenda **20**, 373 [1939].
- (18) M. Mields, Selbstbau elektrisch befeueter Laboratoriumsöfen, Chemiker-Ztg. **61**, 516 [1937].
- (19) Untersuchungs- und Prüfungsmethoden keramischer Rohstoffe und Erzeugnisse, Ber. dtsc. keram. Ges. **8**, 44, 92 [1927]. — O. Krause, Anwendung von Röntgenographie und Fluoreszenz-Strahlung in der Feinkeramik, ebenda **8**, 114 [1927]. — Rohstoffausschuß der D. K. G., Bericht Nr. 1 v. 13. 3. 1928: R. Rieke, Die an feldspathaltige Rohstoffe gestellten Anforderungen und die Prüfung dieser Rohstoffe. Die an Kieseläurerohstoffe (Quarz, Sand, Porzellansand usw.) in der feinkeramischen Industrie gestellten Anforderungen und die Prüfung dieser Rohstoffe. — W. Steger, Die an Kieseläurerohstoffe (Quarz, Sand, Quarze) gestellten Anforderungen und die Prüfung dieser Rohstoffe in der feuerfesten Industrie. — Bericht des Ausschusses für Betriebskontrolle, Ber. dtsc. keram. Ges. **10**, 20 [1929]. — H. Möhl, Die mikroskopische Untersuchung von Rohmaterialien in der Keramik, ebenda **10**, 105 [1929]. — E. Herlinger u. A. Unger, Über die Durchführung polarisationsmikroskopischer Untersuchungen an keramischen Rohstoffen, ebenda **12**, 487 [1931]. — V. Skola, Über Silicate in der chemischen Industrie, besonders hinsichtlich ihrer Widerstandsfähigkeit gegenüber chemischen Agentien, ebenda **12**, 122 [1931]. Kombinierte Prüfungsmethoden, ebenda **13**, 167 [1932]. — M. Pulfrich, Die Optik im Dienste der Keramik, ebenda **14**, 902 [1933]. — F. Küchner, Das petrographische Mikroskop im Dienste der Keramik, ebenda **15**, 444 [1934]. — M. Pulfrich, Vorschläge für chemische Untersuchungen keramischer Rohstoffe und Erzeugnisse (Mitt. Materialprüfungsausschusses der D. K. G.), ebenda **15**, 633 [1934], 17, 381 [1936]. — H. Hecht, Materialprüfung in der Keramik, ebenda **15**, 22 [1934]. — Prüf-vorschriften zur Eigenschaftstafel keramischer Isolierstoffe für die Elektrotechnik, bearbeitet vom Techn. Ausschuß des Verbandes deutscher elektrotechn. Porzellanfabriken, September 1939, Beilage zu Ber. dtsc. keram. Ges. **20**, 456 [1939].
- (20) W. Funk, Aufgaben der Keram- und Glasindustrie auf dem Gebiet der nationalen Roh- und Werkstoffversorgung, Sprechsaal Keramik, Glas, Email **72**, 505 [1939].
- (21) O. Krause u. A. Leroux, Über keramische Magnesiumsilicate, Ber. dtsc. keram. Ges. **10**, 94 [1929]. — E. A. Albers-Schönberg, Keramische Isolierstoffe in der Fernmelde-technik, ebenda **15**, 199 [1934]. Hochfrequenz-Keramik, 1939, Dresden und Leipzig (Unter Mitwirkung von H. Handrek, W. Soyck u. A. Unger). — E. Ryschkewitsch, Neue deutsche keramische Werkstoffe aus reinen Oxyden für den chemischen Apparatebau, Chem. Fabrik **9**, 12 [1936]. — W. Steger, Keramische Werkstoffe, Sprechsaal Keramik, Glas, Email **72**, 488 [1939].
- (22) G. Heinstein, Feuerungen oder Sanitätsporzellan, Ber. dtsc. keram. Ges. **15**, 183 [1934]. — E. Denninger, Untersuchung von Vitreous-China-Massen, ebenda **17**, 165 [1936], 19, 427 [1938]. — A. Staerker, Vitreous China auf dem Gebiet der sanitären Keramik, ebenda **18**, 11 [1937].
- (23) F. Hartmann, Die Entwicklungsmöglichkeiten der feuerfesten Sondersteine, ebenda **16**, 36 [1935]. — G. Sauermann, Hochfeuerfeste Sonderbaustoffe, ebenda **18**, 74 [1937]. — K. Endell, Über den Vorgang der Verschlackung feuerfester Steine, ebenda **18**, 491 [1938]. — F. Dettmer, Entwicklungsmöglichkeiten im Bau keramischer Öfen, ebenda **17**, 92 [1936].
- (24) H. V. Allen, Hot-face insulation, Trans. ceram. Soc. **35**, 437 [1936]. — F. H. Norton, The manufacture and use of the insulating firebrick in the United States, ebenda **35**, 301 [1936]. — W. R. Kerr, Panel spalling tests on insulating brick and insulating firebrick, Bull. Amer. ceram. Soc. **16**, 322 [1937]. Feuerfeste Isoliersteine, Steel **104**, 42 [1939].
- (25) F. R. Lynam u. W. J. Rees, Mixtures of chromite and Grecian magnesite, Trans. ceram. Soc. **38**, 137, 152 [1937]. — G. Sauermann, Hochfeuerfeste Sonderbaustoffe, Ber. dtsc. keram. Ges. **18**, 74 [1937]. — J. H. Chesters, Über die gegenwärtige Entwicklung der basischen feuerfesten Stoffe, J. West Scotland Iron Steel Inst. **48**, 65 [1939].

Eingeg. 18. Dezember 1939. [A. 10.]

## Charakteristische Reaktionsmöglichkeiten an schwefelhaltigen Naturstoffen\*

Von Dozent Dr. ALFONS SCHÖBERL,

Chemisches Institut  
der Universität Würzburg

Inhalt: Einleitung. — Umsetzungen an Thiolen. — Umsetzungen an Disulfiden. — Cystein und Cystin. — SH- und SS-Glutathion. — Methylglyoxalase. — Papain und Kathepsin. — Urease. — Lysozym und Hämolyzin. — Succinodehydrase. — Insulin, Vasopressin, Oxytocin. — Schlangengifte. — Eiweißstoffe. — Schafwolle.

Die bekannten Untersuchungen von Buffa (1), Heffter (2) und Arnold (3) über das Vorkommen von sulfhydryl-haltigen Verbindungen in tierischen Organen und Geweben beeinflußten die Bearbeitung schwefelhaltiger Naturstoffe in entscheidender Weise. Man hat in den letzten Jahren Fermente, Hormone, Gifte und Eiweißstoffe, also Stoffe mit höchst verschiedenen Eigenschaften und Aufgaben in der belebten Natur, hinsichtlich ihres Schwefelgehaltes untersucht. Trotz einer gewissen Einseitigkeit in der Fragestellung entstand dank der intensiven Bemühungen einer Reihe von Arbeitskreisen ein Tatsachenmaterial, das unsere Kenntnisse von wichtigen Naturstoffen wesentlich bereichert.

Die Spezifität in der Wirkungsweise von Proteinen und den diesen nahestehenden Wirkstoffen im Zellgeschehen ist auch heute noch ungeklärt. Weder die Art der aneinander-gereihten Aminosäuren noch die Reaktionsfähigkeit der Peptid-bindung stellen Gesichtspunkte dar, die weitgehend zur Erklärung der Unterschiede in den zellphysiologischen Eigen-schaften herangezogen werden können. Es liegt daher Grund dafür vor, bei den Proteinen nach gewissen strukturellen Eigentümlichkeiten zu suchen. Im Schwefelgehalt bietet sich

nun eine solche Möglichkeit. Der Schwefelreichtum einiger Naturstoffe läßt schon von sich aus an einen Zusammenhang mit dem Gesamtverhalten denken.

Der Gehalt an organisch gebundenem Schwefel in den Eiweißstoffen ist in der Hauptsache auf die Anwesenheit von Methionin und Cystin bzw. Cystein zurückzuführen. Methionin, dessen Anteil am Gesamtschwefel recht beträchtlich sein kann, ist ein Thioäther ( $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ ). Da der Schwefel in solchen Sulfiden bekanntlich sehr reaktionsträg ist, bedingt diese Bindungsart auch bei den Naturstoffen keine besonderen Reaktionen<sup>1)</sup>. Im Cystin nun liegt der Schwefel in einer Disulfidbindung vor ( $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ ). Hier begegnen wir einer strukturellen Komponente, die vielseitig umwandelbar ist und merkwürdige Reaktionen ihres Trägers auslöst. Zugleich ist damit ein Redoxsystem bemerkenswerter Art gegeben, weil die Disulfidgruppe sich zu SH-Gruppen hydrieren läßt und diese reoxydierbar sind.

