

die Gehilfenprüfung und ging 1845 nach London, um unter A. W. Hofmann Chemie zu studieren. Dort führte er auch eine später veröffentlichte Analyse der Thermalquelle von Bath aus. 1847 bezog er die Universität Gießen, wo er unter Leitung Liebig's arbeitete. In dessen Laboratorium entdeckte er in den Opiumrückständen das Papaverin. 1848 promovierte er zum Doktor der Philosophie und bestand kurz darauf die pharmazeutische Staatsprüfung.

Nach dem 1855 erfolgten Tode seines Vaters, des Fabrikgründers, der einige Jahre vorher zum Obermedizinalrat ernannt worden war, übernahm Dr. Georg Franz Merck mit seinen Brüdern Carl und Wilhelm die Fabrik. Das Unternehmen gewann rasch und stetig an Ausdehnung, die Fabrikation einer großen Zahl neuer Artikel, auch anorganischer und technischer Präparate wurde aufgenommen. In den Beginn der fünfziger Jahre fällt die erste Darstellung des Atropins, in das Jahr 1862 diejenige des Cocaina. Heute sind es nahezu 10 000 verschiedene Präparate, die die Firma herstellt. Im Laufe der Jahre entstanden Tochterfabriken in New York und Paris, Zweigniederlassungen in London, Petersburg, Moskau und Mailand. Dr. G. G. Merck verlegte die Engelapotheke im Jahre 1860 in das Nebenhaus Rheinstraße 7. Er starb 1873. Der jetzige Konzessionsinhaber der Apotheke ist sein ältester Sohn Dr. Emmanuel August Merck. In seinen und den Händen seines Bruders Dr. Willy Merck liegt zurzeit die Leitung der Fabrik. Der dritte der jetzigen Inhaber der Fabrik, Dr. Carl Merck, geriet mit dem Falle von Tsingtau in japanische Kriegsgefangenschaft. Zu Beginn des neuen Jahrhunderts waren die Räume der von der Stadt umschlossenen alten Fabrik in der Mühlstraße zu eng geworden. Es kam zur Erbauung der neuen Fabrikanlagen außerhalb der Stadt, die 1904 bezogen wurden. Die Engelapotheke wurde im Jahre 1905 abermals in das Gebäude Rheinstraße 9 verlegt, wo ihr ein vollständig neuzeitliches Heim errichtet worden war.

Mit Worten tiefer Verehrung und Dankbarkeit gedachte der Rodner noch einer Reihe von Männern, die an der Entwicklung der Firma um die Wende des alten und im neuen Jahrhundert hervorragenden Anteil hatten, ganz besonders des am 15./9. 1913 verstorbenen früheren Mitinhabers Dr. Louis Merck, der über 30 Jahre der Firma angehörte und vom Jahre 1897 ab bis zu seinem Tode an ihrer Spitze stand. Schließlich verlich Dr. E. A. Merck dem Danke der Firma an bewährte frühere Mitarbeiter und an die jetzigen Angestellten warmen Ausdruck.

Die Glückwünsche der Beamten brachte Prof. Dr. Ehrenberg dar. Er übergab eine in Eisen getriebene Gedenktafel für die Eingangshalle des neuen Verwaltungsgebäudes. Die Arbeiterschaft ließ durch Herrn Deussinger ihre Glückwünsche ausdrücken und das Erzbild eines Arbeiters als Geschenk überreichen.

Der Oberbürgermeister der Stadt Darmstadt, Dr. Glässing, übermittelte die Glückwünsche von Stadtverwaltung und Bürgerschaft und gab durch eine Ehrenurkunde von dem Beschlusse Kenntnis, eine Straße der Stadt „Merckstraße“ zu benennen.

Sodann sprach Geh. Hofrat Professor Dr. Gisevius als Rektor der Universität Gießen und zugleich im Namen der Gießener Hochschul-Gesellschaft. Die Landesuniversität wolle die Vierteljahrtausendfeier nicht vorübergehen lassen, ohne der Jubilarin „ein besonderes Zeichen warmer Anerkennung für ihre Leistungen“ zu überreichen. Prof. Bürker als Vertreter der Gießener medizinischen Fakultät gab daraufhin die Ernenntung des Geh. Med.-Rat Dr. E. A. Merck zum Ehrendoktor der Medizin bekannt. Prof. Fingier, der derzeitige Rektor der Darmstädter Technischen Hochschule, beglückwünschte die Firma im Namen der Hochschule, die der „Wertschätzung für die von der Firma und ihren Leitern geleistete wissenschaftliche und technische Arbeit“ Ausdruck geben wolle, indem sie dem Senior des Hauses, Geh. Med.-Rat Dr. E. A. Merck, die Würde eines Dr. Ingénieurs Ehrenhalber verleihe. Als Vertreter der Universität Frankfurt a. M. war der Rektor Geheimrat Prof. Dr. Betsch erschienen und bekundete die Anteilnahme an der Jubelfeier der Firma Merck unter Hervorhebung der wiederholten Förderung, die die Firma der jüngsten deutschen Universität schon habe zuteil werden lassen.

In langer Reihe schlossen sich weitere Beglückwünschungen durch örtliche und auswärtige Körperschaften an. Es sprachen u. a.: Geheimrat Haeser für den Verein z. Wahrung d. Interessen d. chem. Industrie, den Verband d. chem.-pharm. Großindustrie und d. Zentralverband f. Markenschutz, Geheimrat Prof. Dr. Kunz-Krause für das Kgl. Sächs. Landesgesundheitsamt, Dr. Th. Diehl, Berlin, für den Verein deutscher Chemiker, Geheimrat Prof. Dr. Anschütz, Bonn, für die Deutsche Chem. Gesellschaft,

Geheimrat Prof. Dr. Gottlieb, Heidelberg, für die Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte, Geheimrat Prof. Dr. Elbs für die Deutsche Bunsen-Gesellschaft, Geheimrat Prof. Dr. Thomas für das Pharm. Univ.-Institut Berlin und die Deutsche Pharm.-Gesellschaft, Prof. Dr. Becker, Frankfurt a. M., für den Verein selbst. öffentl. Chemiker und für den Bezirksverein Frankfurt des Vereins deutscher Chemiker, dessen Ehrenmitgliedschaft er für den Mitbegründer des Bezirksvereins Dr. E. A. Merck überbrachte. Wiederholte wurde von diesen Rednern des besonderen Verdienstes Erwähnung getan, welches sich die Firma Merck für die Chemie durch die Herstellung durchaus zuverlässiger chemisch reiner Reagenzien erworben habe. Med.-Rat Dr. Vogt, Butzbach, übermittelte die Glückwünsche des Deutschen sowie des Hessischen Apotheker-Vereins in Form jo einer Adresse. Aus der Geschichte des Hessischen Apothekervereins machte er interessante Angaben über den manigfachen Einfluß, den seinerzeit schon H. r. c. E. m. a. n u e l Merck, der Gründer der Fabrik, auf den Zusammenschluß der Fachgenossen und die wissenschaftliche Betätigung innerhalb des Vereins ausgeübt hat.

