

für letztere Verbindung nötig ist. Auf 1 Molekül *o*-Nitroacetanilid fügt man dann zur Reduktionsflüssigkeit 1 Molekül Benzaldehyd und rührt kräftig durch. Die Lösung färbt sich tief rothgelb und nach einiger Zeit scheidet sich ein gelber, krystalliner Körper ab, den man absaugt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so sehr schöne, goldgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 125°. Die Verbrennung nach Dennstedt ergab folgende Werthe.

$C_{15}H_{14}N_2O$. Ber. C 75.60, H 5.9.
Gef. » 75.15, 75.56, » 5.8, 6.12.

In heissem Alkohol ist das Benzyliden-*o*-aminoacetanilid leicht löslich, ebenso in Benzol, schwer dagegen in Aether. Bei längerem Kochen mit Wasser spaltet sich Benzaldehyd ab. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren liefert Benzyliden-*o*-aminoacetanilid Benzaldehyd und μ -Methylbenzimidazol vom Schmp. 175°.

Giessen, im October 1906.

648. Alfr. Burger: Ueber das Verhalten des Chroms gegen Schwefelsäure.

(Eingegangen am 14. November 1906).

Gelegentlich einer Arbeit über Reduction von Metalloxyden, spec. Chromoxyd mit metallischem Calcium, versuchte ich unter anderem auch das Chrom dadurch zu bestimmen, dass ich eine gewogene Menge des Reduktionsproductes unter Luftabschluss in verdünnter Säure löste und aus dem Volumen des dabei gebildeten Wasserstoffes den Gehalt an metallischem Chrom berechnete. Enthält das Chrom nur wenig oder gar kein Silicium, so löst es sich leicht in verdünnter Salzsäure und beim Erwärmen in verdünnter Schwefelsäure.

Th. Döring¹⁾ hatte in seiner ausführlichen Arbeit über das chemische Verhalten des auf aluminothermischem Wege dargestellten Chroms gegen Halogenwasserstoffsäuren festgestellt, dass sich immer beide Oxydationsstufen, sowohl Halogenür wie Halogenid bilden, und zwar letzteres durch secundäre, katalytisch oxydirende Wirkung des Siliciumoxydes auf das Halogenür. Wollte ich also mit Hülfe des Wasserstoffvolumens den Gehalt an metallischem Chrom berechnen, so blieben mir zwei Wege offen, entweder durch Zugabe einer katalytisch wirkenden Substanz²⁾ das Chromsalz unter entsprechender Wasserstoff-

¹⁾ Döring, Journ. für pract. Chem. 66, 65; 73, 393.

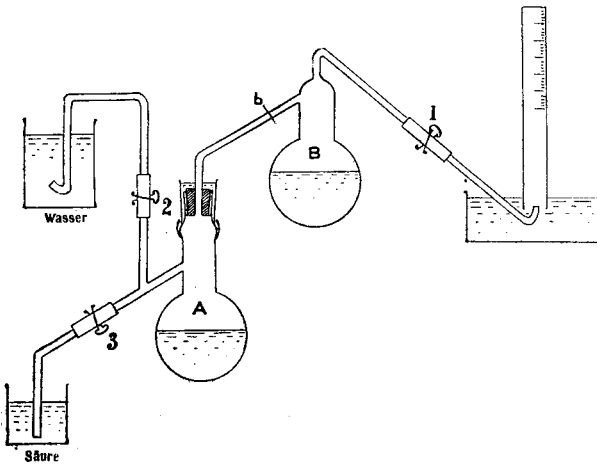
²⁾ R. Peters, Zeitschr. für phys. Chem. 26, 217, W. Ostwald, Abh. der math.-phys. Classe der Kgl. S. Ges. der Wiss. 25, 4, S. 241, Döring a. a. O.

entwicklung in Chromsalz überzuführen, oder aber auf irgend eine Weise den Gehalt an Chromsalz zu ermitteln¹⁾, um daraus, sowie aus dem Gasvolumen den Chromgehalt zu berechnen.

Bevor ich mich für eine dieser Methoden entschied, wollte ich noch versuchen, ob es nicht auch ohne besondere Zugabe einer katalytisch wirkenden Substanz, unter gewissen Versuchsbedingungen möglich wäre, das restirende Chromsalz in Chromsalz überzuführen. Da ich der Schwefelsäure wegen den später folgenden analytischen Operationen der Salzsäure gegenüber den Vorzug geben musste, so begann ich diese Versuche mit Schwefelsäure als Lösungsmittel. Das fast reine, nach Goldschmidt hergestellte Chrom, ergab durch Analyse einen Chromgehalt von 99 pCt.

Soweit mir bekannt, ist bis jetzt über das Verhalten des Chroms gegen Schwefelsäure noch keine Mittheilung erfolgt, so dass einige Worte über meine Versuche nicht unangebracht sein dürften.

Ich benutzte dazu den hier schematisch abgebildeten Apparat.