Thiol-disulfid-Systeme beeinflussen Verhalten und Aktivität biochemischer Wirkstoffe und greifen in Stoffwechselvorgänge ein. Bei solchen Betrachtungen sollte man sich stets die in vielen Modellversuchen erkannten typischen Reaktionsmöglichkeiten jener funktionellen Gruppen vor Augen halten.

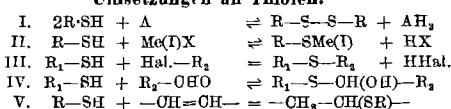
\* Nach Vorträgen im biologischen Colloquium des Institutes für vegetative Physiologie der Universität Frankfurt a. M. am 28. Juni 1939 und im allgemeinen chemischen Colloquium der Technischen Hochschule München am 15. November 1939 und des chemischen Instituts der Universität Halle am 6. März 1940. — Die umfangreiche Literatur kann im Rahmen dieses Berichtes nur auszugsweise wiedergegeben werden.

<sup>1)</sup> Von der Aufspaltung der Thioätherbindung durch starke Reduktionsmittel (HJ) sei abgesehen.

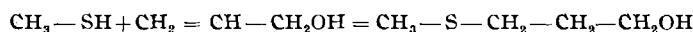
Manche Widersprüche in den Ergebnissen sind auf die Nichtbeachtung dieser Notwendigkeit zurückzuführen. So sei der Besprechung einzelner Naturstoffe eine Übersicht über einige charakteristische Reaktionen an Thiolen und Disulfiden vorausgeschickt.

Tabelle 1.

## Umsetzungen an Thiolen.



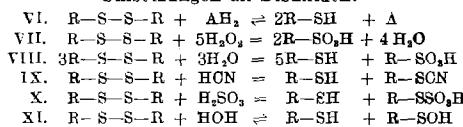
Thiole können sehr leicht zu den Disulfiden dehydriert werden (I). Als Oxydationsmittel dienen  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Halogene, Ferricyankalium oder gewisse Farbstoffe. Die Autoxydation von Thiolcarbonsäuren ist stark vom pH und von der Gegenwart von Schwermetallkatalysatoren, besonders von Kupfer, abhängig (4). In alkalischer Lösung bei Gegenwart von Kupfersalzen erfolgt Weiteroxydation über die Disulfidstufe hinaus. Primär entsteht bei der Autoxydation  $\text{H}_2\text{O}_2$  (5). Auch die Hydroperoxyd-oxydation der Thiole verläuft unter physiologischen Bedingungen glatt und wird von Kupfer- und Eisen-salzen stark beschleunigt (6). Auf der Dehydrierung mit Jod beruht eine viel benutzte Bestimmungsmethode für Thiole. Ebenso charakteristisch ist für Thiole die Mercaptidbildung mit Schwermetallsalzen (II), wobei innerkomplexe Mercaptide entstehen können. Eisen(III)- und Kupfer(II)-salze werden von Thiolen reduziert. Cupromercaptide eignen sich gut zur Isolierung und Reinigung von Thiolen (7) und Eisenmercaptide spielen bei der bekannten Farbreaktion auf Thiole nach Andreasch (8) eine Rolle. Die Einwirkung von Halogenverbindungen auf Thiole führt zu Thioäthern (III). Ausführlich bearbeitete Hellström (9) die Reaktion zwischen Thioglykolsäure und Halogenessigsäuren, deren Salzen und Amiden. Jodessigsäure und Jodacetamid reagieren am raschesten. Thiole können sich auch mit Carbonylverbindungen in charakteristischer Weise umsetzen. Dabei sei die in saurer Lösung glatt verlaufende Kondensation zu Mercaptalen  $\text{R}_1-\text{CH}(\text{SR}_2)_2$  und Mercaptolen  $\text{R}_1-\text{C}(\text{SR}_2)_2-\text{R}_3$  hier nur erwähnt. Wichtiger ist für zellmögliche Reaktionen die Anlagerung von Thiolen an die Aldehydgruppe, die zu 1-Oxylalkyl-thioäthern (IV) führt. Solche Verbindungen konnte Schubert (10) z. B. aus Formaldehyd, Butyraldehyd, Brenztraubensäure und Methylglyoxal mit Thioglykolsäure und SH-Glutathion darstellen. Biochemisch wichtig ist die Dissoziation dieser Halbmercaptale in wässriger Lösung in die Komponenten, so daß von einer gewissen Abpufferung von SH-Gruppen durch CO-Gruppen gesprochen werden kann. Zuletzt sei die Anlagerung von Thiolen an ungesättigte Verbindungen noch erwähnt (V). Thiole lagern sich an aliphatische Olefine (11), an ungesättigte Fette (12) und an Maleinsäure (13) an. Z. B. wurde zur Synthese von Methionol, dem Hauptprinzip des Aromas der japanischen Suppenwürze, Methyl-mercaptopan an Allylalkohol addiert (14):



Das Bild der Reaktionsfähigkeit der SS-Gruppen in Disulfiden ist noch bunter (Tab. 2).

Tabelle 2.

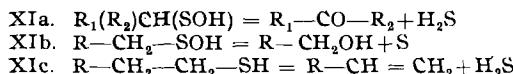
## Umsetzungen an Disulfiden.



Die Rückverwandlung in Thiole durch Hydrierung (VI) ermöglicht eine Reihe von spezifischen Reduktionsmitteln, z. B. nascierender oder katalytisch erregter Wasserstoff, Chromochlorid,  $\text{H}_2\text{S}$  und Sulfide (15), Hydrochinone und vor allem Thiole. Auch die enzymatische Hydrierung ist möglich. Die Hydrierung der SS-Bindung durch Thiole hängt vom Redoxpotential der beteiligten Systeme ab. Bersin u. Steudel (16) studierten die Umsetzung zwischen 1-Cystin und Thioglykolsäure und bestimmten die Lage des Gleichgewichts. Auch die Disulfide sind gegenüber starken Oxydationsmitteln nicht stabil. Über Zwischenstufen hinweg, mit denen sich beim Cystin Toennies (17) beschäftigte, gelingt mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (VII) (18),

mit Halogenen und mit Thallisulfat (19) die Oxydation zu Sulfonsäuren. Eine eigenartige intramolekulare Disproportionierung erfahren Disulfide bei der Behandlung mit Ag-, Hg(II)- und Cu-Salzen, wobei nach Preisler (20) Thiole und Sulfonsäuren gebildet werden (VIII). Damit kommen wir zu eigenartigen Disproportionierungen der SS-Bindungen, die man fälschlicherweise oft als Reduktionen bezeichnet. Bei diesen nimmt nur das eine Schwefelatom der SS-Bindung Wasserstoff auf. Die Umsetzungen bilden die Grundlage für wichtige, heute viel geübte Nachweis- und Bestimmungsmethoden für Disulfide. So kann man die SS-Bindung in alkalischer Lösung, besonders glatt in Cystin und seinen Derivaten, mit Kaliumcyanid aufbrechen, wobei neben dem Thiol ein Rhodanid entsteht (IX) (21). Der Cyanidspaltung ist die stark pH-abhängige (22) Spaltung durch Sulfit an die Seite zu stellen. Hierbei fallen Thiol und Thioschwefelsäure-ester an (X). In der Geschwindigkeit der Disulfidaufspaltung sind große Unterschiede vorhanden.

Auch die hydrolytische Aufspaltung der SS-Bindung zählt zu den charakteristischen Reaktionsmöglichkeiten der Disulfide. Ihr Chemismus kann als weitgehend geklärt angesehen werden. Sie führt bei Naturstoffen zu neuen Fragestellungen und half manche schwer verständliche Befunde deuten. Die Hydrolyse der SS-Bindung zu Thiol und Sulfensäure (XI) verläuft zumeist nur in alkalischer Lösung mit genügender Geschwindigkeit, erfolgt aber auch in neutraler oder saurer Lösung. Wie vor allem die Untersuchung von Cystinderivaten zeigte, ist die Geschwindigkeit der Hydrolyse, die schon bei gewöhnlicher Temperatur eintreten kann, stark strukturabhängig (24). Das Bild der Hauptreaktion wird durch Folgereaktionen getrübt.



