

## Zur Reform der Ausbildung der Chemiker.

Von cand. chem. PETER WULF.

(1. Vorsitzender der Chemikerschaft an der Universität Berlin.)

(Eing. 30./12. 1920.)

Die Ausführungen des Herrn Dr. Paul Galewsky, Dresden, in Nr. 102 dieser Zeitschrift veranlassen, auch der Studentenschaft einmal Gelegenheit zu einer Äußerung über die Reform der Ausbildung des in die deutsche chemische Industrie gehenden Chemikers zu geben. Und zwar soll hier in erster Linie die Ausbildung an den Universitäten, aus deren Laboratorien sich stets eine stattliche Zahl von Chemikern der großen und kleinen deutschen Werke rekrutiert, besprochen werden. Der Studentenschaft, zumal seit sie in den Fachgruppen, wie dem Verband der Chemikerschaften an den deutschen Hochschulen, ihre Organe zur Klärung der Studienreformprobleme selbst gebildet hat, ist es durchaus klar, daß der soeben promovierte Wissenschaftler vielfach noch in derart geringem Maße mit den elementarsten volkswirtschaftlichen Fragen vertraut ist, daß man diese Unkenntnis schon nicht mehr mit den Worten entschuldigen darf: „Das wird er sehr bald in der Praxis lernen“. Der Mißstand, den Dr. Galewsky so klar darlegt, ist der Studentenschaft schon lange mehr oder weniger bewußt geworden, daher sind die Chemikerschaften ernstlich bemüht, Wege zu finden, die dem Studenten diese bisher noch mangelnde Vorbildung verschaffen sollen. Sie sind sich dabei durchaus klar, daß ein Chemiker im allgemeinen nicht zugleich vollkommen ausgebildeter Volkswirt sein kann, wollen aber erstreben, daß ihm die Grundprobleme und die brennendsten Fragen unseres deutschen Wirtschaftslebens nicht völlig unbekannt bleiben und ihm auch eine Ahnung von dem Takt, mit dem die für den Betriebschemiker so außerordentlich wichtigen Arbeiterfragen behandelt werden müssen, vermittelt wird. Aber auch dies bescheidene Ziel zu erreichen, stellen sich dem Studenten und gerade dem Chemiker große Schwierigkeiten in den Weg, die im folgenden einmal erörtert werden sollen.

Der junge Student, der sich das Chemiestudium erwählt hat, wird von der reinen Wissenschaft und wohl am meisten — das darf nicht geleugnet werden — von ihrer geheimnisvollen Seite angezogen, und geht mit wenigen Ausnahmen volkswirtschaftlichen Problemen, meist sogar mit einer gewissen Verachtung, weil sie der exakten Wissenschaft wesensfremd seien, aus dem Wege. Dies mag in erster Linie seinen Grund in der zu wenig realen Lebenseinstellung unserer Oberlehrer haben, die nur zu oft über der theoretischen Seite einer wissenschaftlichen Entdeckung die Erörterung ihrer volkswirtschaftlichen Folgen vergessen. Das ältere Semester erkennt erst sehr spät bei tieferem Eindringen in die technologischen Probleme die Bedeutung volkswirtschaftlicher Kenntnisse; dann aber ist es zu spät, denn man sitzt von morgens bis abends im Laboratorium und hat noch überreichlich für Nebenfächer und Theorie zu arbeiten. Kommt endlich das Stadium des Abschlusses, so wird eine Frage brennend: man beschäftigt sich nämlich mit Tarifverträgen und erhält daraus ein völlig schiefes Bild unserer in Wirklichkeit nicht eingezwängten, sondern höchst anpassungsfähigen chemischen Industrie. So vorgebildet treten die meisten in die Praxis, wo wirtschaftliche Tagesfragen Produktion und Bearbeitung der Verfahren beherrschen. Aber auch die Zeitschriften der chemischen Industrie werden viel zu wenig vom Studenten gelesen, kann doch beispielsweise eins der größten chemischen Universitätsinstitute Deutschlands nicht einmal diese Zeitschrift halten, weil dafür angeblich die Mittel fehlen.

Hier einen Wandel zu schaffen, ist es notwendig, dem jungen Studenten bereits im ersten Semester die Wichtigkeit technologischer, nationalökonomischer und betriebswissenschaftlicher Kenntnisse durch häufige Hinweise auf die hier liegenden Aufgaben vor Augen zu führen. Das kann und sollte bereits in der chemischen Einführungsvorlesung geschehen. Eine Gefahr der Verwässerung der Wissenschaft oder eine minder gründliche wissenschaftliche Ausbildung braucht und soll das nicht zur Folge haben; aber wir dürfen nicht vergessen, daß die Wissenschaft bei der heutigen Finanzlage des Staates nur in enger Anlehnung an eine starke Industrie bestehen kann. Gerade der, welcher in wissenschaftlichem Geiste erzogen, später volkswirtschaftlich arbeiten kann der Wissenschaft unschätzbare Dienste leisten, während sich andererseits der echte Wissenschaftler doch durchsetzt. Diesen Gesichtspunkt sollte der gesamte Hochschulunterricht viel mehr berücksichtigen und nicht nur, die Konjunktur der heutigen Institutsüberfüllung ausnützend, jeden Chemiker, ob er sich dafür eignet oder nicht, und unter dem Gesichtspunkt ausbilden, daß er später wissenschaftlich zu arbeiten in der Lage ist, ohne ihm die so wichtige volkswirtschaftliche Seite seiner Wissenschaft zu zeigen, geschweige denn ihm eine Vorstellung von den sozialpolitischen Problemen in der deutschen Industrie zu geben. Vorlesungen, die sich auf diesem Gebiete bewegen, werden von studentischer Seite mangels genügender Hinweise noch viel zu wenig gewürdigt und wären durchaus eines weiteren Ausbaues fähig.

Angew. Chem. 1921. Aufsatzteil zu Nr. 11.

Die Chemikerschaften sind bemüht, hier aufklärend zu wirken, z. B. dadurch, daß sie dem jungen Semester freie, sich dem Rahmen der akademischen Lehrfreiheit einfügende Studienpläne in die Hand geben, die nicht nur Angaben über die Verteilung der Vorlesungen auf die Semester, über Literatur und Kosten bringen, sondern auch eine eingehende Darstellung der Verhältnisse im Beruf aus der Feder eines erfahrenen Praktikers enthalten. Um weiter in dieser Richtung zu wirken, werden von ihnen Vorträge und Diskussionsabende über technologische und sozialpolitische Themen und Führungen in größere Werke veranstaltet. Aber hier hat ihre Tätigkeit leider bald Grenzen, nämlich die der eigenen Erfahrung ihrer Leiter und die ihrer materiellen Mittel.

