

warme Gasstrom nimmt die Substanz in kurzer Zeit mit, und die Verbrennung verläuft schnell und regelmässig.

Der innere Gasstrom wird erst verstärkt, wenn vollständige Verkohlung eingetreten ist, was bei sehr hochsiedenden Stoffen, wie Pechen, Schmierölen u. dgl., nicht immer leicht zu erkennen ist.

Wenn ich nun, woran Hr. Holde noch zweifelt, an der allgemeinen Brauchbarkeit der Methode sehr bestimmt festhalte, so berechtigen mich dazu nicht nur die unzähligen Analysen, die im Laufe der Jahre von mir selbst und meinen Assistenten — ich muss auch hier wieder der unermüdlichen Hülfe der HHrn. Hassler und Dr. Klünder dankbar gedenken — ausgeführt worden sind, denn man könnte diese auf besondere Uebung zurückführen, sondern vielmehr die nicht geringe Zahl von Prakticanten, welche die Methode im Chemischen Staats-Laboratorium meist schon nach kurzer Zeit beherrschen gelernt haben.

Ich zweifle daher nicht daran, dass auch Hr. Holde, wenn er seine Versuche unter Berücksichtigung der erwähnten Punkte wiederholt, sehr bald von seinem Misstrauen gegen die Methode zurückkommen und sich ebenfalls davon überzeugen wird, dass das Verfahren die alte Liebig'sche Methode nicht nur ersetzen kann, sondern sogar auch in allen den nicht so seltenen Fällen unbedingt brauchbar ist, wo diese versagt.

Ich will zum Schluss die Hoffnung aussprechen, dass bald auch in diesen »Berichten« nicht nur ein hoher Gas- und Röhren-Verbrauch, sondern auch der Verbrauch besonderer Substanzmengen für die Bestimmung von Halogen und Schwefel, die nach keiner Methode schneller und genauer ausgeführt werden kann, allgemein als nutzlose Ver schwendung angesehen werde.

## 252. H. Wendelstadt und A. Binz: Zur Kenntniss der Gährungsküpe.

[Aus dem Pharmakologischen Institut der Universität Bonn.]  
(Vorgetr. in der Sitzg. von Hrn. A. Binz; eingegangen am 14. April 1906.)

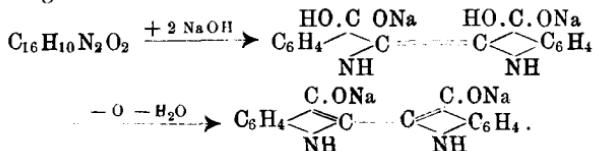
Mit Zinkstaub, Ferrohydroxyd oder Natriumhydrosulfit lässt sich Indigo in den kleinsten Bechergläsern verküpen. Wenn es sich aber um Gährungsvorgänge, wie bei der Waidküpe, handelt, so konnte man bisher nur bei einer Menge von mindestens 12 L eine färbende Küpe ansetzen. Für diesen auffallenden Unterschied zwischen den rein chemischen Küpen und der Waidküpe fehlte bis jetzt jegliche

Erklärung. Die folgende war uns, von der Annahme ausgehend, dass es sich bei der Waidküpe um eine reducirende Wirkung von Mikroorganismen handle, für die Nothwendigkeit einer verhältnissmässig hohen Flüssigkeitssäule wahrscheinlich.

Die in Betracht kommenden Mikroorganismen haben ein starkes Sauerstoffbedürfniss, das sie normaler Weise mit dem Luftsauerstoff befriedigen. Nur wenn es ihnen nicht möglich ist, diesen aus der Luft zu erlangen, greifen sie andere Sauerstoffträger an<sup>1)</sup>. Bei einer hohen Flüssigkeitssäule sind die Mikroorganismen der untersten Parthien vom Luftsauerstoff abgeschnitten und suchen deshalb dem Wasser oder dem Natronindigo, der nach A. Binz und A. Walter als Zwischenproduct in der Küpe auftritt<sup>2)</sup>, den Sauerstoff zu entziehen. Küpen in kleinem Maassstabe mussten also gelingen, wenn die Luft abgehalten wurde und die Mikroorganismen gezwungen waren, sich den Sauerstoff an anderer Stelle zu holen. Ob der Vorgang ein derartig einfacher ist, wie hier angenommen wird, lässt sich discutiren; das Resultat unserer Ueberlegung stimmt aber. Mit Luftabschluss lassen sich die kleinsten Waidküpen in Gang bringen und weiterführen, selbst im Reagensglase. Während bei sehr zahlreichen, von uns angestellten Versuchen offene Küpen im Becherglas vollständig versagten, gelang die Verküpfung stets in Literflaschen mit engem Halse und aufgesetztem, durchbohrtem Stopfen, in dem ein gekrümmtes, dünnes Glasrohr sass, dessen freies Ende in Wasser tauchte. Das Glasrohr ist wegen der sich entwickelnden Gahrungs-gase nothwendig. Die Kohlensäure muss freien Austritt haben, weil sie sonst die Bildung des Indigweissnatriums hindert. Es genügt

<sup>1)</sup> Ein Analogiefall, s. M. Neisser und F. Wechsberg, Bioskopie. Münch. med. Wochenschr. 1900, No. 37.