Den Abachluß der Festfeier bildete eine Ansprache des Geh. Kommerzienrats Dr. Willy Merck, worin dieser für die zahlreichen Ehrungen und Geschenke dankte, und insbesondere an die Beamten und Arbeiter der Firma tiefempfundene, eindrucksvolle Worte des Dankes richtete.

Zusammenstellung einiger Methoden zur quantitativen Bestimmung von Nitrit und Nitrat nebeneinander.

Von Dr. ALICE OELSNER.

Aus dem landwirtschaftlich-bakteriologischen Institut der Universität Göttingen. Eingeg. 10/5. 1918.

Für die bakteriologische Untersuchung des Nitrifikations- und Denitrifikationsprozesses ist es mitunter von Bedeutung, den Gehalt einer Kulturflüssigkeit an Nitrit und Nitrat zu kennen. Für den qualitativen Nachweis von Nitrit neben Nitrat gibt es viele verschiedene Methoden, aber für die quantitative Bestimmung führt Treadwell in seinem „Lehrbuch der analytischen Chemie“, 2. Bd., S. 708, 6. Aufl., 1913, nur eine einzige Vorschrift an nach Gerlinger¹⁾.

Da ich in einem von mir zu untersuchenden Falle diese Gerlingersche gasvolumetrische Methode nicht anwenden konnte²⁾, suchte ich nach einer anderen Bestimmungsart. In den Lehrbüchern für analytische Chemie fand ich keine Auskunft. Dagegen stellte sich beim Durchsuchen der Literatur heraus, daß eine ganze Reihe solcher Methoden von verschiedenen Autoren beschrieben ist; nicht sämtlich zum Studium der Nitrifikation und Denitrifikation, sondern auch für andere Zwecke, beispielsweise Trinkwasseranalyse. In folgendem gebe ich eine Zusammenstellung der von mir herausgesuchten Methoden, da ich aus eigener Erfahrung weiß, wie wünschenswert es für bakteriologische Untersuchungszwecke ist, über mehrere Wege zur Nitrit-Nitratbestimmung verfügen zu können, wenn gegebenen Falles die eine Methode nicht anwendbar ist.

Die Anordnung der einzelnen Methoden ist nach folgendem Schema gewählt:

- Colorimetrische Methoden.
- Gasvolumetrische Methoden.
- Eine daraus abgeleitete eigene Methode.
- Füllungsmethode.
- Estermethode.

A. Die colorimetrischen Methoden sind ausgearbeitet im Anschluß an die bekannten qualitativen Farbreaktionen, welche Salpetersäure und salpetrige Säure mit Diphenylamin geben.

1. Tillner und Sutthoff. Ein einfaches Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung von

¹⁾ Angew. Chem. 14, 1250 [1901].

²⁾ Über Anwendung gesometrischer Methoden in Bakterienkulturflüssigkeiten s. auch weiter unten bei Franzen und Löhmaan.

Salpetersäure und salpetriger Säure in Wasser³). Die Verfasser wenden folgendes Verfahren an: Diphenylamineschwefelsäure, auf eine bestimmte Weise bereitet — [0,085 g Diphenylamin werden mit 190 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 + 3) versetzt, darauf wird konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Dabei erwärmt sich das Diphenylamin und schmilzt. Man füllt nach dem Abkühlen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 500 ccm auf], — wird in einem bestimmten Mengenverhältnis mit dem zu untersuchenden Wasser, welchem Chlornatrium in geringen Mengen beigemischt ist, versetzt; man vergleicht die entstehende blaue Farbe mit Normallösungen von bekanntem Nitratgehalt.

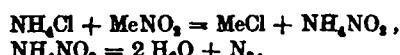
Verdünnt man das Nitratreagens mit Wasser, so erhält man bei einer bestimmten Verdünnung (500 ccm Nitratreagens mit 200 ccm Wasser) ein Reagens, das salpetrige Säure sehr scharf anzeigt, auf Salpetersäure aber in keiner Weise mehr reagiert. Mit Vergleichslösungen von bekanntem Nitritgehalt läßt sich eine colorimetrische quantitative Bestimmung der salpetrigen Säure ausführen.

In Wassern, die Nitrit und Nitrat enthalten, bestimmt man zunächst mit Nitritreagens die salpetrige Säure. Man entfernt diese dann mit Harnstoff und Schwefelsäure oder durch Einkochen mit Chlormanganum und bestimmt darauf die Salpetersäure, die bei dieser Behandlung nicht verändert wird.

2. Letts und Rea. Ein außerordentlich empfindliches, colorimetrisches Verfahren für Nachweis und Bestimmung von Nitraten und Nitriten⁴). Die Verfasser bestimmen das Nitrat ebenfalls colorimetrisch; sie machen darauf aufmerksam, daß die Intensität der blauen Farbe bei der Diphenylaminreaktion, zu deren Ausführung man zweckmäßig vom Diphenylbenzidin ausgeht, durch erhöhte Temperatur und verlängerte Zeitdauer verstärkt wird und auch von den angewendeten Reagenzien abhängt. Die Nitrite werden nicht, wie bei Tillner und Sutthoff, colorimetrisch, sondern durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung bestimmt. Die Menge des gleichzeitig vorhandenen Nitrats ergibt sich aus der Differenz.

