

wird für die Bestimmung derselben doch die Oberfläche des Öles eine größere Rolle spielen als bei dem Entweichen der ersten Gase in die umgebende Luft bei der Bestimmung des Flammpunktes.

Tabelle 2.

	Flammpunkt		Brennpunkt	
	mit kleiner Menge Grad	normal Grad	mit kleiner Menge Grad	normal Grad
Destillat . . . . .	105	107	133	124
Rohöl . . . . .	119	123	189	169
Schweröl . . . . .	132	129	159	159
Spindelöl . . . . .	139	140	170	165
Transformatoröl . . . . .	158	161	194	189
Desgl. . . . .	162	163	202	192
Desgl. . . . .	177	174	213	204
Maschinenöl . . . . .	177	183	206	212
Gasöl (?) . . . . .	200	200	243	228
Schmieröl . . . . .	200	198	262	257
Motorenöl . . . . .	207	208	257	246
Desgl. . . . .	222	222	275	260
Pumpenöl . . . . .	227	225	278	269
Schmieröl . . . . .	230	229	285	270
Autoöl . . . . .	227	232	287	283
Motorenöl . . . . .	242	242	297	284
Zylinderöl . . . . .	269	269	335	314
Motorenöl . . . . .	290	283	363	336
Zylinderöl . . . . .	327	319	—	—

Nach diesen Arbeiten ist es ohne weiteres möglich, mit 20 ccm Öl, selbst sogar mit 15 ccm, eine völlig exakte Schmieröluntersuchung auszuführen, indem man zunächst im Vogel-Ossag-Apparat die Viskosität bzw. Viskositätskurve feststellt, dann das spezifische Gewicht im 10 ccm-Pyknometer ermittelt, mit 5 ccm Öl den Säuregehalt bestimmt, den Flammpunkt mit kleiner Menge feststellt und dieses Material gleich zur Bestimmung des Aschengehaltes im gleichen Tiegel weiter verwendet.

Bei der Ausführung der Kontrollbestimmungen sind wir von Dr. Hedwig Ramer und Dr. H. Selberg in dankenswerter Weise unterstützt worden, wofür wir ihnen auch an dieser Stelle verbindlichst danken. Besonders danken möchten wir auch dem Verein deutscher Ingenieure, der die Ausführung der Arbeit unterstützte, die mit im Interesse des Arbeitsprogramms des Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik ausgeführt wurde. Es wird um Stellungnahme zu den behandelten Fragen möglichst bis 1. April 1927 an die Verfasser oder den „Deutschen Verband für die Materialprüfungen der Technik“, Berlin NW 7, Friedrich-Ebert-Straße 27, gebeten. [A. 267.]

## Über die Aktivierung des fermentativen Stärkeabbaus

von HANS PRINGSHEIM.

Chemisches Institut der Universität Berlin.

(Eingeg. 1. Sept. 1926.)

Die gewaltige Entwicklung der Fermentchemie in den letzten Jahren, welche ihren Niederschlag in den umfangreichen Werken von H. v. Euler und C. Oppenheimer gefunden hat, erhebt diesen Wissenszweig zu einem besonderen Forschungsgebiet. Wir können in ihm verfolgen, wie sich einerseits das Studium der Fermente besonders in Anlehnung an die physikalische und die Kolloidchemie entwickelt, wie die präparative Reinigung und Anreicherung der Fermente fortschreitet; wir können beobachten, wie die Einbeziehung fermentchemischer Methoden die Erkenntnis der Substrate, besonders der hochmolekularen Naturstoffe, aus der Reihe der Kohlenhydrate und Eiweißarten befruchtet, und wir

sehen zum Schluß, wie wertvoll auch das Eindringen in das Gefüge dieser Stoffklassen mit rein chemischen Methoden für die Entwicklung der Enzymchemie ist.