<sup>2)</sup> Bei der Reduction von Natronindigo entsteht nach Annahme dieser Autoren Indigweissnatrium:



Chemische Industrie 26, 248 [1903]. Vergl. A. Binz in Witt's und Pulvermachers Bericht über den 5. internat. Congress für angewandte Chemie 2, 972. Die dort mitgetheilte Küpentheorie stützt sich u. a. auf die Auffindung des sulfurirten Natronindigos  $\text{C}_{16}\text{H}_8(\text{SO}_3\text{Na})_2\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2 \text{NaOH}$  und ist durch die Darstellung des Natronindigos, dessen Existenz Binz und Walter vor ausgesagt hatten, bestätigt worden. (Vergl. D. R. P. 158625 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.) Analytisches über die Addition von Basen an Indigo soll demnächst mitgetheilt werden.

auch schon ein gekrümmtes Glasrohr, das ohne Wasserabschluss frei in der Luft endet, da auch durch ein solches nur wenig oder gar keine Luft in das Gefäss dringt.

Die einzelnen Küpen wurden angesetzt<sup>1)</sup> mit 18.7 g frischem Kugelwaid, 1.2 g Kleie, 1.2 g Krapp, 0.37 g Aetzkalk, 0.62 g wasserfreier Soda, 1.1 g Indigopulver L (B. A. S. F.) und 1 L Wasser. Die Küpen wurden im Brutschrank bei 50° gehalten.

Nach 3 Tagen etwa tritt bei Küpen, die nach unserer Angabe angesetzt sind, Reduction des Indigos ein, und Wolle wird dann stark gefärbt.

Bei 5 Küpen ergab die Analyse in je 100 ccm 0.064 g, 0.052 g, 0.013 g, 0.028 g und 0.059 g Indigweiss.

Mit unserer Methode lassen sich kleine Gährungsküpen zu Laboratoriumszwecken ansetzen, was bisher nicht gelungen war.

Der schädliche Einfluss der Luft ist nicht auf eine Reoxydation des gebildeten Indigweiss zurückzuführen. Bei rein chemischen Küpenarten bildet sich durch diese Reoxydation eine sogen. »Blume«, die die darunter liegende Flüssigkeit fast vollkommen vor der Luft schützt. Wenn also Reoxydation eintritt, so bildet die dann entstehende Haut einen Schutz gegen die Luft.

In der Praxis halten die Färber auch die Luft bei Wайдküpen ab, indem sie dieselben mit einem Deckel und darauf gelegten Tüchern schliessen. Wie erfuhren diese Thatsache, als wir, gestützt auf unsere Versuche, den Luftabschluss als rationell auch bei grossen Küpen empfehlen wollten. Ohne dass die Bedeutung der Luftabhal tung bekannt war, geschah in der Praxis schon das Richtige, allerdings unbewusst. Denn während wir nach unseren Versuchen den dichten Verschluss der Küpe als sehr wichtig wegen des Luftabschlusses ansehen müssen, scheinen manche Färber denselben bisher nur wegen des dadurch eingeschränkten Wärmeverlustes für nöthig befunden zu haben und übten so das ihnen traditionell überlieferte Richtige weiter aus. Andere Färber, z. B. im Orient, wo es sich um kalte Gährungsküpen handelt, erzeugen durch absichtlich starkes Röhren eine dicke »Indigoblume« auf der Oberfläche der Küpe, ohne dafür einen anderen Grund angeben zu können, als dass diese Procedur erfahrungsgemäss günstig auf das Verhalten der Küpe einwirkt<sup>2)</sup>. Da ein Wärmeschutz hier nicht in Frage kommt, kann es sich hier nur um ein unbewusstes Mittel zur Fernhaltung der Luft handeln.

<sup>1)</sup> s. genaue Vorschrift: Indigobuch der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, S. 127.

<sup>2)</sup> Privatmittheilung der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.

Mit Hülfe der kleinen, zu Laboratoriumsversuchen brauchbaren Küpen suchten wir den wirksamen Organismus zu isoliren. Dass Mikroorganismen im Spiele seien, ist schon früher angenommen worden<sup>1)</sup>. Eine sichere Bestimmung war bei den grossen Küpen kaum ausführbar, weil diese durch zufällig hinein gelangende Mikroorganismen der verschiedensten Art sehr leicht verunreinigt werden. Unsere Versuche, bei welchen uns Fräulein T. Fellmer unterstützte, sind auch noch nicht abgeschlossen, und wir entschliessen uns nur zu einer Veröffentlichung, weil wir aus äusseren Gründen die Arbeit zur Zeit nicht zu Ende führen können.

Wir fanden, dass durch Wärme sterilisierte Küpen nicht in Gang zu bringen sind, ebensowenig solche mit genügendem Zusatz von antisепtischen Mitteln. Formaldehydlösung (40 proc.) im Verhältniss 1:1000 zur Küpe zugesetzt, verhindert die Reduction, 0.5:1000 verlangsamt den Eintritt derselben und 0.25:1000 ist ohne sichtbaren Einfluss.