Darum muß diese Aufklärungsarbeit, die ja nur im Interesse der deutschen chemischen Industrie liegt, von dieser selbst in ganz anderer, viel wirkungsvollere Weise in Angriff genommen werden. Die studentischen Organisationen, die im Kampf für ihre Anschauungen stehen, um die sie selbst teilweise noch ringen müssen, brauchen Unterstützung, und zwar viel mehr moralische als materielle. Denn eine studentische Organisation, die durch den ewigen Wechsel der Generationen einer gewissen Tradition entbehrt, muß von lebendigen Gedanken getragen sein, die klare und handgreifliche Erfolge und nicht Luftschlösser versprechen, sonst bricht sie zusammen, weil Träger von bürokratischen Einrichtungen, Gott sei Dank, sich im studentischen Leben nicht lange halten können. Diese moralische Unterstützung ist durch Wort und Schrift und Führungen und Exkursionen so leicht zu gewähren, und wird vom Studenten dankbar aufgenommen und dient letzten Endes wieder nur unserer Volkswirtschaft, indem sie weniger Kenntnisse vermittelt — das bleibt Sache des Hochschulunterrichts — als Anregung, Selbstkritik und Urteil fördert.

Es ist der deutschen Industrie viel mehr, als sie selber ahnt, möglich, ihren Einfluß dahin geltend zu machen, daß sie nicht mehr nur „Stubengelehrte“, sondern „Männer der Praxis“ für die gewaltigen Aufgaben vorbildet, die uns die harte Zeit heute auferlegt.

[A. 239.]

## Versuche über den Ersatz der Malzkeime in der Lufthefefabrikation durch Ammoniakverbindungen.

Von A. WOHL und S. SCHERDEL.

(Mitteilungen aus dem organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Danzig.)

(Eing. 14./1. 1921.)

Die stickstoffhaltigen Substanzen, die bei der Vermehrung der Hefe zum Aufbau verwendet werden, können aus sehr verschiedenen Quellen stammen; wesentlich sind es Amidosäuren und Säureamide. Im allgemeinen gelten gewisse Stoffe, die beide Bindungsarten enthalten, wie das Asparagin für die Hefenvermehrung als die günstigsten. In der Praxis der Lufthefefabrikation wurden so bis vor kurzem allgemein Malz und Malzkeime, die reich an solchen Stoffen sind, als stickstoffhaltige Nahrungsquelle benutzt. Versuche, billigere Stickstoffquellen für die Lufthefefabrikation praktisch nutzbar zu machen, waren bis dahin nicht bekannt.

Die Aufnahmefähigkeit der Hefe für andere stickstoffhaltige Verbindungen, insbesondere für Ammoniak ist von biologischen Gesichtspunkten aus oft Gegenstand der Untersuchung gewesen. Teils wird freies Ammoniak lediglich durch Absorption aufgenommen<sup>1)</sup>, teils greift es auch in den Stoffwechsel der Hefe ein. Die Frage, ob die Hefe aus dieser anorganischen Quelle ihren Nahrungsbedarf bezüglich der stickstoffhaltigen Substanz überhaupt normal zu decken vermöge, ist besonders eingehend in der Literatur erörtert. Andere Pilzarten, z. B. Schimmelpilze und Kaulhiefen<sup>2)</sup> können bei genügender Zufuhr stickstofffreier organischer Nahrung Ammoniak als einzige Stickstoffquelle verwenden und wachsen gut darauf. Für die eigentlichen Hefen, die Gärungserreger sind, liegt aber die Sache nicht eben so einfach. Zwar hatte schon Pasteur gefunden, daß die Hefe unter Bedingungen, unter denen ihr keine andere Stickstoffquelle als Ammoniaksalze zur Verfügung standen, zur Entwicklung kommen könne; aber diese Entwicklung war sichtlich ein vita minima. Spätere Forscher, z. B. Wildiers<sup>3)</sup> konnten die Ergebnisse von Pasteur nicht ohne weiteres bestätigen; es zeigte sich, daß die Aussaatmenge und die Gegenwart von Spuren organischer Stoffe unbekannter Natur (Bios) bei der Frage eine Rolle spielte. Von solchen schwer überschaubaren Umständen

<sup>1)</sup> Bokorny, Brauer- u. Hopfenzeitung 54, 97 und Chem. Zentralbl. 1914, I, 1515.

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. Naumann, Chem. Zentralbl. 1920, I, 430.

<sup>3)</sup> La Cellule 18, 317, 325, 331 [1901].

erwies es sich abhängig, ob die Hefe unter den von Pasteur studierten Bedingungen überhaupt zur Entwicklung kam oder nicht. Kossowitz,<sup>4)</sup> der die Frage 1903 wieder bearbeitete, sagt: „Es ist damit der strenge Beweis geliefert, daß zur Vermehrung der Hefe außer Zucker, den üblichen Mineralsalzen und Stickstoff — in Form von Ammonsalzen noch andere Stoffe notwendig sind. Die Aufklärung, ob diese Stoffe organischer (Eiweißkörper) oder anorganischer Natur sind, können erst spätere Forschungen ergeben.“

Die Bioswirkung, in die nach neueren Untersuchungen die Vitaminfrage mit hineinspielt, kann auch heute noch nicht als völlig geklärt gelten.<sup>5)</sup> Jedenfalls haben die Erfahrungen über diese Spurenwirkungen nichts zu tun mit der Aufklärung der quantitativen Wirkung verschiedener Stickstoffquellen für die Hefegewinnung, von der weiter unten die Rede ist. Daß für praktische Zwecke Ammoniak allein nicht ausreicht, auch wenn solche Spuren stickstoffhaltiger organischer Stoffe zugegen sind, zeigen gerade unsere Versuche. Denn selbst wenn organ. Substanzen in weit mehr als Spuren, also in merklichen Prozentsätzen der Gesamtstickstoffmenge zur Wirkung kommen, stellt sich die Ausnutzung so viel ungünstiger, als bei rein organischer Stickstoffnahrung, daß der Gedanke, auf diese Weise Ersatz zu schaffen, selbst wenn er aufgetaucht wäre, nicht zu praktischen Erfolgen führen konnte. Eingehend hat H. Pringsheim<sup>6)</sup> „Über die Stickstoffernährung der Hefe“ gearbeitet und dabei auch die Wirkung von Ammonsalzen in Rücksicht gezogen. Wie bei den Biosarbeiten wurde auch hier hauptsächlich der Einfluß verschiedener Versuchsbedingungen auf den Gärverlauf verfolgt, wie das der Haupttrichtung der Arbeit entsprach, die von der Aufklärung der Fuselölbildung bei der Gärung ausging.<sup>7)</sup> Verlauf und Bedingungen für Gärbeschleunigung und Hefewachstum sind aber keineswegs dieselben, sondern unter Umständen recht verschieden, wie Pringsheim<sup>8)</sup> selbst hervorgehoben hat, und wie es vielfach<sup>9)</sup> bestätigt worden ist. Auf den Einfluß der Gegenwart von Ammonsalzen auf Hefeernährung und Hefeeigenschaften ist Pringsheim nicht eingegangen. Er gibt nur einige Werte für die Zahl der gebildeten Hefezellen, denen er aber selbst keine Bedeutung beilegt.<sup>10)</sup>