3. B. Auf einem anderen Prinzip beruhen die Methoden von Gerlinger, Pellet, Koninck, Boullanger und Massol, Meisenheimer und Heim, Winogradsky. Diese benutzen sämtlich die Tatsache, daß Nitrite und Nitrate unter gewissen Bedingungen beim Kochen unter Bildung von N oder NO sich zersetzen; das entstehende Gas wird aufgefangen, gemessen, und aus dem Volumen das Gewicht berechnet. Es sind dies also gasvolumetrische Bestimmungen.

1. P. Gerlinger, gasometrische Bestimmung von Nitriten im Harn⁵) bezieht sich auf eine Arbeit von I. Gailhat⁶). Wenn man zu einer überschüssigen neutralen Ammonsalzlösung eine ebenfalls neutrale Metallnitritlösung hinzusetzt und das Gemisch zum Sieden erhitzt, so findet eine regelmäßige Stickstoffentwicklung statt, entsprechend den Gleichungen:



Aus dem Volumen des entwickelten Stickstoffs läßt sich die Menge des angewandten Nitrits berechnen.

Gerlinger hat nachgewiesen, daß die Gegenwart von Nitraten diese Reaktion nicht beeinflußt. Die Methode ist also anwendbar zur quantitativen Bestimmung von Nitrit neben Nitrat; wie in der von Nitrit befreiten Lösung das Nitrat quantitativ zu bestimmen ist, gibt Gerlinger nicht an.

2. Pellet⁷). Läßt man auf Nitrit Eisenoxydulsalz in Gegenwart von Essigsäure wirken, so wird Stickstoff in Form von Stickoxyd freigesetzt. Nach Zersetzen des Nitrits und Auffangen des Gases wird dann Salzsäure zugefügt; in salzausaurer Lösung wird Nitrat durch Eisenoxydulsalz zu Stickoxyd reduziert. Man kann also in der gleichen Lösung Nitrit und Nitrat bestimmen.

3. Koninck⁸) prüft die Pelletsche Reaktion und bestätigt sie. Er gibt weiter an, daß die Zerlegung der Nitrit auch dann vollkommen erreicht wird, wenn man sie mittels Mohrschen Salzes in Siedehitze und ohne Essigsäure vornimmt.

³) Z. anal. Chem. 50, 473 [1911].

⁴) J. Chem. Soc. 105, 1157—1161 [1914]; Chem. Zentralbl. 1914; II, 263.

⁵) Angew. Chem. 14, 1250 [1901].

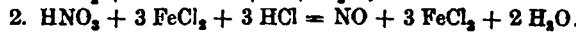
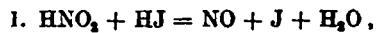
⁶) J. de Pharm. et de Chimie [9] 12, 9 [1900].

⁷) Z. anal. Chem. 41, 237 [1902].

⁸) Z. anal. Chem. 41, 237 [1902].

4. Boullanger und Massol⁹) wenden nach Müntz die gleiche Reaktion an wie Pellet und Koninck. Sie beschreiben einen besonders dafür konstruierten Apparat, ähnlich dem Schloessing'schen, der aber zwei auswechselbare Glocken zum Auffangen des Stickoxyds aus Nitrit und aus Nitrat besitzt. Nitrit wird zersetzt durch Erhitzen mit FeSO_4 ; nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat, wechselt man die Glocke und läßt Salzsäure zur Flüssigkeit zufüßen. Nun wird Nitrat zersetzt, und man sammelt Stickoxyd in der zweiten Glocke. Man erhält also getrennt, aber in der gleichen Operation, Stickoxyd entsprechend den Nitriten und Nitraten, und man berechnet daraus das Verhältnis dieser Salze in der Flüssigkeit.

5. Meisenheimer und Heim¹⁰) führen die Bestimmung von Nitrit und Nitrat nebeneinander aus, indem sie beide nacheinander in Stickoxyd überführen nach den Reaktionen:



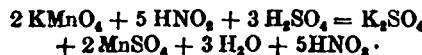
In einem mit Kohlendioxid erfüllten Gasentwicklungsölbecken läßt man zu der schwach alkalischen Lösung der zu untersuchenden Substanz zunächst 5%ige Kaliumjodidlösung, dann verdünnte Salzsäure zufüßen, erwärmt gelinde, erhitzt schließlich zum beginnenden Sieden und fängt das gebildete Stickoxyd im Eudiometer über 12%iger Natronlauge auf. Dann läßt man konzentrierte, stark salzausaurer Eisenchloridlösung zufüßen und fängt das nunmehr entwickelte Stickoxyd in einem zweiten Eudiometer gesondert auf.

6. Winogradsky¹¹). Man kann die Winogradsky'sche Methode insofern zu den gasvolumetrischen stellen, als sie zur Bestimmung des Nitrats das Schloessing'sche Verfahren in der von Schulze-Tiemann angegebenen Abänderung anwendet, also Nitrat durch Erhitzen mit Ferrochlorid und Salzsäure zu Stickoxyd reduziert, welches aufgefangen und gemessen wird. Die Nitrite aber werden nicht gasometrisch ermittelt, sondern zu ihrer Bestimmung bedient sich Winogradsky der Titration mit Kaliumpermanganat. Zuerst wird in der zu analysierenden Lösung mit Permanganat Nitrit bestimmt: Dabei geht dieses in Nitrat über (nähere Ausführung siehe C.). Nun wird die Gesamtmenge des Nitratstickstoffs nach Schloessing festgestellt und aus der Differenz die ursprüngliche Nitratmenge berechnet. Doch sollen die mit diesen zwei so verschiedenen Methoden erhaltenen Zahlen nicht gut übereinstimmen; die Differenz kann bis 2% betragen.

C. Eigene Methode: Nitrit durch Titration mit Kaliumpermanganat, Nitrat durch Reduktion mit Zink und Eisen in alkalischer Lösung zu bestimmen.

An dieser Stelle will ich die Methode beschreiben, die ich für meine quantitativen Untersuchungen von Nitrifikation und Denitrifikation angewendet habe. Sie ist im Prinzip der Winogradsky'schen ähnlich, hat aber vor ihr den Vorzug, daß keine gasanalytische Untersuchung dabei notwendig ist, indem ich nämlich für die Nitratbestimmung statt des Schloessing'schen das in unserem Institut übliche Reduktionsverfahren zu Hilfe nahm, nach welchem Salpetersäure in alkalischer Lösung mit Zink und Eisen zu Ammoniak reduziert wird.