Die Sulfensäure vermag entweder unter Abspaltung von  $\text{H}_2\text{S}$  Carbonylverbindungen, die sich isolieren lassen (23), zu bilden (XIa) oder elementaren Schwefel abzuspalten (XIb). Schließlich muß aber auch noch in manchen Fällen eine Abspaltung von  $\text{H}_2\text{S}$  aus den primär entstehenden Thiolen angenommen werden (XIc). Wie man sieht, handelt es sich um eine verzweigte Reaktion. Das charakteristische Anzeichen einer solchen Aufspaltung der SS-Bindung hat man in der Bildung des Thiols und nicht in der von  $\text{H}_2\text{S}$  zu suchen.

Auch bei der Bestrahlung von Disulfidcarbonsäuren in wässriger Lösung erfolgt Thiol- und  $\text{H}_2\text{S}$ -Bildung (25). Man hat diese Befunde ebenfalls mit einer Hydrolyse der SS-Bindung gedeutet.

Die erwähnten Umsetzungen an Thiolen und Disulfiden lassen die ungewöhnliche Reaktionsfähigkeit von SH- und SS-Gruppen erkennen. Noch sind die einzelnen Reaktionstypen, im wesentlichen präparativ, nicht vollständig erforscht. Hier liegt ein dankbares Arbeitsgebiet vor, das sich keineswegs in der Durchführung vorauszusehender Reihenversuche erschöpft. Im folgenden soll nun das Verhalten schwefelhaltiger Naturstoffe an Hand dieser Reaktionstypen erläutert werden.

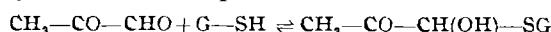
**Cystein** und **Cystin** kommen in der Natur fast ausschließlich gebunden vor. Nur bei einer merkwürdigen Stoffwechselkrankheit, der Cystinurie, werden oft beträchtliche Mengen dieses Disulfides im Harn ausgeschieden oder in den Organen abgelagert. Von  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird Cystin vorwiegend an der SS-Gruppe und nicht an der  $\text{NH}_2$ -Gruppe angegriffen. Dies läßt Rückschlüsse auf die Bildung von Taurin ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ ) im Organismus zu (18). Cystamin ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ) läßt sich in vitro jedenfalls glatt mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu Taurin oxydieren. Die Sulfatbildung im Tierkörper wird aber in der Hauptsache nicht über die Stufe der Sulfonsäure, sondern über  $\text{H}_2\text{S}$  verlaufen, der aus Cystin abgespalten wird (26). Die Schwefelabspaltung aus Cystin durch Alkali wurde in den letzten Jahren viel bearbeitet. Jedoch führte erst die konsequente Übertragung der Anschauung von der Hydrolyse der SS-Bindung zu einer Klärung der Verhältnisse (24). Es gelingt ohne weiteres, die Alkalispaltung so zu leiten, daß neben rd. 8%  $\text{H}_2\text{S}$  über 45% Thiol entstehen, das man früher überhaupt nicht beachtete. In Cysteinpeptiden und cyclischen Cystinderivaten (Hydantoine, Diketopiperazine) kann die Labilität der SS-Bindung außerordentlich gesteigert sein. Auch Kochen mit Wasser und Be-

handlung mit Säuren vermag die SS-Bindung im Cystin hydrolytisch aufzubrechen (27).

Das **Glutathion**, ein cystein- bzw. cystinhaltiges Tripeptid, stellt das wichtigste wasserlösliche SH-SS-System in der Natur dar und ist im Tier- und Pflanzenreich weit verbreitet. Das Reduktionsvermögen von Geweben und Körperflüssigkeiten ist zum großen Teil auf dieses Thiol zurückzuführen. Man kann dem Glutathion keine bestimmte Aufgabe in der Zelle zuweisen, es ist aber wohl sicher an den Redoxvorgängen und hydrolytischen Prozessen des Stoffwechsels beteiligt. Die Autoxydation von SH-Glutathion ist eine Schwermetallkatalyse, wobei Spuren von Kupfer von außerordentlicher Wirksamkeit sind (28). Erstaunlicherweise katalysieren Fe- und Mn-Salze, im Gegensatz zu der Autoxydation von Cystein (29), nicht. Zweifellos kann dieses Thiol auch in der Zelle von molekularem O<sub>2</sub> dehydriert werden. Es ist daher mehrfach versucht worden, Glutathion als Wasserstoffüberträger in biochemische Oxydationsprozesse mit Sauerstoff als Acceptor einzuschalten. Hier muß die Frage gestellt werden, ob eine intracelluläre, enzymatische Reduktion von SS-Glutathion möglich ist. Eine solche Hydrierung erfolgt nach *Hopkins u. Elliott* (30) sicher in der tierischen Leber durch ein Dehydrasesystem (31). Auch Hexose-monophosphat in Gegenwart des *Warburg-Christianschen Enzym-Coenzym-Systems* reduziert (32). Die z. B. im Blut vorherrschende Thiolform des Glutathions scheint also H-Donatoren des anoxybiontischen Kohlenhydratabbaus ihre Existenz zu verdanken.

Es liegt auch die Annahme nahe, daß SH-Glutathion eine gewisse Schutzwirkung auf autoxydable Systeme der Zelle gegenüber Schwermetallkatalysatoren ausübt (33) oder eine Entgiftung von Fermentprozessen durch Komplexbildung mit hemmenden Schwermetallen herbeiführt (34). SH-Glutathion wird ganz allgemein mit metallhaltigen Enzymsystemen in Wechselwirkung treten können, wie z. B. mit Arginase, die nach *Edlbacher u. Bauer* (35) eine manganhaltige Komplexverbindung von Proteinnatur ist. Das SH-Glutathion der Hefe vermag das für die Zellatmung der Aerobier so wichtige eisenhaltige Cytochrome c, ein Häminprotein, zu reduzieren (36). Vor allem muß aber noch auf die Beobachtung von *Hopkins* (37) hingewiesen werden, daß dieses Thiol SS-Gruppen in Eiweißstoffen hydriert.

SH-Glutathion ist ferner nach *Meyerhof u. Lohmann* (38) das Coferment der Methyl-glyoxalase. Diese Ketonaldehyd-mutase wandelt Methyl-glyoxal in Milchsäure um. Das Coferment lagert sich dabei an den Ketonaldehyd unter Bildung eines Halbmercaptales an:



Wir haben hier ein markantes Beispiel einer Substrataktivierung vor uns. *Schubert* (39) konnte dieses Halbmercaptal isolieren. Damit war auch eine einfache Deutung der Vergiftung der Milchsäurebildung im Muskel durch Halogenessigsäuren, die mit dem Coferment unter Thioätherbildung reagieren, gefunden. Jod- und Bromacetat und Jodacetamid setzen sich z. B. mit dem Thiol glatt um (40).

Alkalien greifen SH-Glutathion sehr leicht unter Abspaltung von H<sub>2</sub>S und elementarem Schwefel an. Die Beachtung der Temperaturabhängigkeit der Reaktion ließ auch hier die Hydrolyse der SS-Bindung klar zutage treten (24). Bei 30° beobachtet man die theoretische Ausbeute an Thiol. Temperatursteigerung führt auf Kosten des Thiols zu einer Erhöhung der H<sub>2</sub>S-Ausbeute. Zellphysiologisch beachtenswert ist die Leichtigkeit des Eintritts dieser Hydrolyse.

Zahlreiche Untersuchungen der letzten Jahre rückten bei hydrolysierenden Fermenten des Eiweißstoffwechsel-Thiol-disulfid-systeme in den Mittelpunkt des Interesses (41). Es ging dabei um grundsätzliche Fragen der Fermentforschung. In vorderster Front stand die pflanzliche Proteinase **Papain** aus dem Milchsaft eines tropischen Melonenbaumes, der *Carica papaya*. An ihr hatten *Graßmann u. Mitarb.* (42) im Jahre 1930 die grundlegende Entdeckung über die Aktivierbarkeit durch Thiole gemacht. An der Entwirrung der Verhältnisse hat eine Reihe von Arbeitskreisen Anteil. *Bersin* (41) vertrat mit Nachdruck die Ansicht, daß im Papain ein Fermentprotein mit den Eigenschaften eines Redoxsystems vorliegt und daß das aktive Enzym Thiolnatur besitzt. Diese Anschaugung