In anderer Richtung ist die Einwirkung von Ammonsalzen auf Hefe im Institut für Gärungsgewerbe von Delbrück und seinen Mitarbeitern studiert worden. Auf Grund eingehender Versuchsarbeiten von Henneberg,<sup>11)</sup> die aber nicht vollständig veröffentlicht worden sind,<sup>12)</sup> haben Delbrück und Hayduck auf die wichtige Möglichkeit hingewiesen, Ammonsalze durch den Hefekörper hindurch in Eiweiß für Fütterungszwecke umzuwandeln, durch Zugabe von Ammonsalzen zur Maische. Ein großer Teil des Ammoniaks wird durch diese Überschußernährung der Hefe in Form von löslichem Eiweiß wieder an die Flüssigkeit abgegeben und kommt dann, durch Schlempefütterung, mit der Hefe zusammen als Eiweißfutter zur Verwertung.<sup>13)</sup> Aber die Frage, wie weit Ammonsalze, ohne daß ein großer Teil davon in der Lösung für die Hefe selbst verloren geht, zur praktischen Heferzeugung benutzt werden können, ist auch hier nicht in Rücksicht gezogen. Vielmehr war auch noch nach diesen Veröffentlichungen Delbrücks und seiner Mitarbeiter aus den Jahren 1910 und 1911 nur bekannt, daß Ammoniak zwar von Hefe aufgenommen wird, daß es in kleinen Mengen als günstiges Reizmittel wirkt und daß es in sehr großen Mengen zu Eiweißstoffen verarbeitet wird, die teils in der Hefe verbleiben, teils löslich werden, daß es aber als Nährmittel für die Hefe selbst eine ungünstige Stickstoffquelle darstellt<sup>14)</sup> und als Ersatz der teuren organischen Stickstoffnahrung somit nicht in Frage kommt. Neuere Arbeiten<sup>15)</sup> erläutern die ungünstige Wirkung der Ammoniaksalze dahin, daß Ammoniak die Plasmasynthese verlangsamt, Fettbildung in der Hefe begünstigt und damit die Sprossung hemmt.

Alle diese Verhältnisse gewannen ein neues Interesse, als gegen Ende des ersten Kriegsjahres die bekannten Vorschläge Delbrücks zur Erzeugung von Futterhefe im großen an die Öffentlichkeit traten und allgemeines Aufsehen erregten. Es sollte aus Zucker, den man damals im Überschuß zu haben glaubte, und Ammonsalzen Hefe

erzeugt werden, um als Ersatz für die fehlenden stickstoffhaltigen Futtermittel zu dienen. Der alte Biosstreit und die Frage, ob in der Tat Ammonsalze für sich allein den Stickstoffbedarf der Hefe mit brauchbaren Ergebnissen zu decken vermögen, gewann jetzt praktische Wichtigkeit und vielfach erschienen in der Literatur Hinweise auf frühere Angaben, in denen dies behauptet und bewiesen sein sollte. Wir haben in einem kurzen Artikel in der Brenner-Zeitung vom 16. September 1919 Nr. 1371 zu einigen dieser Veröffentlichungen Stellung genommen.

Lange zuvor, zu Beginn des Jahres 1913, hatten wir eine experimentelle Untersuchung<sup>16)</sup> der Stickstoffernährung der Hefe in Angriff genommen, die von der folgenden biologischen Überlegung ausging. Bei der Mannigfaltigkeit der chemischen Vorgänge, aus denen sich das Zelleben der Hefe zusammensetzt, konnte sich möglicherweise der Unterschied von ungünstiger und günstiger Stickstoffnahrung, der bisher nur qualitativ geprüft war, anders gestalten, wenn man ihn quantitativ prüfte, also feststellte, ob nicht ein teilweiser Ersatz des organischen Stickstoffs durch anorganischen andere Ergebnisse liefert, als ein vollständiger. Die wenigen Versuche Pringsheims mit gemischter Stickstoffnahrung hatten ja nach dieser Richtung hin zu keinem Ergebnis geführt.

Unsere Versuche führten zu dem Schlusse, daß die mindere Brauchbarkeit des anorganischen Stickstoffs nur begrenzt zutrifft, daß sie vollständig zurücktritt, wenn nicht eine oder die andere Stickstoffnahrung verwendet werden soll, sondern beide gemeinsam in passendem Verhältnis. So wurde das Verfahren gefunden, das den Gegenstand der folgenden Mitteilung bildet und das während der letzten Jahre des Krieges fast ausschließlich in der Praxis der Lufthefefabrikation zur Anwendung gelangt ist.<sup>17)</sup>

### Versuchsbericht.

Als Nährlösung wurde, um den Verhältnissen der Praxis möglichst nahezukommen, eine 2,5%ige Zuckerlösung benutzt, als Mineralsalze nach Hayduck 0,1%  $K_2HPO_4$ , 0,03%  $MgSO_4$  und 0,01%  $CaSO_4$  zugegeben.

Zur Herstellung eines Malzkeimauszuges wurden Malzkeime im Verhältnis von 250 g zu 4 l Wasser eingeteigt, auf 40–50° aufgewärmt, nach 1stündigem Stehen auf 62–63° C erhitzt 3 Stunden stehengelassen, kolliert und die kollierte Lösung nach 3stündigem Erhitzen auf dem Dampfbad filtriert. Die so erhaltene Lösung hatte ein spezifisches Gewicht von 1,140, einen Stickstoffgehalt von 0,1778% und einen Maltosegehalt von 1,5%.

Die Nährlösung (2½ l) wurde in 5 l fassenden Glasstutzen besonders reichlich, und zwar stündlich mit 350–400 l Luft gelüftet. Eine möglichst gleichmäßige Durchlüftung wurde durch Verwendung eines aus 6 Armen bestehenden Messingsterns erreicht, der ca. 50 l mm weite Öffnungen enthielt. Die Gärgefäße standen in einem großen, auf 25–26° eingestellten Thermostaten. Als Anstellhefe wurde die von dem Berliner Institut für Gärungsgewerbe bezogene Hefe Rasse M benutzt, und zwar in einer Menge von 1,0%.

Für Vergärung einer 10%igen Zuckerlösung ohne Lüftung war schon 1881 von Hayduck<sup>18)</sup> die Grenze für die Steigerung des Erntegewichts durch Stickstoffzugabe bei etwa 0,1% Asparagin gefunden worden. Wesentlich die gleiche Grenze hatte sich auch für viermal dünnere Zuckerlösung und die stärkere Vermehrung der Hefe durch Lüftung bei einer vor dieser im gleichen Laboratorium ausgeführten Arbeit von Prof. Dr. Glimm und S. Scherdel<sup>19)</sup> ergeben; die Grenze war damals zu 0,018% Malzkeimstickstoff gefunden worden.

Zur Bestimmung des Erntegewichts wurden je 100 ccm der Würze bei 2000 Touren zentrifugiert. In der klaren Würze wurde der Stickstoffgehalt, das spezifische Gewicht und die Vergärung bestimmt. Der dicke Hefebrei wurde durch ein gehärtetes, gewogenes Filter, das vorher im Vakuumtrockenschrank bei 104° getrocknet war, auf einer Nutsche abgesaugt. Auf diese Weise ließ sich die Hefe rasch von der Würze trennen. Es hatte sich gezeigt, das besonders hierauf großer Wert zu legen ist, um übereinstimmende Resultate zu erhalten. Die abgenutzte Hefe wurde mit kaltem Wasser gewaschen, bei 104° bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank getrocknet und auf Hefe von 25% Trockensubstanz umgerechnet. Der von Kusserow<sup>20)</sup> vorgeschlagene Weg, das Hefegewicht aus dem spezifischen Gewicht zu bestimmen, gab für Hefen mit verschiedenem Stickstoffgehalt keine übereinstimmenden Werte.