Zwei Eigenschaften sind für die biologischen Katalysatoren besonders charakteristisch: ihre der lebendigen Materie, aus der wir sie stets entnehmen, nahe verwandte Unbeständigkeit z. B. gegenüber höheren Temperaturgraden und ihre feine, ja spezifische Einstellung auf den Zustand ihrer Umgebung und ihrer Substrate; die erstere kommt in der Anpassung an bestimmte Aciditätsverhältnisse, die letztere in der spezifischen Einstellung auf die Konstitution und Konfiguration der Fermentsubstrate zum Ausdruck.

### I.

Ein besonderes Kapitel der Enzymchemie ist die Beeinflussung der Fermente durch Aktivierungsstoffe, zu deren Wirkung das Studium der Hemmungsstoffe in mancher Beziehung das Spiegelbild darstellt. Mehr und mehr wird man zu der Überzeugung kommen müssen, daß die Fermente in ihrer Wirkung vielseitig durch Aktivatoren unterstützt und reguliert werden, und daß die Erforschung dieses Kapitels der Enzymchemie, welches heute nur einen verschwindend kleinen Umfang der zusammenfassenden Literatur einnimmt, sich in den nächsten Jahren stark entwickeln und wieder zu einem Sonderwissenschaftszweig werden wird. Denn fraglos spielt die Aktivierung und Hemmung biologischer Katalysen im Organismus der Tiere und der Pflanzen eine große Rolle.

Die bisher bekannt gegebenen, nicht sehr ausgedehnten, dafür aber um so wichtigeren Ergebnisse der Enzymaktivierung sind nun genau so wie die Wirkung der Fermente selbst sehr verschiedener Natur. Man kann solche recht unspezifischer Art, andere von ausgesprochen feiner Anpassung unterscheiden, ja zum Schlusse Aktivatoren benennen, durch deren Mitwirkung ein Ferment so umgestimmt wird, daß es zu einer Wirksamkeit auf ein neues Substrat gelangt und durch den Aktivator gewissermaßen zu einem neuen Ferment wird. In solchen Fällen kann man die Aktivatoren am besten als Fermenthilfsstoffe, Komplemente, bezeichnen.

Von dem Gedanken, daß die Fermente in gewissen Fällen im unfertigen Zustande als „Zymogene“ oder „Proenzyme“ abgesondert werden, also in Gestalt einer inaktiven Vorstufe, welche durch den Aktivator, z. B. ein Co-Enzym in das wirksame Ferment umgewandelt wird, scheint man auf Grund der neueren Untersuchungen mehr und mehr abzukommen. Die Vorstellung, daß das Pepsin im Magen als Pepsinogen abgesondert und erst durch die Salzsäure aktiviert wird, ist der Erkenntnis des begrenzten Wirkungsbereiches des Pepsins bei einer für andere Fermente ungewöhnlich sauren Reaktion gewichen. Die Anschauung, daß ein Aktivator selbst auf enzymatischem Wege ein Proenzym in ein Enzym umwandle, ist z. B. bei der Enterokinase widerlegt worden; nach den Untersuchungen von Waldschmidt-Leitz besteht vielmehr zwischen dem Trypsin und seinem Aktivator eine stöchiometrische Beziehung.

Zu den am wenigsten spezifisch wirkenden Aktivatoren gehören die der fettsplattenden Fermente, welche, wie z. B. die Gallensalze oder auch Kalkseifen, vornehmlich durch Adsorption dafür sorgen, die wasserlöslichen Enzyme mit dem unlöslichen Fett in Berührung zu bringen. Ganz abhängig in seiner Fähigkeit den Zucker in Alkohol zu vergären von seinem Co-Ferment ist das Enzymgemisch, welches wir Zymase nennen; nur in Gegenwart des von der

Zymase z. B. durch Dialyse abtrennbaren Aktivators kann die Phosphorylierung der vergärbaren Zucker, der Zymohexosen, vor sich gehen. Von besonderem Interesse ist die Entdeckung eines in ähnlicher Richtung wirkenden neuen Aktivators in der Hefe durch O. Meyerhof<sup>1)</sup>, welcher Glucose, Fructose und Mannose in einen Zustand versetzt, in dem sie, und zwar mit weit größerer Geschwindigkeit, als Glykogen und Stärke durch Muskel-extrakt in Milchsäure umgewandelt werden können; von großem Interesse ist die Tatsache, daß durch die Beigabe dieses Aktivators auch die Veresterung der Zucker durch anorganische Phosphorsäure, d. h. die Bildung von Hexosediphosphorsäure sich auf die Spitze treiben läßt. Auch von den Ureasen, den harnstoffspaltenden Fermenten, wird behauptet, daß sie von einem abtrennbaren Aktivator abhängig sind.