gestattet, das Verhalten des Papains einheitlich zu deuten. Das Enzym liegt heute als kristallisiertes Protein rein vor (43). Der Befund von *Balls u. Lineweaver* (44), daß im nativen Papain sich keine SH-Gruppen nachweisen lassen, sondern erst nach Denaturierung, dürfte an den nicht an kristallisierten Präparaten abgeleiteten Vorstellungen nichts ändern. Reinigte Präparate enthalten 1,5% organisch gebundenen Schwefel, der hauptsächlich als Cystein bzw. Cystin vorliegt. Reinigung des Rohenzymes führt zur Erhöhung des Cystingehaltes (45). Die Aktivität des Papains wird von dem Gleichgewicht: 2 Pa.SH (aktiv) ⇌ Pa.S—S—Pa. (inaktiv) beherrscht. Auf der einen Seite läßt sich das Enzym z. B. mit O<sub>2</sub> (+ Schwermetalle), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Jod oder Kaliumbromat reversibel inaktivieren. Andererseits führt Hydrierung mit Thiolen (SH-Glutathion, Cystein, Thioglykolsäure usw.) oder H<sub>2</sub>S zur vollen Aktivität zurück. Die vergiftende Wirkung von Schwermetallverbindungen (Cu-, Zn-, Hg- und Ag-Salze, organische Hg-Verbindungen) beruht auf der Blockierung der SH-Gruppe. Diese Inaktivierung kann mit HCN, H<sub>2</sub>S oder Thiolen, die Metallfermentkomplexe zerstören, aufgehoben werden. Man nimmt heute allgemein an, daß die spezifischen Reduktionsmittel die SS-Gruppen im Fermentmolekül selbst angreifen und im wesentlichen keine Schutzstoffe gegenüber Metallvergiftungen darstellen. Papain kann sogar durch Behandlung mit Disulfiden in schwach alkalischer Lösung aktiviert werden (45). Primär erfolgt hierbei eine Hydrolyse der SS-Bindung beim zugesetzten Disulfid, so daß damit ein enzymatischer Nachweis für die Möglichkeit dieser Reaktion vorliegt. Irreversible Inaktivierungen treten auf, wenn man die Oxydation des Thiolenzymes über die Disulfidstufe hinaustreibt oder die SH-Gruppen mit Jodacetat oder Jodacetamid reagieren läßt. Papain wird in der Pflanze von nieder- und wohl auch hochmolekularen Aktivatoren begleitet, unter denen jüngst SH-Glutathion nachgewiesen wurde (46). Warum im aktiven Ferment SH-Gruppen anwesend sein müssen, weiß man heute noch nicht. Für die Zelle wird das Zusammenspiel zwischen SH- und SS-Gruppen in Begleitstoffen und Enzym grundlegend sein. Dies berechtigt aber nicht dazu, die Anwesenheit funktioneller Gruppen im Fermentmolekül selbst zu leugnen (47).

Die Befunde am Papain übersteigen den engen Rahmen eines Einzelfalles. Auch mit industriellen Verfahren ergeben sich Beziehungen. Seit Jahrzehnten kennt man die enorme backverbessernde Wirkung sehr geringer Mengen von Oxydationsmitteln wie Kaliumbromat, Kaliumjodat und Ammoniumpersulfat, auf das Weizenmehl<sup>2)</sup>. Nach *Jørgensen* (48) schützen diese Verbindungen den Weizenkleber einfach vor dem hydrolytischen Abbau durch Hemmung der Weizenproteinase.

Dem Papain entspricht in allen tierischen Zellen das **Kathepsin**, das für die intracelluläre Proteolyse wichtig ist. Aktivierungs- und Hemmungsversuche lassen auch bei diesem Enzym an ein Thiol-disulfidsystem denken. Die Wirkungssteigerung durch H<sub>2</sub>S (49) und Thiole (50) ist genau so auffällig wie beim Papain. Jodessigsäure hemmt ebenfalls irreversibel. Auch das Kathepsin ist in der Zelle von SH-Glutathion als natürlichem Aktivator begleitet (51). In glutathionfreien Enzymlösungen lassen sich SH-Gruppen nachweisen. Da jedoch die Reindarstellung dieses empfindlichen Fermentes noch nicht durchgeführt ist, läßt sich seine Thiolnatur nicht mit Sicherheit behaupten.

Die **Urease** hingegen ist sicherlich ein Thiolenzym. Sie ist vor allem in der Pflanzenwelt, z. B. in Jack- und Sojabohnen, weit verbreitet und spaltet Harnstoff in NH<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub>. *Sumner* (52) stellte kristallisierte Urease zuerst her und *Sumner u. Poland* (53) fanden, daß das kristallisierte Enzymmolekül selbst freie SH-Gruppen enthält. Der Schwefelgehalt beträgt 1,2—1,3%, aber wahrscheinlich ist nur jedes 6. Schwefelatom als SH-Gruppe vorhanden. Aktivierungs- und Hemmungsercheinungen können mit einer direkten Veränderung an den SH-Gruppen des Enzyms selbst erklärt werden, wie zuerst *Hellerman u. Mitarb.* (54) nachwiesen. Auch hier hängt die Fermentwirksamkeit von dem Gleichgewicht: 2 Ur.SH (aktiv) ⇌ Ur.S—S.Ur (inaktiv) ab. Oxydationsmittel inaktivieren reversibel und Reduktionsmittel reaktivieren unter Thiol-

<sup>2)</sup> Auf 100 kg Mehl braucht man z. B. 2 g KBrO<sub>3</sub>. Das Volumen der Brote kann bis zu 50% erhöht werden.

bildung. Metallverbindungen, wie  $C_6H_5-Hg-Cl$ ,  $C_6H_5-Hg-OH$ ,  $Cu_2O$  und andere Schwermetallsalze hemmen durch Blockierung der SH-Gruppe. Auch diese Vergiftungen lassen sich durch  $H_2S$  oder Kaliumpcyanid rückgängig machen. Schließlich sei noch erwähnt, daß Urease durch Ultraviolettbestrahlung rasch irreversibel zerstört wird (55).

In Eiweiß, Tränen und anderen tierischen Flüssigkeiten kommt ein bakteriolytisches Prinzip, das **Lysozym**, vor. Meyer u. Mitarb. (56) reinigten diesen Wirkstoff aus Eiweiß und studierten seine Eigenschaften. Er enthielt 0,62% Schwefel als SH-Gruppen und scheint ein basisches Polypeptid zu sein. Die Aktivität des Lysozyms gegenüber Bakterien wird durch Peroxyde, Jod,  $Cu_2O$ , Jodessigsäure und Alkali leicht zerstört. Die Inaktivierungen mit Jod oder  $Cu_2O$  lassen sich durch  $H_2S$  oder Cyanid wieder aufheben. So ist auch in diesem Fall die Annahme zulässig, daß für die Aktivität intakte SH-Gruppen notwendig sind. Über die Natur der Bindungen, die dieses lytische Prinzip angreift, ist wenig bekannt.

Auch beim Pneumokokken-**Hämolsin**, das Hämolyse der roten Blutkörperchen auslöst, ist die Parallelität mit Papain und Urease auffallend. Der Wirkstoff ist allerdings bisher nur in Extrakten untersucht worden (57).  $O_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $SeO_2$ , Jod und Ferricyankalium inaktivieren reversibel, während Natriumhydrosulfat,  $H_2S$  und Thiole wiederum aktivieren. Es ist aber noch nicht entschieden, ob die Oxydations- und Reduktionsmittel auf Hämolsin selbst oder auf notwendige Begleitstoffe einwirken.

Bemerkenswert ist, daß auch die Dehydraseforschung mit der Thiolchemie verknüpft werden konnte. Neuere Befunde sprechen dafür, daß die **Succinodehydrase**, die im Muskel die Dehydrierung der Bernsteinsäure zu Fumarsäure bewirkt, ein Thiolprotein ist (58). Die reduzierte Komponente dieses Systems gibt ihren Wasserstoff über die Cytochrome und das Atmungsferment an den molekularen Sauerstoff ab. Nach Hopkins (58) können SS-Glutathion und Cystin die SH-Gruppen des Ferments dehydrieren. Die damit verknüpfte Inaktivierung ist reversibel. Auch Cu-Ionen, Maleinsäure und Alloxan vergiften, und schließlich ist noch die irreversible Hemmung durch Jodessigsäure erwähnenswert. Ferner deutet die Schwächung der Aktivität durch Ferricyankalium und ihre Steigerung durch Natriumhydrosulfat auf die Anwesenheit von SH- bzw. SS-Gruppen hin. Der direkte Nachweis von SH-Gruppen in der Succinodehydrase ist noch zu erbringen.