Der Kolben *A*, in den die in einem kleinen Gläschen abzuwiegende Substanz kommt, steht durch das seitliche, getheilte Ansatzrohr in Verbindung mit 2 Bechergläsern, von denen das obere ausgekochtes Wasser, das untere ebenfalls ausgekochte verdünnte Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1.16 enthält. Der Kolben *B* wird vor Beginn des Versuches zur Hälfte mit heißem Wasser angefüllt. Um die Verbindung mit dem Kolben *A* ganz luftdicht zu machen, sitzt um dessen Kolbenhals ein mit einem Gummiring befestigtes Glasrohr, das mit Wasser angefüllt wird, so dass der Pfropfen unter Wasser zu stehen kommt.

¹⁾ Mazzucchelli, chem. Centralbl. 1905, II, S. 294.

Durch die Abkühlung des Wassers im Kolben *B* entsteht so viel Unterdruck, dass beim Öffnen des Hahnes 2 das Wasser so weit überfließt, dass, wenn nun auch Hahn 1 geöffnet wird, dasselbe in den Kolben *A* fließt. Dieser wird bis zu $\frac{1}{3}$ gefüllt.

Nachdem die Luft durch kurzes Öffnen des Hahnes 3 aus diesem Rohrstück verdrängt ist, wird nun durch gleichzeitiges starkes Kochen des Wassers im Kolben *A* und *B* alle Luft aus dem Apparat ausgetrieben. Die Zugabe der Säure erfolgt durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes 3. Wegen des Kolbens *B* sei noch folgendes bemerkt: Ist die Gasentwicklung zu Ende — vielmehr soll der Versuch unterbrochen werden — so wird der Kolben *A* mit ausgekochtem Wasser bis zur Marke *b* am Ansatzrohr des Kolbens *B* angefüllt. Durch Kochen des Wassers in letzterem nun kann der Wasserstoff vollkommen aus dem Apparat ausgetrieben werden, ohne dass dadurch die Salzlösung im Kolben *A* beeinflusst wird. Diese Einrichtung war nur für die ersten Versuche bestimmt, um die Mengenverhältnisse von Chrom- und Chromisulfat festlegen zu können. Bei den späteren Versuchen wurde der Kolben *B* weggelassen.

Es zeigte sich dieselbe Erscheinung, die Döring bei den Halogenwasserstoffsäuren beobachtet und aufgeklärt hatte: Wurde das Chrom in der Siedehitze gelöst, so erhielt ich eine rein blaue Salzlösung, während bei niedriger Temperatur eine solche erhalten wurde, deren grünblaue Farbe auf das Vorhandensein wesentlicher Mengen von Chromisulfat schliessen liess, was an dem jeweiligen Gasvolumen deutlich zu erkennen war. Zwei Versuche mögen hier angeführt sein.

Temp.	Substanz	Berechnet H		Gefunden H
		Cr:Cr ^{II}	Cr:Cr ^{III}	
ca. 60°	0.1023	43.9	65.9	52.07
100° – 90°	0.0889	38.2	57.3	40.32

Eine reine Chromosulfatlösung konnte ich nicht erhalten.

Bei den folgenden Versuchen nun, das Chromosulfat durch Kochen in Chromisulfat überzuführen, konnte der Kolben *B* weggelassen werden. Hatte sich alles Chrom gelöst, so wurde zum lebhaften Sieden erhitzt. Nachdem der durch die Auflösung entstandene Wasserstoff in die Messröhre übergetrieben war, stellte sich eine langsame, stetige Gasentwicklung ein, die nach geraumer Zeit, nachdem die Lösung schon stark eingedampft war, plötzlich sehr lebhaft wurde, um aber bald wieder das alte Tempo anzuschlagen. Ich engte weiter ein, bis Schwefelsäuredämpfe überzugehen begannen, füllte mit verdünnter Schwefelsäure auf, dampfte wieder ein und wiederholte diese Operation noch 2 mal, ohne jedoch das Ende der Gasentwicklung zu erreichen. Nach Beendigung des Versuches fehlten noch 4.5 ccm an dem berechneten Volumen.

Die bei einem späteren Versuch festgestellte Concentration, bei der die Oxydationsgeschwindigkeit ihr Maximum erreicht hatte, ergab 48 pCt.

Ich machte auch zwei Versuche¹⁾ mit Salzsäure als Lösungsmittel, aber ohne diesen markanten Uebergang zu treffen. Es ist dies auch leicht erklärlich, da beim Lösen schon, wie Döring festgestellt hatte, zum grossen Theil Chloridbildung eintritt und die Tendenz des Chlorürs in Chlorid überzugehen viel grösser ist, als die des Sulfates; so dass schon, bevor die die Oxydation am meisten fördernde Concentration erreicht, fast alles Chlorür in Chlorid umgewandelt ist. Dieser leichtere Uebergang zeigte sich darin, dass durch 3 maliges Eindampfen fast vollständige Umwandlung des Chlorürs in Chlorid erzielt werden konnte, wie die beiden angeführten Versuche zeigen:

2-maliges Eindampfen	3-maliges Eindampfen
Substanz 0.0721 g	0.05428 g
Gefunden H 42.02 cem	35.45 cem
Berechnet 46.47 cem	36.10 cem
Fehlen 4.45 cem	0.65 cem.