Der Gang der Analyse ist also folgender: Zunächst wird die nitrit- und nitrathaltige Lösung nach Lange (Treadwell II, 6. Aufl., S. 529) mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung titriert. Das Nitrit wird dabei glatt zu Nitrat oxydiert:



Die Entfärbung der Permaanganatlösung zeigt den Endpunkt der Reaktion an.

Nach der Titration liegt in der Lösung nur Nitrat vor, welches, wie eben erwähnt, nach der Reduktionsmethode bestimmt wird. Zieht man von dem gefundenen Nitratstickstoffwert den durch Titration ermittelten für Nitritstickstoff ab, so hat man die in der Kulturlösung ursprünglich vorhandene Nitratmenge.

Um zu prüfen, wie groß die Übereinstimmung der Stickstoffbestimmung nach der Nitritoxydations- und nach der Nitratreduktionsmethode ist, wurde folgender Versuch ange stellt: Eine Natriumnitritlösung von bekanntem Gehalt (138 mg $\text{NaNO}_2 = 28 \text{ mg N}$ in 100 ccm Wasser) wurde zunächst mit KMnO_4 titriert; die dadurch

⁹) Ann. Inst. Pasteur 17, 501 [1903].

¹⁰) Ber. 38, 3834 [1905].

¹¹) In Lafar, Handb. d. techn. Mykologie 3, 148.

zu Nitrat oxydierte Probe wurde nun mit Zink und Eisen in alkalischer Lösung reduziert. Es ergab sich bei der Titration 27,3 mg N, bei der Nitratbestimmung 28,5 mg N, also eine genügend gute Übereinstimmung zwischen der eingewogenen und wiedergefundenen N-Menge einerseits, zwischen den beiden Methoden andererseits. Die Resultate sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Versuch I.

138 mg NaNO₃ = 28 mg N in 100 ccm Wasser.

Titration der Lösung mit KMnO ₄			Nitratstickstoff-Bestimmung nach der Reduktionsmethode	
ccm 0,02-n. KMnO ₄ -Lsg.	ccm Nitritlsg.	Daraus ber. mg N in 100 ccm	Mittelwert mg N in 100 ccm	mg N in 100 ccm
20,8	10,7	27,2	—	—
20,6	10,5	27,3	27,3	—
20,2	10,4	27,25	—	—

Eine fernere Versuchsserie wurde angestellt, um die Genauigkeit der Methode bei gleichzeitiger Anwesenheit von Nitrit neben Nitrat zu prüfen:

Versuch II.

100 ccm Lösung enthaltend 138 mg NaNO₃ = 28 mg Nitrit-N und 170 mg NaNO₃ = 28 mg Nitrat-N.
zusammen also 56 mg Nitrit + Nitrat-N.

Titration der Lösung mit KMnO ₄			Nitrat-N-Bestimmung	Daraus ber. Nitrat-N der ursprüngl. Lsg.
ccm 0,02-n. KMnO ₄ -Lsg.	ccm Nitritlsg.	Daraus ber. mg Nitrit-N in 100 ccm	mg Gesamt-N in 100 ccm	mg N in 100 ccm
40,5	20,9	27,1	55,3 mg N	28,2 mg N
41,4	21,3	27,2	54,7 mg N	27,5 mg N

Es ergibt sich also aus dieser Tabelle, daß der Fehler für die Bestimmung des Nitrits bzw. des Nitrats kleiner als 1 mg ist; für die Gesamt-N-Bestimmung der Lösung ist er allerdings etwas größer, 1,3 mg in einem Falle. Immerhin ist die Methode genau genug zur quantitativen Bestimmung von Nitrit neben Nitrat. Die eingewogenen N-Mengen werden bis auf 1—2 mg für 100 ccm Lösung, d. i. also 0,002%, wiedergefunden, während Winogradsky beim Vergleich bis 2% Differenz findet.

Zur Methodik ist zu bemerken, daß man wegen der Flüchtigkeit der salpetrigen Säure die Lösung des Nitrits aus einer Bürette zu der abgemessenen, mit H₂SO₄ angescäuerten, mit Wasser verdünnten und auf 40° erwärmten Permanganatlösung fließen läßt. Gegen Ende muß man recht langsam zusetzen, weil der Umschlag von Rot in Farblos stets einige Zeit erfordert. Vorteilhaft ist es, nach Entfärbung wieder Permanganatlösung bis zur bleibenden Rosafärbung zutropfen zu lassen. Die Konzentration der KMnO₄-Lösung muß von Fall zu Fall ausprobiert werden, bei der von mir angewendeten Nitritkonzentration erwies sich 0,02-n. KMnO₄-Lösung am günstigsten (1 ccm 0,02-n. KMnO₄-Lösung = 0,14 mg N). Zur Nitritbestimmung genügten, wie aus der ersten Tabelle ersichtlich, etwa 10 ccm Lösung enthaltend 27 mg N. Für die Nitratbestimmung aber ist es nach der von Seydel und Wicker¹²⁾ im Landw. Bakteriol. Institut der Universität Göttingen ausgeführten Untersuchung notwendig, 10—30 mg N zum Versuch anzuwenden; bei weniger als 10 mg Nitrat-N findet man zuviel, bei mehr als 30 mg zuwenig Nitrat wieder. Daher muß eine nötigenfalls größere Menge Lösung, als zur Nitrittitration angewendet wurde, mit der entsprechenden Menge KMnO₄ in schwefelsaurer Lösung oxydiert und dann auf Nitrat untersucht werden. Im Versuch I wurden 50 ccm Nitritlösung mit etwa 20 ccm 0,1-n. KMnO₄ (anstatt 100 ccm 0,02-n.) oxydiert, in Versuch II 20 ccm der Nitrit-Nitratlösung mit etwa 40 ccm 0,02-n. KMnO₄.

Diese Methode eignet sich also gut zur quantitativen Verfolgung des Nitritationsprozesses, wenn man aus der Nährlösung FeSO₄ fortläßt, welches ebenfalls mit KMnO₄ reagieren würde. Die Untersuchungen von Meyerhoff¹³⁾ über „den Atmungsvorgang nitrierender Bakterien“ haben gezeigt, daß das Eisensulfat für das Wachstum der betreffenden Bakterien bedeutungslos ist und ohne Schaden fortbleiben kann.

(Schluß folgt.)