In der Klasse der Hormone bietet das **Insulin** ein besonders markantes Beispiel eines schwefelhaltigen Naturstoffes. Insulin aus der Bauchspeicheldrüse, das den Kohlenhydratstoffwechsel reguliert, stellte Abel (59) in kristallisierter Form rein dar; es erwies sich als eine Protein-Zink-Verbindung (60). Vor 15 Jahren veröffentlichten Abel u. Geiling (61) eine berühmte Untersuchung mit dem Titel: „Ist Insulin eine labile Schwefelverbindung?“ Sie fanden, daß durch heiße Sodalösung eine beträchtliche  $H_2S$ -Menge aus dem Hormon abspaltbar ist und daß die Menge dieses sog. „sodalabilen“ Schwefels mit der Wirksamkeit ihrer verschiedenen Präparate parallel ging. Diese wichtige Beobachtung führte zum kristallisierten Insulin, das den sehr hohen Schwefelgehalt von 3,2–3,3% besitzt. Der Schwefel ist fast ausschließlich als Cystin (12%) vorhanden (62). Nimmt man das Molekulargewicht zu 35 000 an (63), so errechnen sich rd. 18 Cystinreste im Molekül. Insulin ist ein physiologisch aktives Disulfid bemerkenswerter Art. Intakte SS-Gruppen sind diesmal für die Aktivität wesentlich. Jeder chemische Eingriff an diesen funktionellen Gruppen führt sofort zu einer völligen Inaktivierung, die nicht mehr reversibel ist wie bei Papain oder Urease. Viele Arbeiten beschäftigen sich mit diesen Fragen. Man strebte die Deutung der Hormoninaktivierung und Kenntnisse über den Molekülaufbau an, beachtete aber mitunter Ergebnisse der Disulfidchemie nicht genügend. Reduktionsmittel inaktivieren durch Hydrierung der SS-Gruppen. Dabei ist die Einwirkung von nascierendem Wasserstoff oder von  $H_2S$  (64) nicht so aufschlußreich geworden wie die zuerst von du Vigneaud u. Mitarb. (65) und später von anderen (66) studierte Reduktion mit Thiolen, wie SH-Glutathion, Cystein, Thioglykol- oder Thiomilchsäure. Bei dieser Thiolinaktivierung, die stark pH-abhängig ist, ergab sich, daß die Inaktivierung der Reduktion der SS-Bindungen voraussetzt. Nach White u. Steyn (67) brauchen zu einer Herabsetzung der Wirksamkeit

auf die Hälfte nur 1–2 SS-Bindungen hydriert zu sein, aber eine Reoxydation mit Luftsauerstoff reaktiviert trotzdem nicht. Wenn man die Unversehrtheit des Gesamt moleküls als Voraussetzung für die Aktivität ansieht, braucht aber noch nicht auf eine besondere Reaktionsfähigkeit bestimmter SS-Gruppen geschlossen zu werden. Nur Freudenberg u. Mitarb. (68) gelang eine teilweise Regenerierung der Wirksamkeit bei Thiolinsulin durch Zusammenoxydation mit viel Cystein durch Hydroperoxyd.

Überaus empfindlich ist schließlich Insulin gegenüber Alkalien, und zweifellos bieten auch hier die SS-Gruppen die bevorzugten, wenn auch nicht die einzigen Stellen des Angriffes. Man ging dabei jahrelang unwichtigen Nebenreaktionen nach. Bald sah man die  $NH_3$ -, bald die  $H_2S$ -Abspaltung als charakteristisch an. Auch beim Insulin ist heute der experimentelle Beweis für die Hydrolyse der SS-Bindung dabei erbracht. Wird das Hormon bei  $40^\circ$  15 min mit n-Alkali behandelt, so findet man neben 14,5%  $H_2S$  die hohe Thiolausbeute von 36,4% (69). Bei jedem Studium der Inaktivierung ist die quantitative Bestimmung der entstehenden SH-Gruppen zu fordern. Sie allein ist für das Aufbrechen der SS-Bindungen charakteristisch. Auch Freudenberg u. Wegmann (66) wiesen diese Thiolbildung qualitativ nach und führen an, daß zur vollständigen Inaktivierung nur  $\frac{1}{10}$ – $\frac{1}{16}$  des Gesamtschwefels als  $H_2S$  abgespalten zu sein braucht. Aber es bedeutet keinen Gegensatz zu der Grundvorstellung, wenn zwischen Inaktivierung und  $H_2S$ -Abspaltung kein Zusammenhang besteht. Für den bemerkenswerten Befund, daß Insulin schon durch  $n/50$ -Alkali bei  $36^\circ$  innerhalb  $1\frac{1}{2}$  h völlig inaktiviert wird, fehlt noch die quantitative Thiolbestimmung. Freudenberg u. Münch (68) untersuchten kürzlich ebenfalls nur an Hand von  $NH_3$ - bzw.  $H_2S$ -Bestimmungen den Einfluß von pH und Temperatur auf die Alkaliaktivierung. Sie fanden, daß bei  $pH = 10,5$  Insulin in 15 h völlig unwirksam wird und dabei weder  $NH_3$  und  $H_2S$  noch Thiol entstehen. Aber dieser Befund allein rechtfertigt doch wohl noch nicht den weitgehenden Schluß, daß die Alkaliaktivierung den Schwefel überhaupt unberührt läßt. Hier können leicht Denaturierungserscheinungen und Schwierigkeiten des Nachweises von SH-Gruppen im nativen Eiweiß mit im Spiele sein. Insulin wird auch von schwefriger Säure,  $H_2O_2$  und Benzopersäure und durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht geschädigt.

Auch bei zwei Hormonen des Hypophysenhinterlappens, dem den Blutdruck steigernden **Vasopressin** (Pitressin) und dem den Uterus kontrahierenden **Oxytocin** (Pitocin), schenkte man in letzter Zeit dem Schwefelgehalt Beachtung. Gereinigte Präparate enthielten genau so viel Schwefel wie Insulin (70). Anzeichen für einen Zusammenhang zwischen Aktivität und Schwefelgehalt sind vorhanden. Die Stoffe liegen aber noch nicht völlig rein vor. Cystein scheint wohl SS-Bindungen zu hydrieren, aber keine ausgesprochene Schädigung hervorzurufen. Vor allem beim Oxytocin inaktiviert eine Reihe von Reaktionen, die SS-Bindungen angreifen (Benzopersäure,  $H_2O_2$ ,  $J_2$ ,  $Cl_2$ , Alkali,  $H_2S$ , Sulfit, Cyanid, ultraviolettes Licht) (71). Auch die Notwendigkeit der Anwesenheit von SH-Gruppen wird diskutiert (70).

Ferner gehören die **Schlängengifte** zu den schwefelhaltigen Naturstoffen. Micheel (72), Slotta (73) u. Wieland (74) u. Mitarb. untersuchten vor allem die neurotoxische Komponente dieser Gifte, die im wesentlichen lähmend auf das Atemzentrum wirkt und den Eiweißstoffen nahestehet. Hoch wirksame Neurotoxine aus Cobra-Arten enthielten über 5% Schwefel, und das kristallisierte Crot toxin aus Klapperschlängengift von Slotta (75) enthält 4% Schwefel, der zu fast 90% als Cystin anwesend ist. Es sind zwar Unterschiede zwischen den Giften der einzelnen Schlängenarten vorhanden, z. B. in der Molekülgröße, aber das Bauprinzip dürfte doch das gleiche sein. Zwischen dem Schwefelgehalt der Toxine und der Wirksamkeit besteht ein enger Zusammenhang. Während Micheel (76) zunächst in Proteinen bisher nicht nachgewiesene Bindungsarten des Schwefels diskutierte, hat Slotta (77) gezeigt, daß in den Neurotoxinen normale SS-Bindungen vorliegen. Auch im Cobra-Neurotoxin sind andere S-Formen als diese bis jetzt noch nicht bündig bewiesen. Die Alkalabilität der SS-Bindungen ist besonders groß. Hydrierung der SS-Gruppen im Klapperschlängen-Neurotoxin durch Cystein hebt die Giftigkeit auf. Besonders eingehend be-

schäftigte man sich mit der Sulfiteinwirkung, die, wie zuerst Micheel (78) zeigte, zur Inaktivierung führt und bei der SH-Gruppen auftreten. Nach Slotte (77) wird dabei die SS-Bindung nach Gleichung X aufgesprengt.

Die Reaktionsfähigkeit schwefelhaltiger Wirkstoffe von Proteinnatur förderte ganz allgemein das Interesse an dem Schwefelgehalt der **Eiweißstoffe**. Proteine können Thiole oder Disulfide sein, und das Gleichgewicht zwischen beiden Formen im Gewebe hat zellphysiologische Bedeutung. Der Wasserstoff der Thiolproteine lässt sich nach Mirsky u. Anson (79) auf Cystin, auf 2,6-Dichlorphenol-indophenol (80) oder auf die gefärbten Radikale Porphyrindin oder Porphyrrexid nach Kuhn u. Desnuelle (81) übertragen und damit quantitativ bestimmen. SS-Gruppen andererseits reduziert man z. B. mit Thioglykolsäure.