Von einer „Neuschaffung“ von Fermenten durch Aktivatoren kann man vornehmlich bei zwei eiweiß-spaltenden Fermenten sprechen, dem Papain und dem Trypsin, von denen das erstere durch Blausäure und das letztere durch die Enterokinase des Darmes aktiviert werden<sup>2)</sup>. In beiden Fällen verhalten sich das Ferment und das aktivierte Ferment wie zwei spezifisch verschiedene proteolytische Enzyme, in beiden Fällen wird durch die Beifügung des Aktivators das dem Enzym allein zugängliche Substrat erweitert, wenn auch in verschiedener Richtung. Beim Papain bewirkt die Blausäure die Ausdehnung der Wirksamkeit auf das Pepton, also auf ein Eiweißabbauprodukt, welches dem Papain allein unzugänglich ist, beim Trypsin hingegen verlegt die Enterokinase den Wirkungsbereich in die Richtung vom Trypsin allein unspaltbarer genuiner Eiweißstoffe, z. B. der Gelatine.

Die hier angeführten Aktivatoren sind alle für sich allein keine Fermente; sie können hitzebeständig sein wie die Blausäure, von relativ großer Hitzebeständigkeit wie das Co-Ferment der Zymase oder von einer den Fermenten selbst zukommenden Hitzeempfindlichkeit, wie die Enterokinase, ja, es gibt Fermentaktivierungen durch Salze, deren Wirkung selbst durch Glühen nicht zerstört wird, alles Umstände, welche wir bei den Aktivatoren der stärke-spaltenden Fermente wieder finden, denen wir unsere besondere Aufmerksamkeit widmen wollen.

## II.

Als Vorbereitung für das Verständnis der Co-Amylasen müssen wir einige kurze Bemerkungen über die Chemie der Stärke und ihrem fermentativen Abbau machen.

Die Stärke besteht aus einer Hüll- und einer Inhalts-substanz, welche wir Amylopektin und Amylose nennen. Das Amylopektin stellt einen Phosphorsäureester dar, der in heißem Wasser zu einem Gel, dem Stärkekleister, verquillt. Durch Abspaltung der Phosphorsäure verwandelt sich das Gel in ein Sol, und dieser Vorgang, den wir als Stärkeverflüssigung beschreiben und messen, wird unzweifelhaft durch ein besonderes Teilferment der Amylasen, eine Esterase, hervorgerufen. Es handelt sich hierbei aber um kein stärke-spaltendes Ferment im wahren Sinne, denn diese Phosphatase greift ja in den Verband der Kohlenhydrate in der Stärke gar nicht ein. Wenn wir also von einer Zwei-Enzymtheorie der Amylasen sprechen, so streifen wir damit die Frage, ob es eine Gattung von stärke-spaltenden Fermenten gibt, welche den übermolekularen Zusammenhang der Stärke-

bauelemente ablöst und eine andere, die diese Bausteine selbst angreift, d. h. umformt und verzuckert, oder ob die Wirkung der zweiten Gruppe allein genügt, da durch ihren Eingriff den Bauelementen des Amylopektins und der Amylose die Neigung zur Assoziation genommen wird. Es entsteht also die Frage: gibt es besondere desassoziierende Fermente oder nicht. Da niemand solche bisher allein, d. h. ohne die Beimengung verzuckernder Enzyme, in den Händen gehabt hat, und sie auch für unsere Vorstellungen kein theoretisches Postulat darstellen, wird man sich bis auf weiteres besser ohne sie abfinden. Zwischen dem Amylopektin, dessen Kohlenhydrate mit denen der tierischen Stärke, dem Glykogen, identisch gefunden wurden, und der Amylose besteht insofern ein Gegensatz, als die ersteren schwieriger und langsamer fermentiert werden, so daß die ältere Forschung die amylolytischen Zwischenprodukte, welche wir mit dem Namen Dextrine bezeichnen, allein der Hüllsubstanz der Stärke zuschieben wollte. Wir werden sehen, daß gerade diese erschwerte Spaltung auf die ungenügende Versorgung mit einem Aktivator zurückzuführen ist.