Die Gesamtstickstoffbestimmung erfolgte nach Kjeldahl, die Ammoniakbestimmung nach Krüger-Reich-Schittenhelm<sup>21)</sup> durch

<sup>16)</sup> Die Diplomarbeit von S. Scherdel, aus der die weiter unten beschriebenen Versuche entnommen sind, wurde am 15./8. 1913 eingereicht.

<sup>17)</sup> Auf das Verfahren ist für A. Wohl und S. Scherdel das D. R. P. 310580 Kl. VIa v. 15./1. 1915 erteilt. Die auf das Delbrückverfahren bezüglichen Patente sind jüngeren Datums.

<sup>18)</sup> Hayduck, Ztschr. f. Spir. Ind. 1881. Über die Entwicklung der Hefe in Nährlösungen von verschiedenem Stickstoffgehalt.

<sup>19)</sup> Promotionsarbeit von S. Scherdel, die ebenfalls demnächst zur Veröffentlichung kommt.

<sup>20)</sup> R. Kusserow, Die quantitative Best. d. Hefe bei Gärversuchen (Ztschr. f. Brauerei 1897, S. 117).

<sup>21)</sup> Dissert. v. Reich, Breslau 1902. Schittenhelm, Ztschr. f. physik. Chemie 1904, Bd. 39, S. 73.

<sup>4)</sup> Z. f. d. landwirtschaftl. Versuchswesen in Österreich 1903.

<sup>5)</sup> Vgl. von neueren Arbeiten z. B. P. Lindner, Chem. Zentralbl. 1920, I, 391, 431; III, 802 und Bachmann, Chem. Zentralbl. 1920, III, 671, Biochem. Z. 112 208 [1920].

<sup>6)</sup> Biochem. Z. 1907, Bd. 3, S. 129 ff.

<sup>7)</sup> Die Ergebnisse nach dieser Richtung hin decken sich im wesentlichen mit den Ergebnissen der kurz vorher veröffentlichten bekannten Arbeit von F. Ehrlich.

<sup>8)</sup> I. c. S. 194.

<sup>9)</sup> Z. B. Chem. Zentralbl. 1920, I, 473, vgl. auch weiter unten Versuchsbericht unter II.

<sup>10)</sup> I. c. S. 194.

<sup>11)</sup> Z. f. Spir. Ind. 1910, Nr. 25–28.

<sup>12)</sup> I. c. S. 295 wird auf spätere Mitteilungen Bezug genommen, die nicht erfolgt sind.

<sup>13)</sup> Jahrbuch d. Vereins d. Spiritus-Fabrikanten 1911, S. 23.

<sup>14)</sup> Vgl. Wochenschr. f. Brauerei 1907, S. 26; Pringsheim I. c. S. 126; F. Hayduck, Jahrbuch d. Vereins d. Spiritus-Fabrikanten 1913, S. 33; Bokorny, Chem. Zentralbl. 1920, I, 341, III, 54.

<sup>15)</sup> P. Lindner, Chem. Zentralbl. 1920, III, 391.

Vakuumdestillation mit trockenem Natriumkarbonat unter Zusatz von Alkohol. Als Vorlage diente n 10  $\text{SO}_2\text{H}_2$  mit Methylrot und n/10 NaOH zurücktitriert. Die Triebkraftbestimmungen wurden nach der Hayduck-Kusserowschen Methode<sup>22)</sup>, die Backprobe nach der Vorschrift des „Verbandes Deutscher Preßhefefabrikanten“ ausgeführt. Der Stickstoffgehalt der Hefe ist stets auf Trockensubstanz berechnet angegeben, das Hefegewicht dagegen als Hefe von 25% Trockensubstanz abzüglich der Aussaat, berechnet auf ein Liter Gärflüssigkeit.

### I. Vorversuche mit reinem Malzkeimstickstoff.

#### 1. Bestimmung der günstigsten Gärdauer.

Angewendet 25 g Stellhefe mit 8,21% N i. d. Trockensubstanz und eine Lösung von 250 ccm Malzkeimextrakt zu 2 1/2 l mit 2 1/2% Zuckergehalt.

Lüftungsdauer	N-Gehalt der Lösung nach der Vergärung	N-Gehalt der Erntehefe	Hefe mit 25% Trsbst. abzügl. der Aussaat in 1 l
8 Std.	0,0071%	4,76%	14,08 g
12 „	0,0074%	4,29%	18,40 g
13 „	0,0075%	4,11%	18,92 g

In den letzten 4 Stunden findet also wohl noch eine geringe Zunahme des Hefegewichts statt, doch ist dieses so unbedeutend, daß für die weiteren Versuche eine 12stündige Lüftungsdauer als volle Gärzeit festgehalten wurde. Die Erhöhung des Stickstoffgehalts der Lösung ist auf den von der Hefe ausgeschiedenen Stickstoff zurückzuführen. Der Stickstoffgehalt der Hefe fällt mit der Lüftungsdauer.

#### 2. Bestimmung der für die Gewichtsausbeute günstigsten Stickstoffkonzentration.

N-Gehalt d. Lösung vor der Vergärung	N-Gehalt d. Lösung nach der Vergärung	N-Gehalt d. Erntehefe in d. Trsbst.	Hefe mit 25% Trsbst. abzüglich d. Aussaat in 1 l	Triebkraft	Backfähigkeit
0,0089%	0,0056%	4,11%	11,97 g	510 ccm	105 Min.
0,0178%	0,0078%	4,29%	18,88 g	620 „	100 „
0,0356%	0,0154%	5,88%	18,72 g	880 „	85 „
0,0712%	0,0322%	7,39%	18,80 g	1380 „	68 „

Sobald die für das Erntegewicht günstigste Stickstoffkonzentration von ca. 0,0178% erreicht ist, bleibt<sup>23)</sup> bei weiterer Stickstoffzufuhr das Erntegewicht praktisch dasselbe. Der darüber hinaus zugegebene organische Stickstoff dient lediglich zur Erhöhung des Stickstoffgehalts der Hefe und wirkt mit konstanter Assimilierbarkeit. Dieses gleichbleibende Aufnahmeverhältnis ergibt sich daraus, daß Spalte 1 und 2 von der zweiten Zeile an das gleiche Verhältnis des Stickstoffgehalts der Lösung vor und nach der Vergärung zeigen.

#### 3. Bestimmung der Hefeausbeute ohne Zusatz von Stickstoffnahrung.

25,8 g Hefe von 24,15% Trockensubstanz und 7,75% Stickstoff lieferten in 2 1/2% Zuckerlösung, der Nährsalze, aber keine stickstoffhaltigen Stoffe zugesetzt waren, Hefe mit 4,5% N in der Trockensubstanz, und zwar 7,2 g je Liter bei einem Endgehalt der ursprünglich N-freien Lösung von 0,00028% N.

### II. Versuche unter Ersatz von organischem Stickstoff durch Ammoniakstickstoff.

Unter Beibehaltung der oben festgestellten, für die Stickstoffausnutzung auf Hefegewicht günstigsten Konzentration von 0,0178% Gesamtstickstoff wurde nun der Malzkeimstickstoff durch Ammoniakstickstoff ersetzt und zwar je um 1/10 fortschreitend. Als anorganische Stickstoffquelle diente primäres Ammoniumphosphat; die Lösung wurde, dem Malzkeimauszug entsprechend, auf einen Stickstoffgehalt von 0,1778% und einen Zuckergehalt von 1,5% eingestellt.