Von den Veränderungen am Eiweißmolekül interessiert heutzutage vor allem die Denaturierung mit Hitze, Harnstoff (82) oder Ultraviolettbestrahlung, bei der SH-Gruppen nachweisbar werden, die im nativen Produkt fehlen. Man hat auch diese Thiolbildung mit einer Hydrolyse der SS-Bindung in Zusammenhang gebracht. Die SH-Gruppen können aber auch im nativen Eiweiß gewissermaßen „maskiert“ sein. Im Eieralbumin, Globin, Edestin, Exelsin und Amandin lassen sich SH-Gruppen nur im denaturierten Zustand nachweisen, während sie im Serumalbumin und -globulin, in Gliadin und Zein auch dann nicht auftreten. Wie Harnstoff wirken auch seine Derivate oder Guanidinchlorhydrat und Derivate. Greenstein (83) hat die bei solchen Denaturierungen erscheinenden SH-Gruppen durch Titration mit Porphyrindin quantitativ ermittelt. Burk (84) sieht den Grund für das Auftreten von SH-Gruppen in einer Molekülverkleinerung in den Harnstofflösungen.

Über die Einwirkung von Alkali auf einfache Eiweißkörper fehlen systematische Untersuchungen. Daß Alkali  $H_2S$  abspaltet, ist längst bekannt. Dies hat ja zu dem irreführenden Begriff des „labilen“ Schwefels in Proteinen geführt. Primär muß wiederum Thiolbildung gefordert werden. Dies gilt auch für die bekannte Schwefelbleiprobe. Am Metakeratin wurde jüngst die Alkalieinwirkung so diskutiert (69). Wenn Sullivan u. Mitarb. (85) bei sauer und alkalisch dargestellten Gluteninpräparaten aus Weizenmehl Unterschiede im Cystingehalt, aber nicht im Schwefelgehalt finden, so ist das zu erwarten. Die SS-Bindung ist eben auch in Eiweißstoffen leicht ohne Abspaltung von  $H_2S$  angreifbar. Schließlich haben Wels u. Mitarb. (86) über die Bildung von Thiol und  $H_2S$  bei der Bestrahlung von Hühnereiweißlösungen berichtet und hieran Bemerkungen über die stoffwechselfördernde Wirkung des Lichtes bei der Bestrahlung der Haut geknüpft.

Am sinnfälligsten kann man an den schwefelreichsten Proteinen, den Keratinen, u. zw. an Schafwolle erweisen, wie die Reaktionsfähigkeit des Schwefels das Gesamtverhalten beherrscht. Keratine enthalten 3–4% Schwefel als Cystin. Auch bei der Wollfaser wird die Widerstandsfähigkeit mit auf den hohen Cystingehalt der sie aufbauenden Keratinschichten zurückgeführt. In der Wollfaser sollen die langen, parallel zur Faserachse angeordneten Peptidketten untereinander durch die SS-Bindungen des Cystins verknüpft und damit verfestigt sein (Astbury u. Speakman) (87). Der morphologische Aufbau des Wollhaars soll hier außer Betracht bleiben. Trotzdem bieten die SS-Bindungen der Wolle eine Reihe von spezifischen Angriffs möglichkeiten, die die guten technologischen Eigenschaften dieser Faser empfindlich schädigen können. Der Zusammenhang zwischen Güte der Wollfaser und Schwefelgehalt ist in der Wollindustrie eine alte Erfahrungstatsache. Gerade heutzutage ist eine schonende Behandlung dieses wichtigen Rohstoffes dringend notwendig. Bei der Verarbeitung in der Textilindustrie kommt die Schafwolle mit Alkalien, heißem Wasser oder Wasserdampf, Reduktions- und Oxydationsmitteln in Berührung. Hierbei können in erster Linie die SS-Bindungen im Sinne der Umsetzungen an einfachen Disulfiden angegriffen werden. Alkalien und heißes Wasser brechen die SS-Bindungen hydrolytisch auf (88). Der erforderliche Thiolnachweis gelingt ohne weiteres. Wahrscheinlich bilden sich auch durch Zerfall von  $CH_2SOH$ -Gruppen auf der Faser CO-Gruppen (89). Solche Veränderungen auf der Wollfaser hatten umfangreiche Diskussionen über die Beeinflussung der Faserfestigkeit im Gefolge und lösten neue Fragestellungen aus (90).

Zugleich war die genaue Durcharbeitung der Hydrolyse die Veranlassung zur Ausarbeitung einer neuen Methode zum Nachweis von Faserschädigungen<sup>3</sup>. Sie beruht auf dem Vergleich von Gesamtschwefel zu Cystinschwefel, wodurch eine zahlenmäßige Angabe der Schädigung möglich wird. Abb. 1 zeigt z. B. die Überprüfung technischer Verfahren von Wollwäsche. Man sieht, wie der Gesamtschwefel erhalten bleibt, aber der Cystinschwefel absinkt und die alkalische Wäsche die Cystinbindungen stärker angreift.

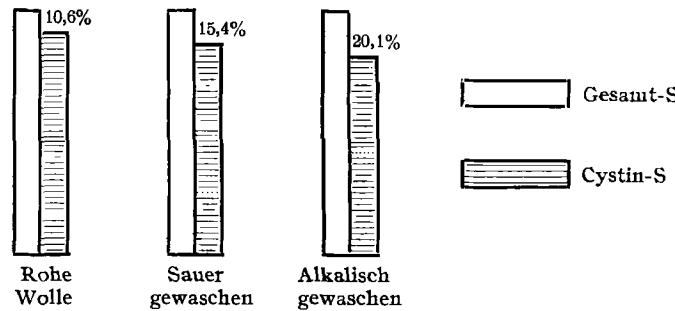


Abb. 1. S-Bilanz von gewaschener Schafwolle.

Die ermittelten Schädigungszahlen stehen mit der Abnahme mechanischer Fasereigenschaften (Einzelfaserfestigkeit und -bruchdehnung) im Einklang. Auch bei den Åscher- und Schwöde-Verfahren zur Enthaarung von Schaffellen, die mit Kalk und Natriumsulfid arbeiten, spielt die hydrolytische Aufspaltung der SS-Bindung eine Rolle. Zugleich kann aber durch das Sulfid eine Reduktion der Disulfidsprozesse erfolgen. Beide Reaktionen dienen der Zerstörung der Keratinstruktur in der Epidermis und lockern die Haare. Man kann durch Reduktion mit Thioglykolsäure in alkalischer Lösung (91) sämtliche SS-Bindungen in der Wolle aufbrechen; damit ist eine vollständige und irreversible Zerstörung des Faserbaues verbunden.

Wolle löst sich ferner in einer alkalischen Lösung von Kaliumcyanid auf. Kochen von Wolle mit 5%igem Natriumbisulfit führt eine Kontraktion von 30% herbei. Bei dieser Sulfiteinwirkung entstehen SH-Gruppen (92). Auch Chlorierung und Wasserstoffperoxyd-Bleiche, zwei viel geübte Verfahren der Veredelung von Wolltextilien, greifen die SS-Bindungen an. Interessante und völlig deutbare Schädigungen an Schafwolle ergeben sich schließlich bei Belichtung (93), die primär ebenfalls mit einer Hydrolyse der SS-Bindung unter Thiolbildung einsetzt. Damit erfahren auch die oft beträchtlichen Schädigungen an rohen Schafwollen durch Umweltseinflüsse bei der Haltung der Tiere, wie Feuchtigkeit, Wärme, Licht und Luft, und damit die Schwankungen im Schwefelgehalt und die merkwürdige Schwefelverteilung längs der Wollfaser eine vernünftige Erklärung.

Die Reaktionsfähigkeit des Schwefels in Naturstoffen überrascht ob ihrer Mannigfaltigkeit. Mit Untersuchungen in dieser Richtung röhrt man an die Grundziele biochemisch ausgerichteter Forschung. Es ist schon heute nicht zu leugnen, daß das Studium des Schwefels in Naturstoffen uns wertvolle Erkenntnisse in wissenschaftlicher und technischer Hinsicht brachte. Noch aber liegen auf diesem Arbeitsgebiet für die Forschung dankbare Probleme bereit.