Zu den wichtigsten und meist untersuchten stärke-spaltenden Fermenten gehört die Malzamyase, zu denen tierischen Ursprungs die des Speichels und des Pankreas. Während Speichel- und Pankreas-amyase von der aktivierenden Wirkung von Salzen nach der bisherigen Annahme überhaupt und nach der neuesten<sup>3)</sup> wenigstens relativ abhängig sind, während sie besonders durch das Chlor-ion aktiviert werden, bleibt die Malzamyase durch die Salzwirkung unbeeinflusst; aber es wäre verfehlt, auf dieser Grundlage etwa einen Gegensatz zwischen pflanzlichen und tierischen Amylasen konstruieren zu wollen, da auch die Kartoffelamyase durch Salze aktivierbar ist. Überhaupt läßt sich ein spezifischer Unterschied zwischen den stärke-spaltenden Fermenten tierischen und pflanzlichen Ursprungs nicht aufrecht erhalten. Nach den Untersuchungen R. Kuhn's, auf deren Grundlagen wir hier nicht eingehen können, unterscheidet man zwei Typen von Amylasen, die  $\alpha$ -Amylasen, zu denen die Pankreasamyase und die Taka-Amylase, das in wissenschaftlicher und technischer Beziehung wichtige stärke-spaltende Ferment des *Aspergillus oryzae*, gehören, und die  $\beta$ - oder Malzamyase. Wir<sup>4)</sup> haben kürzlich gezeigt, daß die Speichelamyase einem dritten Typus zuzurechnen ist, daß man sie also als  $\gamma$ -Amylase zu bezeichnen hätte, soweit diese Nomenklatur überhaupt als geeignet erscheint, was nur in sehr bedingtem Maße der Fall ist. Die Kenntnis dieser Verschiedenheit in der Spezifität der Amylasen war deshalb für uns von Wichtigkeit, weil diese Fermente unbeschadet der zwischen ihnen bestehenden, scheinbar grundlegenden Unterschiede, von den nun zu besprechenden Aktivatoren in gleicher Weise beeinflusst werden.

Das Endprodukt der enzymatischen Stärkeverzuckerung durch irgendeine der genannten Amylasen oder amylolytischen Fermente anderen Ursprungs, z. B. von anderen Getreidearten, wie Weizen, Roggen usw., ist immer die Maltose, ein Disaccharid, welches seinerseits durch sein spezifisches Ferment, Maltase, in Glucose umgewandelt wird. Nur selten erfolgt aber die Verzuckerung der Stärke quantitativ, in den meisten Fällen hält sie bei einer etwa 75%igen Maltosebildung an. Bei diesem Grenzaabbau verbleibt das Grenzdextrin, welches als ein nichtreduzierendes Trisaccharid, das Tri-

<sup>1)</sup> O. Meyerhof, Die Naturwissenschaften 14, 756 [1926].

<sup>2)</sup> Vgl. E. Waldschmidt-Leitz, Die Enzyme, Braunschweig 1926, 141.

<sup>3)</sup> K. Myrbäck, Z. physiol. Ch. 159, 1 [1926].

<sup>4)</sup> H. Pringsheim u. J. Leibowitz, B. 59, 991 [1926].

hexosan, charakterisiert werden konnte, das seinerseits durch Erhitzen von Stärke in Glycerin auf 240° nach den Angaben von Pictet entsteht.