Durch die Sterilisation der einzelnen Bestandtheile der Küpe wurde erwiesen, dass namentlich der Waid die wirksamen Mikroorganismen enthält.

Aus dem Waid isolirten wir zahlreiche Hleubacillen, verschiedene Cokken und Stäbchen und zwei Hefearten, eine rothe und eine weisse. Nur mit der weissen Hefe konnten wir vorher sterilisierte Küpen in Gang bringen und weiter führen. Aber dies gelang auch nicht regelmässig. Namentlich schien die Wirksamkeit der Hefe nachzulassen, nachdem sie längere Zeit auf Gelatine weiter gezüchtet war. Die Hefe wächst am besten auf einer Gelatine, der ein steriler Aufguss von Waid zugesetzt worden ist.

Ausser der Wайдküpe giebt es noch eine Reihe anderer Gährungsküpen, die namentlich ausserhalb Deutschlands in Gebrauch sind, z. B. die russische Sauerteigküpe<sup>2)</sup>). Das Studium dieser Küpe führte uns auf einen Versuch mit dem im Sauerteig vorhandenen Bacterium levans. Wir bezogen dies in Reincultur von Král in Prag. Auch damit hatten wir einige Male Erfolge, die aber nicht regelmässig auftraten. Hier sowohl, wie bei der weissen Hefe des Waids können wir keine sicher beweisenden Resultate verzeichnen, und wir müssen uns zur Zeit damit begnügen, nur mit aller Reserve auf die Möglichkeit hinzuweisen, dass diese beiden Mikroorganismen vielleicht das reducirende Moment in den betreffenden Küpen darstellen. Erst weitere Arbeiten, die wir auch selbst wieder aufnehmen werden, dürfen sicher einen Aufschluss bringen, der dann wohl von Bedeutung für die Praxis werden könnte,

<sup>1)</sup> Fritz, diese Berichte 11, 1890 [1878]; Collin & Benoist, D. R. P. 30449 [1884]; Indigobuch der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.

<sup>2)</sup> Privatmittheilung der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.

weil die Küpen mit einer Reincultur eines Mikroorganismus reinlicher und sicherer geführt werden könnten als bisher. Namentlich würden wohl die unberechenbar plötzlichen Umschläge in den Küpen ausbleiben, die wir dem Ueberwuchern eines schädlichen Mikroorganismus zuschreiben möchten.

Die Küpen zur Erprobung der Mikroorganismen setzten wir bei Erhaltung der nothwendigen Alkaloesenz an unter Weglassung von Waid, Krapp und Kleie und mit Zusatz von steriler Pferdebouillon als Nährboden.

**253. E. Wedekind und W. Weisswange: Ueber die Synthese eines Diketons der Cyclobutanreihe.**

(*Studien über die Condensationsproducte aus Säurehaloïden; 2. Mittheilung<sup>1)</sup>.*)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingeg. am 7. April 1906; mitgeth. i. d. Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

Die bisherigen Resultate über das Verhalten von salzsäureabspaltenden Medien gegen Säurechloride lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Starke Säurehaloïde und starke Tertiärbasen liefern keine quartären Ammoniumsalze<sup>2)</sup>, vielmehr entstehen bei quantitativer Ausscheidung des Hydrochlorides des betreffenden Amins wohlcharakterisierte, chlor- und stickstoff-freie Condensationsproducte, welche in den bisher beobachteten Fällen — mit Ausnahme des Reactionsproductes<sup>3)</sup> aus Acetylchlorid — die dreifache Molekulargröße des primären, durch Chlorwasserstoffabspaltung aus einer Molekel Säurehaloïd entstehenden Körpers besitzen<sup>4)</sup>.

2. Fett-aromatische Säurehaloïde liefern in indifferenten Lösungsmitteln durch Einwirkung von wasserfreien Metallhaloïden (Aluminium- bzw. Eisen-Chlorid unter Entnahme eines Wasserstoffatoms aus dem Benzolkern Ringketone (Hydrindon,  $\alpha$ -Ketotetrahydro-naphthalin u. s. w.), wenn die Seitenkette aus mindestens drei Kohlenstoffatomen besteht (aus Phenylacetylchlorid konnte der Vierring  $C_6 H_4 \begin{array}{l} CH_2 \\ \diagdown \\ CO \end{array}$  nicht erhalten werden)<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> 1. Mittheilung, siehe E. Wedekind, Ann. d. Chem. 323, 246 ff.

<sup>2)</sup> Vergl. E. Wedekind, Ann. d. Chem. 318, 99 [1901].

<sup>3)</sup> Dasselbe hat die vierfache Molekulargröße des denkbaren primären Productes  $C_2 H_2 O$  und wurde als Dehydracetsäure erkannt; vergl. loc. cit. 323, 247.

<sup>4)</sup> Vergl. loc. cit. 249 bzw. 251 ff.