#### Schrifttum.

- (1) Buffa, J. physiol. path. gén. **6**, 645 [1904]. — (2) A. Heffter, Medizin. Naturw. Arch. I, 81 [1908]. — (3) V. Arnold, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **70**, 314 [1910/11]. — (4) Vgl. Th. Börsig, Biochem. Z. **245**, 466 [1932]; A. Schöberl, M. Wiesner, Liebigs Ann. Chem. **507**, 111 [1933]. — (5) Th. Börsig, W. Logemann, ebenda **505**, 1 [1933]; O. Schales, Ber. dtsc. chem. Ges. **71**, 447 [1938]. — (6) N. W. Pirie, Biochemical J. **25**, 1565 [1931]; A. Schöberl, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **209**, 231 [1932]; Ber. dtsc. chem. Ges. **70**, 1186 [1937]. — (7) N. W. Pirie, Biochemical J. **25**, 614 [1931]. — (8) R. Andreassch, Ber. dtsc. chem. Ges. **12**, 1390 [1879]. — (9) N. Hellström, Z. physik. Chem. Abt. A **157**, 242 [1931]; **163**, 33 [1932]. — (10) M. P. Schubert, J. biol. Chemistry **111**, 67 [1935]; **114**, 341 [1936]. — (11) V. N. Patieff, H. Pines, S. B. Friedman, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2731 [1938]. — (12) G. Åberg, B. Holmberg, Ber. dtsc. chem. Ges. **66**, 1193 [1933]. — (13) E. J. Morgan, E. Friedmann, Biochemical J. **32**, 733 [1938]. — (14) S. Akabori, T. Kaneko, Bull. chem. Soc. Japan **14**, 1 [1939]. — (15) Vgl. A. Schöberl, Liebigs Ann. Chem. **507**, 111 [1933]. — (16) Th. Börsig, J. Steudel, Ber. dtsc. chem. Ges. **71**, 1015 [1938]. — (17) G. Toennies, J. biol. Chemistry **122**, 27 [1937]. — (18) A. Schöberl, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **216**, 193 [1933]. — (19) P. W. Preisler, D. B. Preisler, J. physic. Chem. **38**, 1099 [1934]. — (20) P. W. Preisler, J. Amer. chem. Soc. **54**, 2984 [1932]. — (21) Vgl. A. Schöberl, E. Ludwig, Ber. dtsc. chem. Ges. **70**, 1422 [1937]. — (22) A. Schöberl, F. Krumeck, ebenda **71**, 2361 [1938]. — (23) A. Schöberl, H. Eck, H. Braun, Liebigs Ann. Chem. **522**, 97 [1936]; **542**, 274 [1939]. — (24) A. Schöberl, Th. Hornung, P. Rambacher, ebenda **534**, 210 [1938]; **558**, 84 [1939]. — (25) P. Szendrő, U. Lampert, F. Wrede, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **228**, 16 [1933]; Th. Börsig, ebenda **222**, 177 [1933]. — (26) A. Schöberl, Klin. Wschr. **15**

<sup>3</sup>) Ausführliche Mitteilung hierüber erfolgt demnächst.

- 452 [1936]. — (27) K. Shinohara, N. Kilpatrick, J. biol. Chemistry **105**, 241 [1934]; J. J. Routh, ebenda **128**, 147 [1938]. — (28) C. Voegelin u. Mitarb., ebenda **93**, 435 [1931]. — (29) Vgl. O. Warburg, Biochem. Z. **187**, 255 [1927]. — (30) F. G. Hopkins, Elliott, Proc. Roy. Soc. London Ser. B **109**, 50 [1931]. — (31) P. J. G. Mann, Biochemical J. **28**, 785 [1932]. — (32) N. U. Meldrum, H. L. A. Tarr, ebenda **29**, 108 [1935]. — (33) A. Schöberl, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **201**, 167 [1931]. — (34) Vgl. Th. Wagner-Jauregg, Möller, ebenda **236**, 222 [1935]. — (35) S. Eulbacher, H. Bauer, ebenda **254**, 275 [1938]. — (36) E. J. Bigwood, J. Thomas, C. R. Soc. Biol. **120**, 69 [1935]. — (37) F. G. Hopkins, Biochemical J. **19**, 987 [1925]. — (38) O. Meyerhof, K. Lohmann, Naturwiss. **20**, 389 [1932]; Biochem. Z. **254**, 322 [1932]. — (39) M. P. Schubert, J. biol. Chemistry **111**, 671 [1935]; vgl. Th. Beringer, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 560 [1935]. — (40) F. Dickens, Biochemical J. **27**, 119 [1931]; C. V. Smythe, J. biol. Chemistry **114**, 801 [1936]. — (41) Zusammenfassungen: Th. Beringer, Ergebn. Enzymforschg. **4**, 68 [1935]; L. Hellerman, Physiol. Rev. **17**, 454 [1937]. — (42) Vgl. W. Graßmann, Biochem. Z. **279**, 131 [1935]. — (43) A. K. Balls, H. Lineeweaver, R. R. Thompson, Science, New York **88**, 379 [1937]. — (44) A. K. Balls, H. Lineeweaver, Nature **144**, 518 [1939]. — (45) A. Schöberl, M. Fischer, Biochem. Z. **302**, 310 [1939]. — (46) C. V. Ganapathy, B. N. Sastri, Proc. Indian Acad. Sci. Sect. B, **8**, 399 [1938]. — (47) C. Oppenheimer: Fermente u. ihre Wirkungen, Suppl. Lit. **6**, S. 908. — (48) H. Jorgensen, Biochem. Z. **280**, 1 [1935]. — (49) E. Waldschmidt-Leitz u. Mitarb., Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **188**, 17 [1930]. — (50) W. Graßmann u. Mitarb., ebenda **194**, 124 [1931]. — (51) E. Waldschmidt-Leitz u. Mitarb., ebenda **198**, 260 [1931]. — (52) J. P. Sumner, Ergebn. Enzymforschg. **1**, 295 [1932]. — (53) J. P. Sumner, L. O. Poland, Proc. Soc. exp. Biol. Med. **30**, 553 [1933]. — (54) L. Hellerman u. Mitarb., Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **18**, 855 [1932]. — (55) L. Pillemer u. Mitarb., J. biol. Chemistry **128**, 365 [1937]. — (56) K. Meyer u. Mitarb., ebenda **113**, 303 [1936]. — (57) H. Schwachman, L. Hellerman, P. Cohen, ebenda **107**, 257 [1934]. — (58) F. G. Hopkins, E. J. Morgan, C. Lutwak-Mann, Biochemical J. **32**, 1829 [1938]; H. r. Euler, H. Hellström, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **255**, 159 [1938]. — (59) J. J. Abel, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **12**, 132 [1926]. — (60) D. A. Scott, Biochemical J. **28**, 1592 [1934]. — (61) J. J. Abel, M. K. Geitling, J. Pharmacol. exp. Therapeutics **25**, 423 [1925]. — (62) G. L. Miller, V. du Vigneaud, J. biol. Chemistry **118**, 101 [1937]. — (63) T. Svedberg, Nature **127**, 438 [1931]. — (64) K. Freudenberg, W. Dirschler, H. Eyer, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **202**, 128 [1931]. — (65) V. du Vigneaud u. Mitarb., J. biol. Chemistry **94**, 233 [1931/32]. — (66) O. Wintersteiner, ebenda **102**, 473 [1933]; K. Freudenberg u. Mitarb., Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **213**, 226 [1932]; **233**, 159 [1935]. — (67) A. White, K. G. Stern, J. biol. Chemistry **119**, 215 [1937]. — (68) K. Freudenberg, A. Münch, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **263**, 1 [1940]. — (69) A. Schöberl, P. Rambacher, Liebigs Ann. Chem. **538**, 84 [1939]. — (70) R. R. Seacock, V. du Vigneaud, J. Pharmacol. exp. Therapeutics **54**, 433 [1935]. — (71) K. Freudenberg u. Mitarb., Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **238**, 172 [1935]; J. M. Gulland, S. St. Randall, Biochemical J. **29**, 378, 391 [1935]. — (72) F. Michel, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 68 [1939]. — (73) K. H. Slotta u. Mitarb., ebenda **71**, 1623 [1938]. — (74) H. Wieland, W. Konz, S.-B. math.-nat. Abt. bayer. Akad. Wiss. **1936**, 177. — (75) K. H. Slotta u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1076, 1082, [1938]. — (76) F. Michel, H. Schnitz, ebenda **71**, 703 [1938]. — (77) K. H. Slotta, H. L. Fraenkel-Conrat, ebenda **71**, 264, 1623 [1938]. — (78) F. Michel u. Mitarb., Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **249**, 157 [1937]. — (79) A. E. Mirsky, M. L. Anson, J. gen. Physiol. **18**, 307 [1935]. — (80) A. Todrick, E. Walker, Biochemical J. **31**, 292 [1937]. — (81) R. Kuhn, P. Desnuelle, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **251**, 14 [1938]. — (82) F. G. Hopkins, Nature **126**, 328 [1930]. — (83) J. P. Greenstein, J. biol. Chemistry **125**, 501 [1938]. — (84) N. F. Krob, ebenda **120**, 69 [1937]. — (85) M. X. Sullivan u. Mitarb., ebenda **125**, 183 [1938]. — (86) P. Wels, M. Jokisch, Strahlentherapie **58**, 1 [1937]. — (87) W. T. Astbury, Kolloid-Z. **33**, 130 [1938]. — (88) Unveröffentlichte Versuche d. Vf. (Diss. P. Rambacher, Würzburg 1939); vgl. J. A. Crowder, M. Harris, J. Res. nat. Bur. Standards **16**, 475 [1936]. — (89) A. Schöberl, Oologium **7**, 412 [1936]. — (90) J. P. Speakman u. Mitarb., J. Soc. Dyers Colourists **52**, 335, 380, 423 [1936]. — (91) D. R. Goddard, L. Michaelis, J. biol. Chemistry **106**, 605 [1934]. — (92) F. Elswoth, H. Phillips, Biochemical J. **32**, 837 [1938]. — (93) M. Harris, A. S. Smith, J. Res. nat. Bur. Standards **30**, 563 [1938]; P. R. McMahon, J. P. Speakman, Trans. Faraday Soc. **33**, 844 [1937].