In Wahrheit bildet sich das reine Trihexosan aus dem Amylopektin und dem Glykogen, während aus der Stärkeamylase das Dihexosan entsteht, das von Sjöberg beim Grenzabbau der Amylase gewonnen wurde.

Früher war man der Meinung, daß der Grenzabbau die Folge eines falschen Gleichgewichts sei, und daß durch die Wegnahme der Maltose, z. B. durch Hefegärung, eine Verschiebung des Gleichgewichtes bis zur quantitativen Maltosebildung erreichbar ist. Vor drei Jahren<sup>5)</sup> wurde jedoch gezeigt, daß die tatsächlichen Verhältnisse ganz anders liegen, daß in der Hefe ein Aktivator vorhanden ist, der auch ohne die Wegnahme der Maltose durch Vergärung eine quantitative Verzuckerung der Stärke veranlaßt. Man kann diesen Aktivator durch Autolyse von Hefe mit Toluol gewinnen, wodurch der Hefe bekanntlich ihre Gärkraft geraubt wird. Daß die Hefe hierbei auch ihr maltatisches Vermögen verliert, wenn man nicht durch Neutralisation der bei der Autolyse gebildeten Säuren nach dem Vorgange von Willstätter einer Vernichtung der Maltase vorbeugt, sei nebenbei erwähnt. Bisher hat sich dieser Aktivator aus jeder frischen Hefe gewinnen lassen. Da er selbst nicht die Fähigkeit zur Stärkeverzuckerung besitzt, sondern nur das verzuckernde Vermögen der Amylasen ergänzt, wurde er als das „Komplement der Amylasen“ bezeichnet, eine Benennung, die sich inzwischen eingebürgert hat.

In weiteren Versuchen<sup>6)</sup> wurde nun gezeigt, daß dieses Komplement nur den jenseits des Grenzabbaus liegenden amylolytischen Vorgang aktiviert, daß es ohne Wirkung auf die Schnelligkeit der Verzuckerung bis zu etwa 75% Maltose ist. Das Komplement der Amylasen ist also ein Hilfsstoff wie die Blausäure und die Enterokinase bei den proteolytischen Fermenten, wie diese, wandelt es die Amylasen in ein „neues Ferment“, Amylasen + Komplement um, das auf ein neues Substrat, das Grenzextrin, eingestellt ist. Das neue Ferment wirkt in gleicher Weise auf Amylopektin und Glykogen, ein weiterer Beweis für die Identität der Kohlenhydrate dieser beiden Polyosen pflanzlichen und tierischen Ursprungs. Es läßt die Spaltung der Amylose unbeeinflusst, und daher rührt die alte Anschauung, daß die Dextrine aus dem Amylopektin stammen.

Von großer Bedeutung ist nun die Tatsache, daß die Natur des Grenzextrins ganz unabhängig von dem Typus der verwandten stärkeverzuckernden Fermente ist, daß dasselbe Trihexosan zurückbleibt, gleichgültig ob man mit Malz-Pankreas- oder Speichelamylase bis zum Grenzabbau verzuckert hat, trotz der spezifischen Verschiedenheit dieser Amylasen, von denen wir wissen, daß sie die Verzuckerung auf einem chemisch verschiedenen Wege vollziehen. Das neue Ferment, welches durch die Kompletierung der Amylasen entsteht, muß im Gegensatz hierzu immer dasselbe sein, denn es verzuckert stets das gleiche Substrat, das Trihexosan.

Verwendet man Amylasen verschiedenen Ursprungs aus verschiedenen Malzarten oder Pankreasdrüsen, Amylasen verschiedenen Alterungsgrades oder Speichel von verschiedenen Menschen, so beobachtet man, daß sie bis zu einem verschiedenen Grade verzuckern. Dieser

variable Grenzabbau ist die Folge der wechselnden Versorgung der natürlichen Amylasen mit ihrem Komplement, denn auch hier finden wir, wie öfters, daß die natürlichen Enzyme von ihrem Aktivator begleitet sind, daß aber der Aktivator in ungenügender Menge vorhanden ist oder den Wechselfällen des Lebens in vitro weniger Widerstand entgegengesetzt als sein Amboceptor. Es konnte gezeigt werden, daß man der Malz-amylase durch Dialyse Komplement entnehmen und es als Aktivator weiter verwenden kann. Auf Grund der verschiedenen Versorgung mit Komplement wird sich am besten auch der Unterschied zwischen der Amylase der Gerste und der gekeimten Gerste, dem Gerstenmalz, erklären lassen, was viel annehmbarer ist, als der Gedanke zweier verschiedener Amylasen.