Es wurden als Aussaat auf 2,5 l jedesmal 6,25 g Hefetrockensubstanz verwendet und beim ersten Versuch 250 ccm Malzkeimextrakt, beim zweiten dann 225 ccm Malzkeimextrakt und 25 ccm Ammonsallösung, beim dritten 200 ccm Malzkeimextrakt und 50 ccm Ammonsallösung usw.

<sup>22)</sup> Die Menge der gebildeten Kohlensäure wurde aber nicht nur während der vier ersten halben Stunden bestimmt, sondern auch noch während der fünften und sechsten halben Stunde.

<sup>23)</sup> Vgl. oben.

Da die Ergebnisse auf ein Liter berechnet sind, ist für die Berechnung des Stickstoffumsatzes 2,5 g Hefetrockensubstanz als Aussaat einzusetzen.

In der nachstehenden Tabelle sind die wichtigsten Zahlenergebnisse zusammengestellt. Weiter ergab sich durch jedesmalige Feststellung des spezifischen Gewichts der vergorenen Lösung, daß die Vergärung durch eine Veränderung der Stickstoffnahrung wenig beeinflusst wird; erst nach 12 Stunden zeigt sich mit zunehmender Ammoniaknahrung eine kleine Verlangsamung des Verlaufs.

Tabelle der Versuchsergebnisse.

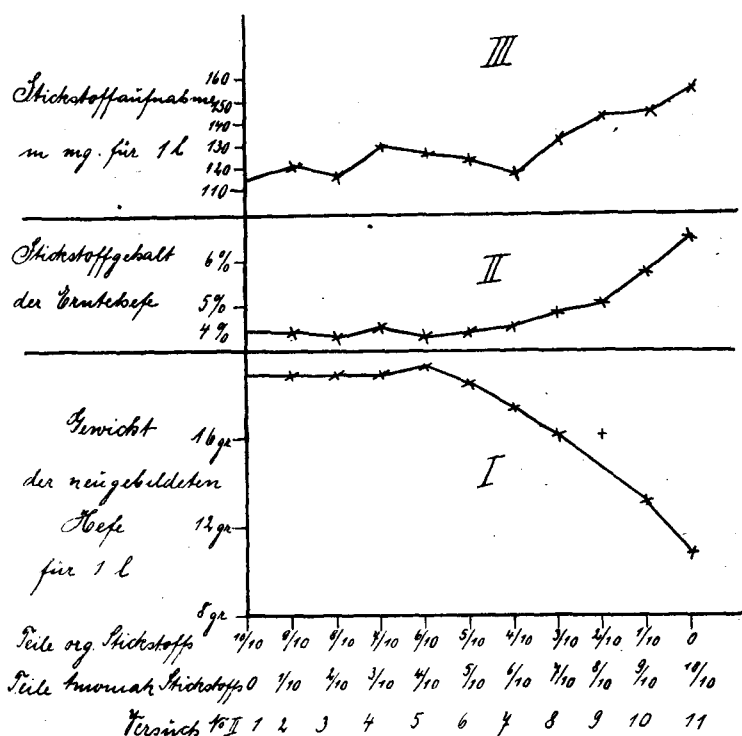
Versuchsnummer u. Proz. Ammonstickstoff	Aussaathefe a = N-Gehalt Erntehefe b = Triebkr. c = Backprobe	Lüftungsdauer Std.	Spez. Gew. der Lösung	N-Geh. % der Lösung	Hefe d. Hefe abz. Aussaat in g für 1 l	N-Geh. Hefe abz. Aussaat in % d. Trsbst.	Zunahme des Hefestickstoffs in g für 1 l <sup>24)</sup>
Nr. 1	a 7,75% b 620 ccm c 105 Min.	1 3 6 12	1,104 1,070 1,039 1,008	0,0129 0,0089 0,0078 0,0078	0,64 g 6,24 g 10,8 g 18,88 g	8,31% 7,00% 5,51% 4,29%	0,027 0,090 0,093 0,116
Nr. 2	a 7,75% b 650 ccm c 105 Min.	1 3 6 12	1,107 1,070 1,039 1,009	0,0126 0,0084 0,0073 0,0073	0,76 g 6,00 g 11,92 g 18,80 g	8,96% 7,09% 5,79% 4,38%	0,047 0,089 0,124 0,121
Nr. 3	a 7,75% b 620 ccm c 110 Min.	1 3 6 12	1,110 1,071 1,042 1,009	0,0117 0,0073 0,0067 0,0062	1,2 g 6,8 g 11,92 g 18,96 g	8,49% 7,28% 5,70% 4,29%	0,0228 0,112 0,119 0,117
Nr. 4	a 7,75% b 600 ccm c 110 Min.	1 3 6 12	1,112 1,070 1,045 1,008	0,010 0,0073 0,0073 0,0073	1,44 g 7,56 g 12,8 g 18,8 g	8,96% 7,19% 5,70% 4,48%	0,0626 0,122 0,131 0,129
Nr. 5	a 7,56% b 670 ccm c 108 Min.	1 3 6 12	1,104 1,067 1,040 1,008	0,0089 0,0073 0,0056 0,0056	2,24 g 8,16 g 12,64 g 19,28 g	8,31% 6,81% 5,51% 4,29%	0,0653 0,120 0,125 0,125
Nr. 6	a 7,56% b 640 ccm c 110 Min.	1 3 6 12	1,104 1,067 1,035 1,008	0,0084 0,0062 0,0056 0,0053	2,0 g 7,68 g 12,24 g 18,40 g	8,68% 7,00% 5,60% 4,38%	0,071 0,120 0,122 0,122
Nr. 7	a 7,56% b 680 ccm c 110 Min.	1 3 6 12	1,104 1,074 1,040 1,010	0,0073 0,0062 0,0050 0,0048	1,4 g 7,12 g 10,8 g 17,4 g	8,59% 7,56% 5,70% 4,48%	0,0559 0,135 0,107 0,118
Nr. 8	a 7,19% b 710 ccm c 110 Min.	6 12	1,038 1,009	0,0047 0,0045	10,04 g 16,16 g	6,07% 4,76%	0,124 0,132
Nr. 9	a 7,19% b 700 ccm c 110 Min.	6 12	1,038 1,009	0,0039 0,0045	10,24 g 15,96 g	6,16% 4,95%	0,132 0,142
Nr. 10	a 7,39% b 730 ccm c —	1 3 6 12	1,102 1,070 1,042 1,014	0,0028 0,0039 0,0034 0,0034	0,8 g 5,36 g 8,4 g 13,0 g	8,4% 8,59% 7,00% 5,70%	0,042 0,146 0,137 0,143
Nr. 11	a 7,39% b 830 ccm c —	1 3 6 12	1,095 1,070 1,044 1,014	0,0017 0,0039 0,0039 0,0028	1,0 g 4,52 g 7,80 g 10,96 g	8,59% 8,77% 7,39% 6,53%	0,0515 0,134 0,144 0,157

Der Einfluß der verschiedenartigen Stickstoffnahrung auf die Hefeernte, den Hefestickstoff und die Aufnahme von Gesamtstickstoff wird übersichtlich durch folgende drei Kurven veranschaulicht, die die Werte der Hefeernte (I), den Stickstoffgehalt der Erntehefe (II) und die Gesamtstickstoffaufnahme (III), alles nach voller Gärdauer (12 Stunden) wiedergeben. (Abb. unstehend.)