Eingeg. 27. Februar 1940. [A. 29.]

## Die Herstellung von Schwefelkohlenstoff

Von Dipl.-Chemiker Dr. W. WITT, Wuppertal-Elberfeld

Bei der Herstellung von Zellwolle, Kunstseide, Cellulosehydratfolien, von künstlichen Borsten, Zelljute oder Viscoseschwämmen werden, soweit die angeführten Gebilde nach dem Viscoseverfahren hergestellt werden, auf 100 Teile  $\alpha$ -Cellulose, je nach dem angewandten Verfahren, 28—35 Teile  $\text{CS}_2$  benötigt. Wenn man allein die Zellwolle-Produktionsziffern des vergangenen oder des laufenden Jahres betrachtet, kann man sich einen ungefähren Begriff von der in Deutschland zurzeit hergestellten  $\text{CS}_2$ -Menge machen. Braucht doch ein mittelgroßes Zellwollewerk monatlich 500—600 t  $\text{CS}_2$ , das sind 30—40 große Kesselwagen. Nicht unerhebliche Mengen werden zudem noch als Extraktionsmittel für Fette, als Schädlingsbekämpfungsmittel, zur Herstellung von Flotationsmitteln ( $\text{äthyl-xanthogensaure Alkalinalze}$ ) und als Lösungs- und Quellmittel bei der Vulkanisation von Kautschuk gebraucht. Alle diese zuletzt genannten Verwendungszwecke zusammengekommen reichen allerdings in ihrer wirtschaftlichen Bedeutung bei weitem nicht an die in der Kunstseide-Zellwolle-Industrie verarbeiteten  $\text{CS}_2$ -Mengen heran.

Es gibt in Deutschland nur einige wenige Fabriken, die sich mit der  $\text{CS}_2$ -Herstellung befassen. Es ist daher nicht verwunderlich, daß im Zuge der Rationalisierung der Zellwolleherstellung einige große Zellwollewerke jetzt dazu übergehen,  $\text{CS}_2$  an Ort und Stelle selbst herzustellen. Die Gründe dafür liegen auf der Hand: 1. Ersparnis der recht erheblichen Frachtkosten, 2. Ersparnis der Anschaffungskosten für Transporteinrichtungen (vor allem Spezialkesselwagen), 3. Unabhängigkeit von auftretenden Transportschwierigkeiten, 4. gestaltet sich die Herstellung von  $\text{CS}_2$  in einem neu zu errichtenden modernen Werk wesentlich wirtschaftlicher, als in den zurzeit bestehenden teilweise recht veralteten Betrieben. Außerdem ist bei weiterem starken Anwachsen der Zellwolleerzeugung zu erwarten, daß die bestehenden  $\text{CS}_2$ -Betriebe mit dieser Entwicklung nicht Schritt halten können.

Es gibt in der Literatur eine ganze Reihe von Verfahrens- und Vorrichtungspatenten, die die Herstellung von  $\text{CS}_2$  betreffen, es sei aber an dieser Stelle schon gesagt, daß sie alle doch mehr oder weniger theoretisches Interesse haben oder über das Versuchsanlagestadium nicht hinausgekommen sind.

**Retorten.** Das wichtigste und in Deutschland fast ausschließlich angewandte Verfahren arbeitet mit stehenden bzw. hängenden gußeisernen Retorten, die mit Hartholzkohlestücken von Wallnuß- bis Faustgröße gefüllt und von außen mit Generatorgas beheizt werden. Von unten nach oben streicht dann durch die zu dunkler Rotglut erhitzte Holzkohlesäule dampfförmiger Schwefel. Am oberen Ende der Retorte entweicht  $\text{CS}_2$  über eine mit flüssigem Schwefel gefüllte Vorlage und schlägt sich im gekühlten „Rohkessel“ nieder. Die Temperatur, auf die die Retorten erhitzt werden müssen, liegt zwischen 850 und 950°; infolgedessen korrodiert das Retorteneisen schnell. Zudem verhindert eine einmal gebildete Schicht von Schwefeleisen weiteren Angriff des Schwefels nicht, die

Reaktion schreitet vielmehr fort, bis schließlich die ganze Retortenwand von innen her korrodiert ist und die Retorte brüchig und undicht wird. Die Angaben über die Lebensdauer der Retorten schwanken in der Literatur in weiten Grenzen (2—14 Monate). Nach Erfahrungen des Verfassers liegen die Werte, die der Betrieb zeigt, um 5—6 Monate.

Um die an sich recht kurze Lebensdauer der gußeisernen Retorten zu erhöhen, hat man zunächst versucht, die Retorten mit Schamottesteinen auszukleiden. Diese Retorten haben aber anscheinend nicht allen Erwartungen entsprochen; durch ungleichmäßiges Beheizen entstanden Spannungen, es bildeten sich Risse zwischen Eisenkern und Schamotte, und außerdem setzt ja das Schamottematerial dem Wärmedurchgang doch einen recht erheblichen Widerstand entgegen. Dann versuchte man die Retorten ganz aus feuерfestem Material zu machen, also ohne Eisenkern. Die Erfahrung hat gezeigt, daß, wenn diese Retorten einigermaßen die Dimensionen der Gußeisenretorten haben, sie schon kurz nach dem Anheizen, also nach wenigen Betriebsstunden oder Tagen, Risse bekommen und auseinanderbrechen. Kleine Stücke kann man wohl gleichmäßig beheizen, nicht aber Retorten von 2—3 m Höhe und 50—90 cm Dmr.

Endlich hat man dann mit Erfolg versucht, durch Zusätze zum Eisen, wie Mo, W, V, Ni u. a. m., die Korrosion hintan zu halten. Die Lebensdauer der Retorten ist dadurch um mehrere Monate verlängert worden. Allerdings steht der hohe Anschaffungspreis noch nicht im rechten Verhältnis zum erzielten Erfolg. Es spricht aber nichts dagegen, daß bei weiteren Versuchen in dieser Richtung eine geeignete Legierung gefunden wird, die allen Ansprüchen bezüglich Korrosionsfestigkeit und Preiswürdigkeit gerecht wird.

Übrigens sind nicht nur die ausgemauerten, sondern auch die gußeisernen Retorten sehr empfindlich gegen Abkühlung. Würde man den  $\text{CS}_2$ -Produktionsprozeß unterbrechen, die Retorten abkühlen lassen und wieder aufheizen, so würden die Retorten, wenn sie schon einige Zeit in Betrieb waren, als Folge des ungleichen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Eisensulfid und Eisen in kürzester Zeit undicht werden. Das Anheizen der Retorten geschieht sehr vorsichtig und erstreckt sich über mehrere Tage. Sobald die Temperatur von etwa 800° erreicht ist, werden sie mit Holzkohle beschickt und dann Schwefel zugegeben. Im Verlauf einer Kampagne muß dann wegen der Bildung von Schwefeleisen im Innern der Retorte die Heiztemperatur bis auf 1000° gesteigert werden.

Ein zeitweiliges oder auch nur kurzes Erhitzen auf über 1000° hat fast immer ein Zerbrechen oder Undichtwerden der Retorte zur Folge, denn es wird dann nicht selten sogar die Schmelztemperatur des Eisens nahezu erreicht. Außerdem ist bei diesen Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem Eisen und dem überhitzten Schwefeldampf so groß, daß die Retortenwand fast augenblicklich zerstört wird. Wenn auch die Temperaturen der Öfen, in denen die Re-