In ein neues Stadium sind unsere Kenntnisse über die Aktivatoren der stärkeverzuckernden Fermente im laufenden Jahre getreten<sup>7)</sup>. Der Versuch einer Anreicherung des Hefekomplementes mit Hilfe der für die Enzyme selbst verwendbaren kolloidchemischen Methoden der Adsorption und Elution, führte zu der Erkenntnis, daß das Hefekomplement nicht adsorbierbar ist. Seine Hitzebeständigkeit entspricht der mancher anderer Co-Fermente, wenn dafür gesorgt wird, daß es nicht etwa durch auscoagulierende Eiweißstoffe mitgerissen wird, die seiner Lösung im Hefeautolysat beigemischt sind.

Um diese Eiweißstoffe zu beseitigen, wurden sie einer Verdauung durch Pepsin ausgesetzt. Hierbei ergab sich die erste bemerkenswerte Beobachtung: eine außerordentliche Verstärkung der Komplementwirkung auf das drei- bis vierfache und eine Ausdehnung auf die Fähigkeit, nicht nur die Verzuckerung des Grenzextrins, sondern den gesamten Verlauf der Amylolyse zu aktivieren. Das Hefekomplement wird also durch die Pepsinverdauung zu einem neuen Aktivator, dessen Wirksamkeit auf ein anderes Substrat spezifisch ist. In dieser neuen Form läßt es sich auf dem einfachsten Wege durch Konzentration seiner Lösung im Vakuum anreichern.

Der Befund einer so großen Verstärkung der aktivierenden Eigenschaft durch ein proteolytisches Ferment ließ den Gedanken einer Beziehung des Hefekomplementes zu den Eiweißstoffen im allgemeinen aufkommen. Dabei zeigte sich zuerst, daß natürliches Hühnereiw eiß im unverdauten Zustande keine Komplementwirkung gibt; wird das Hühnereiw eiß jedoch einer 24stündigen Verdauung mit Pepsin ausgesetzt und dann nach der Umstellung auf die geeignete Acidität, mit Pankreas- oder Malzamylase vereinigt, auf Stärke zum Ansatz gebracht, so dient es im selben Sinne als Aktivator wie pepsinverdautes Hefekomplement, d. h. für den gesamten Verlauf der Stärkeverzuckerung. Dasselbe läßt sich noch mit anderen Albuminen, z. B. mit käuflichem Eieralbumin, mit Blut- und Serumalbumin, wie mit den Muskel-eiweißstoffen Myosin und Myogen erreichen. Versagt haben die Fibrinalbumose, das Kasein, die Gelatine und das Elastin. Besonders bemerkenswert dürfte sein, daß man dem pepsinverdauten Hühnereiw eiß seine Aktivatoreigenschaft durch Trypsinverdauung nehmen kann, ein Umstand, der noch bei anderen Eiweißstoffen experimentell zu prüfen wäre. Nach diesem Befunde kann es nicht wundernehmen, daß ein Eiweißbaustein, das Tyrosin, nicht als Aktivator für die pepsinverdauten Eiweißstoffe eintreten kann.

<sup>5)</sup> H. Pringsheim u. W. Fuchs, B. 56, 1760 [1923].

<sup>6)</sup> H. Pringsheim u. K. Schmalz, Bioch. Z. 142, 108 [1923] und H. Pringsheim u. A. Beiser, Bioch. Z. 148, 336 [1924].