Solange die Hefeernte annähernd konstant ist, bleibt auch der Stickstoffgehalt der Erntehefe nahezu derselbe. Wenn sich der stets in gleicher Menge vorhandene Gesamtstickstoff auf immer kleinere Hefeernten verteilt, so wächst damit der prozentige Stickstoffgehalt der Erntehefe. Da das Ammoniak als solches, zum Teil durch Adsorption, vollkommen verschwindet, wird die von der Hefe insgesamt aufgenommene Stickstoffmenge vermehrt, während die Hefeernte trotzdem abnimmt, wenn über eine gewisse Grenze hinaus der organische Stickstoff durch Ammoniakstickstoff ersetzt wird. Also Stickstoffaufnahme und Hefewachstum sind keineswegs vollkommen gleich-

<sup>24)</sup> Die Stickstoffzunahme stellt die Differenz des von der Hefe aus der Lösung aufgenommenen und an die Lösung abgegebenen Stickstoffs dar. Die Einzelwerte ergeben sich aus den beiden voranstehenden Spalten und dem Stickstoffgehalt der Aussaathefe.

laufende Vorgänge und damit die Stickstoffaufnahme zugleich eine praktisch günstige Stickstoffausnutzung bedeutet, muß die Zusammensetzung der Stickstoffnahrung der Art nach günstig sein. Über



die hierfür bei Verwendung von Ammoniakstickstoff maßgebenden Umstände lehren die vorstehenden Kurven, daß in diesen stickstoffarmen Lösungen der wirksame organische Stickstoff bis etwa zur Hälfte durch Ammoniakstickstoff ersetzt werden kann, ohne daß sich Hefeernte und Stickstoffgehalt der Hefeernte merklich ändern.

### III. Aussaat von stickstoffarmer Hefe.

Nachdem durch die Ergebnisse unter II die Minderwertigkeit reiner oder ganz vorwiegender Ammoniaknahrung für die Hefe bestätigt und ihre Vollwertigkeit bei passenden Mischungsverhältnissen aufgefunden war, schien es von Interesse festzustellen, ob die Minderwertigkeit ganz vorwiegender  $\text{NH}_3$ -Nahrung qualitativer oder quantitativer Art sei, ob sie sich also durch größere Gaben ausgleichen ließen. Dann mußten mit viel Ammoniakstickstoff allein dieselben Ernten wie mit organischem zu erreichen sein, auch wenn von vornherein durch Verwendung einer stickstoffarmen Ausgangshefe die Mitwirkung des organischen Stickstoffs der Aussaat ausgeschlossen war. Das ist nicht der Fall.

Die Versuche wurden angestellt mit 22,5 g Hefe 1. Gen. von 28,0% Trs. und 4,76% N, die aus einer Lösung von 0,0178% organischem Stickstoff erzeugt war.

Zusammensetzung der Würze und der Vergärung	Gehalt an organischem Stickstoff nach der Vergärung	Gehalt an $\text{NH}_3$ -Stickstoff nach der Vergärung	N-Gehalt der Erntehefe	Hefe mit 25% Trs. abzügl. der Aussaat für 1 l	Triebkraft
0,0178% organ. N	0,0084%	—	4,38%	11,76	640 ccm
0,0045% $\text{NH}_3$ -Stickstoff	0,0014%	—	4,38%	5,08	600 ccm
0,0178% $\text{NH}_3$ -Stickstoff	0,0042%	—	7,00%	6,00	880 ccm
0,0356% $\text{NH}_3$ -Stickstoff	0,0028%	0,0126%	8,87%	5,60	970 ccm

Die Hefeernte ist an sich immer geringer als bei Aussaat von N-reicher Hefe, und zwar bei Zusatz von organischem Stickstoff um 7,12 g; bei Zusatz von Ammonphosphat dagegen, selbst im Überschuß fällt die Hefeernte schon um 12,88—13,8 g.

Für zwei weitere Versuche dienten als Aussaathefe 20,2 g Hefe 1. Gen. von Versuch II, 11, also aus einer Lösung mit reinem Ammoniakstickstoff; die Hefe hatte 31,0% Trs. und 6,53% N.

Zusammensetzung der Würze bei der Vergärung	Vergärung und spez. Gewicht	Gehalt an organ. Stickstoff nach der Vergärung	N-Gehalt der Erntehefe	Geerntete Hefe Trs. in 1000 ccm abzügl. d. Aussaat	Hefe mit 25% Trs. abzügl. d. Aussaat	Triebkraft
0,0049% Ammoniakstickstoff	1,070 1,6 Sech.	0,0021%	4,85%	0,94 g	3,76 g	380 ccm
0,0089% organ. Stickstoff	1,029	0,0056%	5,31%	2,95 g	11,80 g	700 ccm
0,0089% Ammoniakstickstoff	1,0 Sech.					

Neben einer schlechten Vergärung wird so auch eine sehr schlechte Hefeernte erzielt; selbst die Triebkraft, die doch zunächst durch Ammoniakstickstoff erhöht wird, fällt nun ab.

### IV. Wiederholte Führung in gemischter Stickstoffnahrung.

In den folgenden Versuchen wurde geprüft, wie sich die bei Versuch II, 6 aus 0,0089% organischem Stickstoff und 0,0089% Ammoniakstickstoff erhaltene Hefe bei weiterer Nachzucht unter gleichen Ernährungsverhältnissen verhält; für den ersten Versuch dienten 22 g Hefe 1. Generation vom Versuch II, 6 mit 28,4% Trockensubstanz und 4,38% N, für den zweiten die Erntehefe davon, also Hefe 2. Generation, und zwar 22,8 g mit 27,5 Trockensubstanz und 4,66% N.

Vergärung und spez. Gewicht	Gehalt an organ. Stickstoff nach der Vergärung	N-Gehalt der Erntehefe	Hefe mit 25% in Trs. abzügl. der Aussaat	Triebkraft
1,038	0,0056%	4,66%	11,28 g	560 ccm
1,042	0,0056%	5,51%	8,4 g	560 ccm

Die für die Gewichtsabgabe günstigste Konzentration von 0,0178% N in der Lösung liefert unter diesen Umständen bei der Weiterzucht zunächst noch einmal dieselben Referate, reicht aber nicht aus, um für stickstoffarm gewordene Hefe bei wiederholter Weiterführung die günstigen Ausbeuten dauernd zu erhalten. Dazu muß, wie es ja für normale Würzen mit rein organischer Stickstoffnahrung lange bekannt ist, auch hier die Stickstoffnahrung in einer höheren Konzentration geboten werden, die mit der Hefeausbeute auch den Stickstoffgehalt konstant erhält. Es war demnach zu prüfen, wie diese Verhältnisse durch den Ersatz eines Teils des Malzkeimstoffs durch Ammoniakstickstoff beeinflußt würden. Zu diesem Zweck wurde die Erntehefe vom letzten Versuch, um sie zunächst wieder auf normalen Stickstoffgehalt zu bringen, für die vierte Führung in eine Lösung von dem vierfachen Gehalt der optimalen Gesamtstickstoffmenge gebracht, die also 0,035% organischen Stickstoff und 0,035% Ammoniakstickstoff enthielt. Verwendet 24,0 g Hefe 3. Generation von 25,9% Trockensubstanz und 5,51% N.