¹²⁾ S. Seydel und L. Wicker, Über die Genauigkeit von Nitratbestimmungen. Angew. Chem. 24, 2046 [1911].

¹³⁾ Archiv f. d. ges. Psychologie 102, 279 [1916].

Über die Natur der Cellulose aus Getreidestroh.

Von EMIL HEUSER und ALFONS HAUG.

(Schluß von S. 168)

Um einen annähernden Vergleich mit dem von Cross und seinen Mitarbeitern verwendeten Ausgangsstoff zu ermöglichen, bestimmten wir zunächst das Reduktionsvermögen von gebleichtem Strohzellstoff und fanden bei drei verschiedenen Stoffproben die Kupferzahlen 3,02, 3,09 und 3,05, also an sich hohe Werte. Jedoch ist daran die sogenannte Cellulosezahl, welche die Aufnahmefähigkeit der Cellulose für kalte Fehlingslösung ausdrückt, beteiligt. Die Cellulosezahl betrug, nach Schwabe bestimmt, für gebleichtem Strohzellstoff 1,27, wodurch die „korrigierte Kupferzahl“ auf 1,75 fällt. Daß aber auch dieser Wert kein besonderes Merkmal der Strohcellulose ist, ersieht man aus den Kupferzahlen des ungebleichten Strohzellstoffes. Hierfür fanden wir einen Rückgang der Kupferzahlen auf 0,944 und 0,995, ein untrügliches Zeichen, daß die hohen Werte des gebleichten Strohzellstoffes nur durch die Bleiche zustande gekommen waren. Hierbei wird stets Oxyzellulose gebildet. Man kann also die Cellulose des Strohs zum Teil in Oxyzellulose umwandeln. War hiermit die Auffassung von der einheitlichen Natur der Strohcellulose als Oxyzellulose schon stark erschüttert, so ersehen wir aus dem Folgenden die Unhaltbarkeit dieser Anschauung: Wir haben das Reduktionsvermögen unserer gereinigten, aus gebleichtem Strohzellstoff gewonnenen Cellulosepräparate bestimmt und fanden 0,788 und 0,616¹²⁾ also recht kleine Werte, kleiner als die des ungebleichten und die des gebleichten Strohzellstoffes. Hieraus ersieht man, daß es gelingt, durch Auslaugen mit Natronlauge das Reduktionsvermögen bedeutend zu verringern. Ist nun Oxyzellulose die Ursache des Reduktionsvermögens, und bedenkt man, daß Oxyzellulose in Natronlauge verhältnismäßig leicht löslich ist, so haben wir aus dem Stroh und dem Zellstoff Oxyzellulose entfernt. Die Oxyzellulose stellt demnach nur eine Verunreinigung der Strohcellulose dar. Es entspricht also nicht den Tatsachen, die Cellulose des Strohs als eine besondere Art von Cellulose, als Oxyzellulose, anzusehen.

Zur besseren Erläuterung des Folgenden stellen wir die Kupferzahlen hier mit den Furfurolzahlen zusammen:

Nr.	Stoffe	Kupferzahlen	Furfurolausbeute
1	Gebleichter Strohzellstoff . . .	3,02	17,22
2	“ . . .	3,03	17,30
3	“ . . .	3,05	17,45
4	Ungebleichter Strohzellstoff . . .	0,944	18,45
5	“ . . .	0,995	18,43
6	Cellulose aus gebleichtem Strohzellstoff	0,788	2,08
7	Cellulose aus gebleichtem Strohzellstoff	0,616	2,02

Aus einem Vergleich der Kupferzahlen mit den Furfurolzahlen ersieht man, daß zwischen beiden Werten keine Beziehungen bestehen. Wäre die Furfurolausbeute ein Maß für die im Stoff vorhandene Oxyzellulose, so müßten den höheren Kupferzahlen auch die höheren Furfurolzahlen entsprechen. Man sieht aber, daß dies nicht der Fall ist; vielmehr ist die Furfurolausbeute bei den niedrigeren Kupferzahlen des ungebleichten Zellstoffes größer als bei den höheren des gebleichten Stoffes. Wäre die Furfurolausbeute ein Kennzeichen der Oxyzellulose, so müßte wiederum mit einer Erhöhung des Oxyzelluloseanteils die Furfurolausbeute wachsen.

Eine künstliche Erhöhung des Oxyzelluloseanteils konnte nun leicht in bekannter Weise durch Oxydation mit Chlorgas geschehen.

So haben wir nun das Cellulosepräparat mit der Ausbeute von 2,02% Furfurol und der Kupferzahl von 0,616 fünf Stunden lang einem mäßigen Chlorstrom ausgesetzt und es dann noch 12 Stunden darin stehen lassen (Nr. 1). Ein zweiter Teil des Präparates wurde 2 Stunden lang chloriert und blieb dann noch 1 Stunde im Chlorwasser stehen (Nr. 2). Wir hatten dann folgende Ergebnisse:

Nr.	Kupferzahl	Furfurolausbeute
		%
1.	15,50	2,09
2.	8,60	2,07

¹²⁾ Das in der Tabelle unter Nr. 7 angeführte Präparat wurde dadurch erhalten, daß Nr. 6 nochmals mit 6%iger Natronlauge ausgelaugt wurde.

Daneben stehen die großen Interessen der eigentlichen Fachbildung. Auch die ihnen dienenden Einrichtungen bedürfen des fortgesetzten weiteren Ausbaues und einer gesteigerten, wenn auch in sinngemäßer Weise abgestuften, wissenschaftlichen Durchdringung.“

Im einzelnen erwähnte der Redner die neue preußische Prüfungsordnung für das Lehramt an höheren Schulen, in der sich für den Kenner deutlich die Bestrebungen der Göttinger Vereinigung zeigen; weiter den schon kurz vor dem Kriege gefassten Plan der Unterrichtsverwaltung, Fortbildungssemester für die Oberlehrer der Mathematik und Naturwissenschaften einzurichten. Von den Zukunftsplänen wandte der Redner sich zur Vergangenheit, indem er allen denen, die für die Göttinger Vereinigung gewirkt haben, seinen Dank aussprach, in erster Linie der Staatsregierung; hier gedachte Klein des unvergesslichen Ehrenmitglieds der Göttinger Vereinigung, des verstorbenen Althoff. Als Universitätsangehöriger dankte er dann den Industriellen, die jetzt mit 45 Mitgliedern der Vereinigung angehören. Seine Rede klang in einen besonderen Dank aus für Herrn v. Böttiger, dem er im Auftrage der Vereinigung das erste Exemplar der von der Vereinigung gestifteten Medaille überreichte. Diese Medaille zeigt auf der einen Seite als Symbol der Vereinigung den Bundesschluß zwischen Merkur und Minerva unter dem Baum, der die goldenen Früchte trägt. Die andere Seite zeigt v. Böttigers Bild mit dem Sinnpruch des Gefeierten, den er nach seinem Lieblingsdichter, Longfellow, so gern anführt: *Excelsior, immer aufwärts.*