<sup>7)</sup> H. Pringsheim u. G. Otto, Bioch. Z. 173, 399 [1926] und H. Pringsheim u. Margot Winter, Bioch. Z. 177, 406 [1926].

Was bisher in der Erforschung der Aktivatoren der Stärkeverzuckerung geleistet worden ist, kann immer nur als ein erster Anfang bezeichnet werden. Man wird versuchen müssen, das Studium dieser „Komplemente“ zu vertiefen, einmal, weil wir so weiter in die Chemie der Enzyme und ihrer Aktivatoren eindringen, des weiteren aber auch im Hinblick auf die wirtschaftliche Bedeutung der hier angeschnittenen Probleme: denn solange Alkohol aus Stärke hergestellt wird, werden die aus der Hefe, aus dem Malz, aus der Kartoffel oder dem Mais oder anderen Stärke-Urstoffen stammenden Aktivatoren daran den regsten Anteil nehmen. [A. 306.]

## Die moderne Salpetersäure-Industrie und das Nitrierproblem

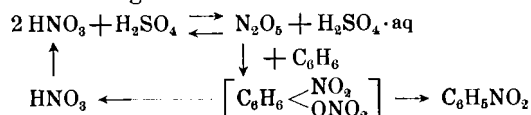
von Prof. Dr. ALFRED SCHAARSCHMIDT.

Technisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule Berlin.

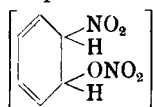
(Eingeg. 4. Nov. 1926.)

Während die Schwefelsäureindustrie schon um die Jahrhundertwende mit der technischen Herstellung des Schwefelsäureanhydrids das Endziel ihrer Entwicklung erreichte, hat sich die Salpetersäureindustrie erst im letzten Jahrzehnt von der Verarbeitung des Chilesalpeters freigemacht. Allerdings ist hier die Entwicklung bei der Darstellung des Stickstofftetroxyds, des gemischten Anhydrids der Salpeter- und salpetrigen Säure, stehengeblieben; die technische Gewinnung des Salpetersäureanhydrids selbst blieb ihr versagt. Dies hat seinen Grund in der schwierigen Darstellung dieses Körpers, welcher zudem recht unbeständig ist. Die Salpetersäureindustrie ist also vorderhand auf das Stickstofftetroxyd angewiesen, dessen Überführung in Salpetersäure jedoch wegen seines Doppelcharakters ein immer noch sehr unvollkommen gelöstes Problem ist.

Ist also das Salpetersäureanhydrid selbst technisch noch nicht darstellbar, so muß doch auf Grund der unten näher beschriebenen Versuchsergebnisse angenommen werden, daß bei Nitrierungen, wie z. B. von Benzol, sich in der Mischsäure jeweils, wenn auch geringe, Mengen von Stickstoffpentoxyd bilden, die den Nitriervorgang einleiten. Hierbei wird sich das Stickstoffpentoxyd, welches ja das kräftigste Nitriermittel darstellt, an den Benzolring addieren. Das gebildete Benzoldihydroderivat  $C_6H_6 \begin{smallmatrix} NO_2 \\ ONO_2 \end{smallmatrix}$  ist zweifellos sehr unbeständig und zerfällt in Nitrobenzol und Salpetersäure. Letztere wird dann wieder der anhydrierenden Wirkung der Schwefelsäure ausgesetzt. Demnach muß der Nitriervorgang etwa wie folgt formuliert werden:



Diese Annahme erklärt zwanglos die Wirkung der Schwefelsäure, die sich lediglich auf eine Anhydrierung der Salpetersäure beschränkt. Die Annahme, daß sich die Salpetersäure selbst an das Benzol anlagert, erscheint deshalb unwahrscheinlich, weil in diesem Falle die Rolle der Schwefelsäure völlig unverständlich würde, da sie zweifellos weder für die Bildung, noch für den Zerfall des Additionsproduktes:



notwendig ist.