Die so erhaltene Hefe wurde nur zweimal noch in einer Lösung mit der dreifachen Stickstoffkonzentration der stickstoffarmen Lösung, die maximale Gewichtsabgaben ergibt, also bei einer ungefähr der Praxis entsprechenden N-Konzentration weitergeführt. Die Lösungen enthielten 0,0267% organischen Stickstoff und 0,0267% Ammoniakstickstoff. Für den zweiten Versuch dienten 25,5 g Hefe 4. Generation vom Versuch vorher, mit 24,4% Trockensubstanz und 8,31% N, für den dritten 24,2 g Hefe 5. Generation vom Versuch vorher mit 25,8% Trockensubstanz und 8,21% N. Die Ergebnisse dieser drei Versuche zeigt die folgende Zusammenstellung:

Vergärung	Gehalt an organ. Stickstoff nach der Vergärung	Gehalt an $\text{NH}_3$ -Stickstoff nach der Vergärung	N-Gehalt der Erntehefe	Hefe mit 25% Trs. abzügl. der Aussaat in 1 l	Triebkraft	Backprobe
1,033	0,0185%	0,0095%	8,31%	17,0 g	1040 ccm	80 Min.
1,018	0,0176%	0,0034%	8,21%	16,20 g	1120 ccm	75 Min.
1,018	0,0162%	0,0034%	8,21%	16,40 g	1120 ccm	75 Min.

Triebkraft und Backprobe ergeben bereits nach einmaliger Führung in stickstoffreicher Lösung für die so gewonnene Hefe im wesentlichen wieder dieselben Werte, wie sie die ursprüngliche Aussaathefe, Rasse M, besaß.

Bei der Weiterführung unter Bedingungen, die bezüglich der Gesamtkonzentration an Stickstoff in üblichen Grenzen der Praxis liegen, tritt dann selbst bei der fünften Nachzucht weder in der Hefeernte, noch in dem N-Gehalt ein Rückgang ein, obwohl die Hälfte des vorhandenen Stickstoffs als Ammonsalz vorliegt.

Die vorstehend unter I—IV beschriebenen Versuche führen für die praktische Hefegewinnung zu dem Schlusse, daß eine Verwertung des aufgenommenen Ammoniakstickstoffs für den Stoffwechsel der Hefe nur unter allmählicher Verkümmern wichtiger Lebesseigenschaften, insbesondere der Vermehrungsfähigkeit (Gewichtszunahme) wie Gärkraft erfolgt, wenn nicht zugleich in ausreichender, und zwar in erheblicher Menge organisch-chemische Stickstoffnahrung zur Verfügung steht. Ist aber dieser Bedingung genügt, werden also organische und anorganische Stickstoffnahrung in passender Mischung der Hefe dargeboten, so erweist sich die Ammoniaknahrung als vollkommen gleichwertig und kann somit innerhalb wirtschaftlich vorteilhafter Grenzen als billigerer aber vollwertiger Ersatz für die entsprechende Menge organischen Stickstoffs eintreten. Am deutlichsten treten natürlich diese Beziehungen hervor bei Verwendung von Lösungen, die nur den für das Wachstum optimalen Gehalt an Gesamtstickstoff enthalten und bei Verwendung stickstoffarmer Hefe. Geht man von großen Mengen stickstoffreicher Aussaathefe aus, so wird der Mangel an organischer Stickstoffnahrung wohl etwas ausgeglichen durch Abgabe aus dem mitgebrachten Vorrat der Mutterhefe an die zuwachsende Hefe und so die Verkümmern durch reine Ammoniaknahrung verlangsamt. Aber auch unter diesen Umständen reicht der mitgebrachte N-Gehalt der Mutterhefe nicht aus, um nun eine vollständige oder annähernd vollständige Ammoniakernährung für die Anforderungen der Praxis zu ermöglichen. Das zeigen gerade die oben wiedergegebenen Kurvenbilder, deren Zahlenergebnisse ja zur scharfen Prüfung dieser Möglichkeit aus Versuchen mit besonders hoher Aussaat (1% auf Lösung) an normaler stickstoffreicher Hefe abgeleitet sind.

Im Anschluß an die vorstehend beschriebenen Versuche, die der grundsätzlichen Klarstellung der Sachlage galten, sind dann eine Reihe weiterer Versuche angestellt worden, die sich auf die Hefegewinnung unter den betriebsmäßigen Arbeitsbedingungen der Praxis bezogen und insbesondere auch mit Erfolg darauf gerichtet waren, unter ausschließlicher Verwendung von anorganischen Salzen und Melasse, als Zucker- und organische Stickstoffquelle, eine Hefe von der vollkommen normalen Farbe und Haltbarkeit bester Preßhefe zu erzielen. Über diese Ergebnisse soll in einer folgenden Arbeit berichtet werden.

[A. 10.]

## Studien zur quantitativen Bestimmung des Anilins und seine titrimetrische Diazotierung.

Von TH. SABALITSCHKA und H. SCHRADER.

(Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.)

(Eing. 14./I. 1921.)

Der eine von uns (Sabalitschka) studiert seit längerem die Umsetzung saurer Salze in wässriger Lösung.<sup>1)</sup> Bei der Ausdehnung dieser Versuche auf die sauren Salze des Anilins war es nötig, eine nicht zu umständliche und doch möglichst genaue quantitative Bestimmung des freien Anilins und der Anilinsalze in wässriger Lösung zu ermitteln. Zuerst versuchten wir die von Allen<sup>2)</sup> angegebene Methode der quantitativen Fällung des dreiwertigen Eisens durch überschüssiges Anilin umgekehrt zur quantitativen Anilinbestimmung zu verwenden, indem wir Anilin mit Ferrisalz im Überschuß behandelten. Die Versuche führten zu keinem brauchbaren Ergebnis. Wellington und Tollens,<sup>3)</sup> ferner Pratesi<sup>4)</sup> beschreiben ein in Wasser unlösliches Reaktionsprodukt von Anilin und Formaldehyd. Auch dieses erwies sich nicht geeignet für eine quantitative Bestimmung des Anilins. Der Formaldehyd-Anilin-Niederschlag war keine einheitliche Substanz, seine Gewichtsmengen waren nicht gleichmäßig. Behandelten wir den Niederschlag mit heißem Benzol bis zur vollkommenen Lösung und ließen ihn dann erkalten, so schied sich ein kleiner Teil wieder kristallinisch ab. Eine weitere reichliche Kristallisation erhielt man beim Konzentrieren des Filtrates durch Eindampfen. Letztere schmolz bei 140° und entsprach somit dem von Tollens beschriebenen Anhydroformaldehydanilin. Die erste Kristallisation zersetzte sich von 175° an, ohne eigentlich zu schmelzen. Sie entsprach dem von Pratesi und von Miller und Plöchl<sup>5)</sup> als Polymerisationsprodukt erkannten Stoff. Nach Lunge,<sup>6)</sup> Sabalitschka und Daniel<sup>7)</sup> läßt sich Anilin nicht mit Hilfe der Indikatoren Phenolphthalein, Lackmus, Kurkuma, Jodeosin, Kongorot und Methylorange, nach unseren Versuchen auch nicht mit Alizarin und Cochenille scharf titrieren. Eine Notiz im Beilstein (II, 3. Aufl. [1896] 310) besagt, daß der violette Farbstoff von Dahlienblüten durch Anilin grün gefärbt würde. Beilstein teilt die Quelle dieser Angabe nicht mit. Sie scheint aber in den Lehrbüchern verbreitet zu sein.