Mit bewegten Worten sprach der Gefeierte seinen Dank aus und verkündigte dann als neue Ehrenmitglieder der Vereinigung den als Gast anwesenden preußischen Kultusminister Exzellenz Dr. Schmidt sowie den durch Krankheit an der Teilnahme verhinderten Ministerialdirektor Exzellenz Naumann und den Kurator der Universität Geh. Oberregierungsrat Osterath. Ihm folgte der Kultusminister, der außer seinem persönlichen Dank für die Ehrung die sehr erfreuliche offizielle Mitteilung machen konnte, daß das seit Jahren von der Vereinigung erstrebte mathematische Institut, für das insbesonders Krupp von Bohlen-Hallbach bedeutende Mittel gestiftet hat, nun gesichert ist, nachdem der preußische Finanzminister einen festen Zuschuß von 300 000 M für das Institut in den Staatshaushaltplan einsetzen läßt. Als ein ganz besonderer Beweis, welches Ansehen die Göttinger Vereinigung bei der Staatsregierung und vor allem beim Kaiser genießt, erscheint die Tatsache, daß der Minister den beiden Vorsitzenden hohe Ordensauszeichnungen überreichen konnte, was sonst bei einem 20-jährigen Jubiläum und einem 70. Geburtstag nicht der Fall ist.

Im Namen der gesamten Universität konnte das Mitglied der Vereinigung, Prof. Simon als derzeitiger Rektor, einen Glückwunsch aussprechen. Bei der Feier vor 10 Jahren mußte der damalige Rektor in seiner Begrüßungsansprache noch bekennen, daß nicht alle Professoren der Universität die Bestrebungen der Vereinigung billigen, weil sie in ihnen eine „Amerikanisierung der Wissenschaft“ fürchteten. „Die Göttinger Vereinigung hat aber“, so sagte Simon, „der Welt das Beispiel gegeben, daß die ethischen Kräfte bei uns in Deutschland unter allen Umständen stärker sind und hoffentlich immer bleiben werden als die, welche Besitz von noch so viel Geld und Gut verleihen können.“

Nachdem der Kurator der Universität seinen Glückwunsch und zugleich seinen Dank dargebracht hatte, nahm der Vertreter der theoretischen Physik, Voigt, das Wort, um an Stelle des verhinderten Dekans eine Ehrenpromotion zu vollziehen „nicht als Beweis der Dankbarkeit“. „Für noch so große empfangene Wohltaten ist der Fakultät die höchste Ehre, die sie zu vergeben hat, nicht feil; indem sie Herrn von Oechelhäuser zum Ehrendoktor ernannt, wünscht die Fakultät wissenschaftliche Leistungen auf dem Gebiet der Physik und Chemie, die der Welt der Technik angehören, anzuerkennen.“ Sodann verkündete der Redner die Namen von fünf Stipendiaten, von denen vier je 1000 M, einer 500 M aus einer Stiftung erhielten, welche zwei industrielle Mitglieder der Vereinigung, August Theodor Simon, Kirn, und Geheimrat Dr. A. Wacker, Schachen, errichtet haben, um tüchtigen Studierenden aus dem Gebiet der Göttinger Vereinigung ein ruhiges Ausreifen zu ermöglichen. Von den fünf Stipendiaten, den ersten Zinsenempfängern dieser Stiftung, sind vier Kriegsbeschädigte. Im Namen der technischen Hochschule in Braunschweig und zugleich auch im Namen des anwesenden Rektors der technischen Hochschule in Hannover begrüßte der braunschweigische Rektor Tiedring die Vereinigung und verkündigte Herrn von Böttiger als Ehrendoktor der braunschweigischen Hochschule. Nachdem

dann im Namen der Stadt Göttingen Senator Jenner der Vereinigung für alles, was sie für Göttingen getan hat, gedankt hatte, schloß der Vorsitzende mit einem kurzen Schlußwort die schöne Feier. Bei dem darauf im „Hotel Gebhardt“ folgenden Festessen überraschte Herr Krupp von Bohlen-Hallbach die Teilnehmer durch das Geschenk einer ausgezeichneten Reproduktion des in seinem Privatbesitz befindlichen Bildes von Thomas: „Triumph der Geometrie“.

Am Nachmittag folgte dann entsprechend dem seit zehn Jahren bestehenden Gebrauch, der einer Anregung aus industriellen Kreisen entsprang, ein wissenschaftlicher Vortrag. Im physikalischen Institut sprach Tammann über: „Die chemische Eigenschaft der Mischkristalle“. Ein kurzer Bericht über den äußerst inhaltsreichen Vortrag kann hier nicht gegeben werden, es sei deshalb auf den demnächst erscheinenden Festbericht verwiesen. Nur so viel mag hier gesagt werden, daß der Vortrag erkennen ließ, wie rein theoretisch geometrische Forschungen, die mehrere Jahrzehnte zurückliegen, jetzt bei der sicheren Erkenntnis des atomistischen Baues der Krystalle angewendet werden.

Abends folgten die Teilnehmer der liebenswürdigen Einladung in das gastliche Haus des Kurators, wo man bei einem guten Glas Wein, und nicht nur diesem in anregender Unterhaltung die unvergesslichen Eindrücke des schönen Tages in zwangloser Unterhaltung be sprach. [A. 97.]

Zusammenstellung einiger Methoden zur quantitativen Bestimmung von Nitrit und Nitrat nebeneinander.

Von Dr. ALICE OELSNER.

Aus dem landwirtschaftlich-bakteriologischen Institut der Universität Göttingen.
(Schluß von Seite 172.)