Trotz dieses Resultates war an eine Bestimmungsmethode auf die Art freilich nicht zu denken. Das zeitraubende Eindampfen der Salzlösung allein hätte schon genügt, um einer indirekten Methode (durch Bestimmung des Chromosalzgehaltes) den Vorzug zu geben.

Da mir bei der Untersuchung meiner Chromproducte eine nachträgliche Gesammtchrombestimmung erwünscht schien, so konnte natürlich Bichromat [Mazzucchelli, Chem. Centralbl. 1905, II, S. 294] oder eine Jodlösung zur Titration des Chromosalzes nicht in Betracht kommen. Der Methode mit Permanganat (Mazzucchelli a. a. O.) zog ich nachstehende vor: Hatte sich alles Chrom gelöst, so wurde eine Ferrisulfatlösung im Ueberschuss in den Kolben gegeben. Das entstandene Ferrosulfat mit Permanganat titirt, ergab den Chromosalzgehalt. Nun wurde die Chromisulfatlösung mit Persulfat zu Chromat oxydirt, vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltrirt und hierauf mit Ferroammonsulfat und Permanganat der Gesammtchromgehalt bestimmt²⁾. Die mit dem Goldschmidt'schen Chrom angeestellten Probeversuche ergaben die volle Zuverlässigkeit der Methode.

¹⁾ Bei diesen Versuchen machte ich die Beobachtung, dass schon kochendes Wasser eine ziemliche Passivität des Chroms hervorruft. Ein Stück von dem verwendeten Chrom, das sich sonst in verdünnter Salzsäure sehr lebhaft löste, war nach 4-stündigem Erhitzen unter Wasser auf 100° so passiv geworden, dass es von gleich verdünnter Salzsäure erst nach ca. 1/2 Stunde angegriffen wurde.

²⁾ G. v. Knorre, Zeitschr. für angew. Chem. 1903, S. 1103, Abs. V.

Die Bildung des Chromisalzes beim Auflösen von Chrom in Säuren, als deren Ursache nach Döring das Siliciumoxyd, im letzten Grunde also die Verunreinigung des Chroms durch Silicium angesehen werden muss, hat mich dazu angeregt, möglichst reines, vor allem siliciumfreies Chrom darzustellen, um dieses auf sein Verhalten gegen Säuren prüfen zu können. Ueber die Ergebnisse dieser Versuche werde ich später berichten.

Elektrochem. Laboratorium der Kgl. techn. Hochschule Berlin, October 1906.

649. Felix Ehrlich: Zur Frage der Fuselölbildung der Hefe.

(Eingegangen am 14. November 1906.)

Gelegentlich meiner Arbeiten über den Ursprung und die Entstehung des Fuselöls¹⁾, durch die entgegen der bis dahin herrschenden Anschauung der Fuselölbildung als einer bakteriellen Zuckerzersetzung²⁾ festgestellt wurde, dass die höheren Alkohole, insbesondere der Isoamylalkohol und der *d*-Amylalkohol, sich während des Gährprocesses aus Aminosäuren spec. dem Leucin und Isoleucin infolge einer enzymatischen Thätigkeit der lebenden Hefe bilden, interessirte naturgemäss die Frage sehr wesentlich, ob diese Enzymwirkung ähnlich der Buchner'schen Zymase von der lebenden Hefezelle loszulösen oder aber untrennbar mit ihr verbunden ist. Es lag daher der Gedanke sehr nahe zu versuchen, ob die von mir beobachtete sehr beträchtliche Steigerung der Fuselölausbeute bei der Vergärung von Zucker mit Hefe unter Zusatz von Leucin (bis 3 pCt Fuselöl auf absoluten Alkohol berechnet) auch eintritt, wenn man statt lebender Hefe Hefepresssaft oder mittels Alkohol-Aether resp. Aceton abgetötete Hefe verwendet. Da mir frischer Hefepresssaft nicht zugänglich war, so benutzte ich bei meinen Versuchen, die ich zum grössten Theil schon vor ungefähr einem Jahr angestellt habe, frisch hergestellte Buchner'sche Aceton-Dauerhefe, wie sie unter den Namen »Zymin« von Schroder in München in den Handel gebracht wird³⁾. Es sei gleich von vornherein bemerkt, dass diese Versuche, über die ich bereits vor einiger

¹⁾ Vortrag in der Sitzung am 27. März 1905. Zeitschr. des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie 55, 539 [1905]; Bericht der Verhandl. des Meraner Naturforschercongresses 1905, 2, 107.

²⁾ Vergl. Emmerling, diese Berichte 37, 3535 [1904]; 38, 953 [1905], sowie H. Pringsheim, diese Berichte 38, 486 [1905].

³⁾ Buchner, Albert und Rappe, diese Berichte 35, 2376 [1902].