So finden wir sie auch z. B. in dem bekannten Lehrbuch für pharmazeutische Chemie von E. Schmidt (II, 954, 4. Aufl., Braunschweig). Wir erhofften nun in dem Dahlienfarbstoff einen Indikator für die titrimetrische Anilinbestimmung. Den Herren Professor Dr. Diels und Garteninspektor Peters vom Botanischen Garten zu Berlin verdanken wir dunkelrote Dahlienblüten. Der wässrige Auszug der Blumenblätter war rot-violett. Er färbte sich aber im Gegensatz zu den vorstehenden Literatur-Angaben beim Schütteln mit Anilin nicht grün, die rot-violette Färbung ging nur ins Gelbliche über; erst nach Zusatz eines Tropfens Ammoniaklösung trat eine schöne grüne Farbe auf. Bei der Titration des Anilindisulfats mit Kalilauge (Indikator: Dahlienfarbstoff, durch Säure feuerrot) geht die rote Farbe allmählich ins Gelbliche über, bis die ganze Säure durch die Kalilauge gebunden ist. Die Angabe, daß Dahlienfarbstoff durch Anilin grün gefärbt wird, hat sich also nicht bestätigt und bedarf der Richtigstellung in den Hand- und Lehrbüchern. Eine dunkelblaurote Lösung des Rotkohlfarbstoffes wird beim Schütteln mit Anilin gelblichgrün. Auf Zusatz von einem Tropfen Säure schlug die Farbe trotz Gegenwart des überschüssigen freien Anilins wieder in Rot um. Auch der Farbstoff der dunkelroten Malven erwies sich als Indikator für die Anilintitration nicht brauchbar.

Lunge berichtet in den „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden“ (6. Aufl., IV, 693), daß zur Wertbestimmung von Natriumnitrit in den Farbenfabriken vielfach eine Methode üblich sei, mit der man den Diazotierungsprozeß im kleinen nachmache. Bei den Prüfungsmethoden von Anilin weist Lunge auf diese beim Natriumnitrit gemachte Mitteilung hin. Wie uns bekannt ist, wird in der Technik auch die Diazotierung zur quantitativen Bestimmung des Anilins zum Teil benutzt. Die Technik arbeitet zwar nicht selten mit Methoden, die für genaue Bestimmungen im Laboratorium nicht brauchbar sind. Wir konnten aber feststellen, daß dieses für die titrimetrische Diazotierung nicht zutrifft.

Zur Diazotierung dient Normal-Natriumnitritlösung; deren Gehalt an  $\text{NaNO}_2$  wird durch Einstellen gegen reines sulfanilsaures Natrium ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{SO}_3\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$ ) ermittelt, dessen Gewinnung Lunge beschreibt.<sup>8)</sup> Die Natriumsulfanillösung wird mit drei- bis vier Mol Schwefelsäure (berechnet auf das Sulfanilsalz) versetzt, der entstehende Niederschlag durch Erwärmen gelöst, das Gemisch abgekühlt und unter Kühlung tropfenweise Natriumnitritlösung zugegeben. Nach jedem Tropfen ist das Reaktionsgemisch gut durchzuschütteln. Anfangs verläuft die Diazotierung ziemlich rasch, gegen Ende der Reaktion aber immer langsamer. Dann ist die Tüpfelprobe auf Jodkaliumstärkepapier immer erst mehrere Minuten nach dem Zusatz des Natriumnitrittropfens auszuführen. Die Diazotierung halten wir für beendet, wenn die Lösung das Jodkaliumstärkepapier sofort blau färbt, obwohl seit dem Zusatz des letzten Tropfens des Nitritlösung bereits eine Viertelstunde vergangen ist. Natürlich soll das Reaktionsgemisch vor Zusatz des letzten Tropfens freie salpetrige Säure nicht mehr enthalten haben.

Wir stellten die Natriumnitritlösung, die ja zur quantitativen Bestimmung von Anilin dienen sollte, meist direkt gegen reines Anilin ein anstatt gegen das Natriumsalz der Sulfanilsäure. Bei der Diazotierung von Anilin sind mindestens zwei- bis drei Mol Schwefelsäure auf ein Mol des Anilins zuzusetzen. Hat man keinen Anhaltspunkt für die Anilinmenge, so ist eben soviel Schwefelsäure hinzuzugeben, daß dieser Überschuß von Schwefelsäure sicher erreicht wird. Die Titration des Anilins wird ebenso ausgeführt wie die eben für das sulfanilsaure Natrium beschriebene. Wir arbeiteten stets mit Lösungen die in 100 ccm weniger als 5 g, meist nur 1–2 g Anilin enthielten und erzielten dabei gutbrauchbare Resultate. So fanden wir durch die titrimetrische Diazotierung folgende Werte:

angew. Anilin g	$\frac{n}{1}$ $\text{NaNO}_2$ Lösung ccm	gefund. Anilin g
1,018	10,91	1,015
1,686	18,15	1,689

An der Schnelligkeit, mit der die salpetrige Säure nach dem jeweiligen Zusatz der Natriumnitritlösung verbraucht wird, kann man erkennen, wie weit man vom Endpunkt der Reaktion noch entfernt ist. Anfangs ist es gestattet, mehrere Tropfen auf einmal dem Reaktionsgemisch zuzusetzen. Wenn die salpetrige Säure aber nur noch langsam aufgenommen wird, darf der Zusatz nur mehr Tropfen für Tropfen erfolgen. Die Titration von 1–3 g Anilin erfordert ungefähr  $\frac{3}{4}$ – $\frac{5}{4}$  Stunden. Es ist — wenn überhaupt möglich — angezeigt, zuerst durch eine rohe Titration den Anilingehalt ungefähr zu ermitteln und durch eine zweite Titration genau festzustellen. Bei der zweiten Titration ist dann die Zahl der auszuführenden Tüpfelproben und somit auch der Verlust an Lösung wesentlich geringer. Wenn man gegen Ende der Diazotierung nur allmählich die Natriumnitritlösung zugibt und auch stets für Kühlung durch Eisstücke enthaltendes Wasser sorgt, gibt die titrimetrische Diazotierung des Anilins gute Resultate.

[A. 9.]

<sup>8)</sup> Chem. Zeit. 28, 501 [1904].

<sup>1)</sup> B. 50, 1227 [1917]; 52, 567, 1378 [1919]; 53, 1383 [1920]; B. d. Deutsch. Pharmazeut. Ges. 30, 481 [1920].

<sup>2)</sup> Jour. American. Chem. Soc. 25, 421 [1903].

<sup>3)</sup> B. 17, 657 [1884]; 18, 3309 [1885].

<sup>4)</sup> Gazz. chim. 14, 351 [1884]; B. 18, Ref. 71.

<sup>5)</sup> B. 25, 2028 [1892].

<sup>6)</sup> Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden.

<sup>7)</sup> B. d. Deutsch. Pharmazeut. Ges. 30, 481 [1920].