Auch weitere Beobachtungen, die zum Teil in der Technik gemacht worden sind, weisen darauf hin, daß Nitriervorgänge stark abhängig sind von der Gegenwart von Stickoxyden. Ich erinnere nur an das Verhalten des Phenols, dessen Nitrierungsgeschwindigkeit durch Stickoxyde stark beschleunigt, bei Gegenwart von Quecksilbernitrat stark behindert wird. Auch bei der Oxydation des Nitrosophenols zu Nitrophenol mit Hilfe von Salpetersäure übt Merkurinitrat einen stark hemmenden Einfluß aus. Es erscheint nach allem die Annahme berechtigt, daß die genannten Vorgänge durch Stickoxyde eingeleitet werden, und daß die Bildung von freiem Stickoxyd durch Quecksilbernitrat behindert wird. Beim Nitrieren oder Oxydieren in wässriger Lösung oder in Äther müssen Stickoxyde bzw. salpetrige Säure zugesetzt werden, da sich dieselben unter den gegebenen Umständen aus Salpetersäure nicht bilden können.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß Nitrier- und Oxydationsvorgänge von der Gegenwart von Stickoxyden abhängig sind. Bei der Nitrierung in konzentrierter Schwefelsäure wird Stickstoffpentoxyd durch die anhydrierende Wirkung der Schwefelsäure gebildet. Ein Zusatz von Stickoxyden ist also nicht notwendig.

K l e m e n c<sup>1)</sup> ist übrigens, von physikalisch-chemischen Gesichtspunkten ausgehend, ebenfalls zu der Annahme gekommen, daß die Nitrierwirkung der Mischsäure auf  $N_2O_5$ -Bildung zurückzuführen ist.

Während, wie angedeutet, das Salpetersäureanhydrid zu den stärksten Nitriermitteln zählt, ist das Stickstofftetroxyd allein sehr wenig reaktionsfähig gegenüber Benzol, Chlorbenzol und Toluol. Es bilden sich bei wochenlanger Einwirkung, wie ich feststellen konnte<sup>2)</sup>, lediglich geringe Mengen von Oxydations- und Reduktionsprodukten. Aus Toluol erhielten wir Benzaldehyd, Benzoesäure, Phenol, Mono-, Din Nitroverbindungen, Pikrinsäure und stets etwas Oxalsäure. Auch diese Umsetzungen sind auf eine, wenn auch sehr schwach ausgeprägte, Additionsfähigkeit des  $N_2O_4$  den aromatischen Kohlenwasserstoffen gegenüber zurückzuführen. In ganz ähnlicher Weise, wenn auch sofort, verläuft die Addition des Stickstofftetroxyds an aliphatische Olefine. Die bei den letzteren Umsetzungen gegebenen Reaktionsverhältnisse sind sehr kompliziert, wie ich mit H. Hofmeier<sup>3)</sup> nachweisen konnte. Man erhält hierbei Gemische von zum Teil sehr leicht zersetzlichen Körpern. Von wesentlichem Einfluß auf die Addition ist die Natur des Olefins und die Temperatur, bei der die Addition des Stickstofftetroxyds durchgeführt wird. Die Entstehung verschiedener Körper bei diesen Additionsreaktionen haben wir auf das Vorhandensein von Isomeren des Stickstofftetroxyds zurückgeführt, die in einem bestimmten Gleichgewicht zueinander stehen, welches von Temperatur und Konzentration abhängig ist<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Vortrag auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte, Innsbruck 1924, s. Chem.-Ztg. 1924, S. 717.

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu den Vortrag von A. Schaarschmidt: „Über die Ursachen der Explosionskatastrophen in Zschornewitz und Bodio (Tessin)“, gehalten am 31. Oktober 1922 im Tech.-Chem. Institut der Techn. Hochschule zu Berlin vor dem Märkischen Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker, und die Veröffentlichung: Z. ang. Ch. 36, 533 [1923].

<sup>3)</sup> Schaarschmidt u. Hofmeier, B. 58, 1047 [1925].

<sup>4)</sup> Vgl. die zusammenfassende Arbeit von Schaarschmidt, Z. ang. Ch. 37, 933 [1924].