Ich probierte fernerhin aus, wie weit meine Methode sich für die Untersuchung des Denitrifikationsprozesses verwenden läßt. Die Nährlösung für denitrifizierende Bakterien enthält bekanntlich Citronensäure als C-Quelle, und es war zu befürchten, daß diese organische Säure ebenfalls reduzierend auf KMnO_4 einwirken könnte. Der Versuch zeigte jedoch, daß sie die Nitritbestimmung nicht stört. Es liegt das daran, daß zwar Citronensäure mit KMnO_4 reagiert, aber bedeutend langsamer als Nitrit. Die Entfärbung des Permanganats wird bei gleichzeitiger Anwesenheit von Nitrit und Citronensäure nur durch Nitrit bewirkt. Es ist vielleicht besser, um jeglichen Einfluß der Citronensäure zu vermeiden, in diesem Falle das Zurücktitrieren der entfärbten Lösung mit KMnO_4 bis zur Rotfärbung zu unterlassen und lieber die nitrithaltige Lösung nur ganz langsam zutropfen zu lassen zu dem abgemessenen Quantum KMnO_4 -Lösung. Wie gering aber der Einfluß der Citronensäure bei dieser Arbeitsweise ist, geht daraus hervor, daß die Lösung nach Ausfällen der Säure mit Chlorbarium und Alkohol (und Abdampfen des Alkohols) genau den gleichen Titrationswert gibt wie ohne Ausfällung.

Allerdings fand ich, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, bei Untersuchung der Denitrifikationslösung, der ich an Stelle von NaNO_2 , NaNO_3 zugesetzt hatte, statt der eingewogenen 28 mg N in 100 ccm über 31 mg N wieder, also einen etwas zu großen Wert. Um Citronensäure konnte es sich nicht handeln, wie eben gezeigt wurde; dann hätte die beobachtete Differenz noch 100fach größer sein müssen. Und daß kein Wägefehler vorlag, ließ sich dadurch nachweisen, daß die mit KMnO_4 oxydierte Probe der nitrithaltigen Lösung bei der Nitratbestimmung einen Wert von 28,6 mg N in 100 ccm ergab. Vielleicht enthielt die Citronensäure oder eins der anderen Nährsalze eine geringe lösliche Beimengung reduzierender Substanz, welche nicht mit BaCl_2 in alkoholischer Lösung fällbar ist. Jedenfalls ist die Abweichung so gering (3 mg N auf 100 ccm Lösung), daß man sie gut mit in Kauf nehmen kann. Die Anwendbarkeit der Permanganatmethode für die Verfolgung des Denitrifikationsprozesses wird dadurch nicht beschränkt.

Tabelle über die Nitrittitration bei Gegenwart von Citronensäure.

Die Lösung enthält:

0,69 g NaNO_2
1,0 g MgSO_4
1,0 g K_2HPO_4 in 500 ccm Wasser
0,1 g CaCl_2
3,35 g Natrium citricum

also 138 mg NaNO_2 = 28 mg N in 100 ccm Lösung.

Versuch III.

Titration bei Anwesenheit von Citronensäure.

Titration der Lösung mit KMnO_4			Nitrat-N. Bestimmung der mit KMnO_4 oxyd. Lösung nach der Reduk- tionsmethode
ccm 0,02-n. KMnO_4 -Lsg.	ccm Nitrit- lösung	Daraus ber. mg N in 100 ccm	Bemerkung
20,8	9,2	31,65	{ zurücktitriert mit KMnO_4 nicht zurück.
20,0	9,0	31,1	{ mit KMnO_4 dsgl.
20,0	9,0	31,1	

Versuch IV.

Titration nach Ausfällung der Citronensäure mit BaCl_2 .
Titration der Lösung mit KMnO_4

	ccm 0,02-n. KMnO_4	ccm Nitrit- lösung	Daraus ber. mg in 100 ccm
1. Die Lösung ist verdünnt im Verhältnis 3:2 . .	10,4	7,0	31,2 mg N
2. Die Lösung ist verdünnt im Verhältnis 6:5 . .	10,4	5,5	31,8 mg N

D. Fällungsmethoden. 1. Nitronmethode. Mehrere Autoren haben für die Bestimmung von Nitrat neben Nitrit die Methode von Busch¹⁴⁾ angewendet, die darauf beruht, daß die Base Diphenyldanilodihydrotriazol, der Kürze halber Nitron genannt, mit Salpetersäure ein sehr schwer lösliches, krystallinisches, leicht filtrierbares Nitrat $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{HNO}_3$ bildet.

Busch¹⁵⁾ ermittelt in einer Hälfte der Lösung salpetrige Säure titrimetrisch mittels Permanganat, in der anderen führt er durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung Nitrit in Nitrat über und bringt darauf die Gesamtmenge der beiden Säuren als Nitronnitrat zur Wägung. Aus der Differenz ergibt sich die Menge der vorhandenen Salpetersäure.

Eine sehr eingehende Untersuchung über die Verwendung des Nitrons zur Bestimmung der Salpetersäure in Flüssigkeiten, welche viel organische Substanz enthalten, bei gleichzeitiger Anwesenheit von salpetriger Säure haben Hartwig Franzen und E. Löhmann¹⁶⁾ veröffentlicht. In dieser Arbeit kritisieren sie die vorhandenen anderen Bestimmungsmethoden und kommen zu dem Schluß, daß diese für die Untersuchung von Bakterienkulturflüssigkeiten nicht anwendbar seien: Bei der Lunge schen Methode trete durch Berührung der vorhandenen organischen Stoffe mit konzentrierter Schwefelsäure eine sekundäre Gasentwicklung ein. Die Schloesingsche Methode sei an und für sich ungenau. Die Methode von Ulisch habe den Fehler, daß in der bakterienhaltigen Flüssigkeit immer schon von vorher ein Ammoniak vorhanden ist. An dieser Stelle möchte ich bemerken, daß der letztere Einwand gegen meine oben erwähnte Methode der Nitratbestimmung, die der Ulisch schen sehr ähnlich ist, nicht zutrifft, da ich die Reduktion in alkalischer Lösung ausgeführt und vor dem Zusatz von Zink und Eisen die alkalische Flüssigkeit zwecks Vertreibung von etwa vorhandenem Ammoniak aufkochte. Franzen und Löhmann verwerfen die Anwendung der gasvolumetrischen Methoden auch aus dem Grunde, daß in Bakterienkulturflüssigkeiten meist erhebliche Mengen Alkalicarbonat vorhanden sind, die in saurer Lösung CO_2 entwickeln.

Die einzige in Betracht kommende Methode ist nach Franzen und Löhmann demnach die von Busch angegebene Nitronmethode; es ergab sich durch eine Reihe von Versuchen, daß sie bei Anwesenheit von relativ viel organischen Substanzen genaue Resultate liefert¹⁷⁾. Die Bestimmung von Nitrit und Nitrat in Bak-

¹⁴⁾ Ber. 38, 861 [1905]. Vgl. auch A. Gubtner, Angew. Chem. 18, 494 [1905].

¹⁵⁾ Ber. 39, 1401 [1906].

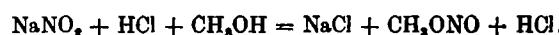
¹⁶⁾ J. prakt. Chem. 79, 330 [1909].

¹⁷⁾ Über die Verwendung des Nitrons zur Bestimmung der Salpetersäure im Boden und in Pflanzen, also auch bei Anwesenheit von viel organischer Sub-

terienkulturflüssigkeiten schließt sich demnach der von Busch für reine Lösungen angegebene Methode an: In einem Teile der Substanz wird die salpetrige Säure durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in Salpetersäure verwandelt, und nun durch Fällung mit Nitron die Gesamtmenge Salpetersäure und salpetrige Säure als Nitronnitrat bestimmt. Dann wird in einem zweiten Teile der Substanz die salpetrige Säure durch Hydrazinsulfat zerstört, und nun die Salpetersäure allein durch Fällung mit Nitron ermittelt. Um Nitronnitrat aus Bouillon, in der es kolloidal gelöst ist, zu fällen, wurden 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure zu 200 ccm Flüssigkeit gesetzt, wodurch quantitative Ausfällung bewirkt wird.

2. Pyrimidinmethode. Auch eine Füllungsreaktion, allerdings für Nitrit und nicht für Nitrat, ist das Verfahren, welches F. Hahn neuerdings vorschlägt¹⁸⁾ „Über ein Füllungsreagens auf salpetrige Säure.“ Das Sulfat des 2·4-Diamino-6-oxy-pyrimidins, daß bei der Guaninsynthese nach W. Traube¹⁹⁾ als Zwischenprodukt entsteht, gibt mit Nitrit eine äußerst gering lösliche Verbindung, 2·4-Diamino-5-nitroso-6-oxy-pyrimidin. Man hat also die Möglichkeit, salpetrige Säure aus Lösungen zu entfernen, ohne daß sich dabei Salpetersäure bildet, was häufig ein Nachteil des anderen Verfahrens bei der Zersetzung der salpetrigen Säure mittels Reduktion ist. Hahn hat allerdings seine Methode noch nicht zur gewichtsanalytischen Bestimmung ausarbeiten können; der Niederschlag scheint andere Stoffe aus der Lösung mitzutragen, es gibt zu hohe Werte. Hahn hofft aber diesen Fehler noch ausschalten zu können. Dagegen kann schon jetzt als sicher gelten, daß sich das Reagens vorzüglich eignet, um Nitrite ohne gleichzeitige Bildung von Nitrat aus Lösungen zu beseitigen, so daß man dann im Filtrat die Salpetersäure nachweisen und auch quantitativ durch Fällung mit Nitron bestimmen kann.

E. Auf einem ganz andern Prinzip als den bisher erwähnten beruht die Bestimmung von Nitrit neben Nitrat nach Fischer und Steinbach²⁰⁾ welche hier der Vollständigkeit halber mit angeführt sei. Auf Grund der leichten Esterifizierbarkeit der salpetrigen Säure, welche ebenso rasch wie eine Salzbildung verläuft, haben die Verfasser eine qualitative und quantitative Trennung der salpetrigen Säure von der Salpetersäure ausgearbeitet. Wird zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten wässrigen Methylalkohollösung tropfenweise die Lösung eines Nitrits oder Nitrit-Nitratgemisches zugegeben und gleichzeitig ein ziemlich starker Luftstrom durch die Lösung geleitet, so wird der sich fast momentan bildende salpetrigesäure Methylester quantitativ durch den Gasstrom entfernt, und auf diese Weise gelingt es, die salpetrige Säure glatt von allen unter diesen Umständen nicht flüchtigen Säuren zu trennen, also auch von der Salpetersäure. Zur quantitativen Bestimmung des Nitrits setzt man eine abgemessene Menge der Nitritlösung langsam zu einer titrierten Lösung von überschüssiger Salzsäure oder Schwefelsäure + Methylalkohol, leitet einige Minuten Luft durch und bestimmt dann durch Titration mit Alkali die unverbrauchte Säure, somit auch den Nitritgehalt:



Nach der Abtrennung des Salpetrigesäureesters wird nun das zurückgebliebene Nitrat mit Dewarda scher Legierung und KOH bestimmt.

Welche von den hier angeführten Methoden zur gleichzeitigen Bestimmung von Nitrit und Nitrat am besten anzuwenden ist, muß wohl von Fall zu Fall entschieden werden. [A. 65.]

stanzt hat J. Litzendorff (Angew. Chem. 20, 2209 [1907]), zeitlich vor Franzen, im Göttinger Landw. bakt. Institut Versuche angestellt und gefunden, daß in Böden, die 2–3 mg Nitrat-N auf 100 g Boden enthalten, das Nitrat mit Nitron sich sehr genau bestimmen läßt. In nitratärmeren Böden ist dies dagegen nicht ohne weiteres möglich, weil sowohl beim stärkeren Eindampfen wie beim wiederholten Ausziehen des Bodens in der Kälte die Lösung sich mit einem die Krystallisation des Nitronnitrats hemmenden Körper anreichert. Dieselbe Hemmung beobachtet man bei durch Hitze sterilisierten Bodenauszügen. Der bezeichnete Hemmungskörper läßt sich mit Wasserstoffsuperoxyd beseitigen.

¹⁸⁾ Ber. 50, 705 [2917].

¹⁹⁾ Ber. 96, 3839 [1913]. Ber. 33, 137 [1900].

²⁰⁾ Z. anorg. Chem. 78, 134.