

Sitzungsberichte.

Naturforschende Gesellschaft Basel.

In der letzten Sitzung knüpfte Prof. Goppelröder an seine 1900 gemachten Mitteilungen über die von ihm so benannte und seit 1861 bearbeitete *Kapillaranalyse* an, welche auf Kapillar- und Absorptionerscheinungen beruht. Er sprach dieses Mal speziell über die Anwendung der Kapillaranalyse bei *Harnuntersuchungen* und bei vitalen Tinktionsversuchen. Er erläuterte das kapillaranalytische Verhalten der wichtigeren Harnbestandteile, zeigte, gestützt auf eine systematische Untersuchung von über 500 Harnproben von 178 Kranken in 86 Krankheitsfällen, an welchen Stellen sich die Bestandteile in den Harnkapillarestreifen beim Versuche festsetzen, sprach von deren Nachweis auf den Kapillarestreifen und bewies, daß mit Hilfe von Reagenzien, mit welchen die Kapillarzonen betupft, oder in welche die Streifen getaucht werden, geringste Spuren physiologisch oder pathologisch auftretender Körper nachgewiesen werden können.

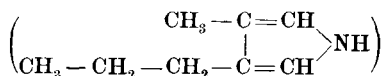
Bei seiner zweiten Mitteilung über das von ihm seit Anfang der 80er Jahre bearbeitete Gebiet der *vitalen Tinktionsversuche* erinnerte er zuerst an die Wichtigkeit vitaler Tinktionen für das Studium aller lebenden Elemente, welche durch Injektion der Farbstofflösung in ein bestimmtes Organ oder durch Lebenlassen des Tieres in der Farbstofflösung oder durch Zuführung farbstoffhaltiger fester Nahrung geschehen können. Er selbst hatte die Versuche mit den Lösungen von mehr als siebenzig verschiedenartigsten künstlichen Farbstoffen bei der Weinbergschnecke, dem grünen Grasfrosche und bei dem Goldfische angestellt, worauf er imstande war, mit Hilfe der Kapillaranalyse die geringsten Spuren von Farbstoffen zu erkennen, welche sich in den verschiedenen Organen festgesetzt hatten. Solche vitale Tinktionsversuche lehren, welche künstlichen Farbstoffe sich zu Tinktionen der einzelnen Organe, der Gewebe und Zellen am besten eignen; andererseits aber möchten sie auch zur Charakterisierung der künstlichen Farbstoffe mithelfen können, da ja das Verhalten dieser gegenüber dem lebenden Gewebe mit der intimsten Struktur ihres Moleküls zusammenhängen muß. Zahlreiche Tafeln und Photographien ergänzten das in beiden Mitteilungen Gesagte.

Russische physikalisch-chemische Gesellschaft zu St. Petersburg.

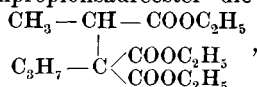
Sitzung am 5./18. 2. 1904.

A. Ssolonina berichtet über seine Untersuchungen betreffs Wirkung von Dibromiden auf Natracetessigester und empfiehlt die von E. und G. Erdmann (Berl. Ber. 32, 1218) für Methylheptenon entdeckte Reaktion, als einen ganz allgemeinen qualitativen Nachweis der Ketongruppe: mit Vanillin und konz. Salzsäure geben die Ketone eine Purpur- oder Kirschrotfärbung, die beim Erwärmen in eine dunkelgrüne oder dunkelblaue übergeht. —

L. Tschugaeff spricht über die Farbe und Absorptionsspektren der organischen Verbindungen. Die Chinone und α -Diketone absorbieren den stark brechbaren Teil des Spektrums. Dabei gehören die Absorptionsspektren des o- und p-Chinons zu ganz verschiedenen Typen, denn nur die ersteren enthalten scharfe Absorptionstreifen und zeigen eine scharfe Grenze im roten Teile. Die Nitroverbindungen werden durch eine Absorptionsbande im extremen roten Teile des Spektrums charakterisiert. — L. Tschugaeff macht weiter in seinem und N. Schlesingers Namen über Hämopyrrol Mitteilung. Wie bekannt, kommt nach Nenckis und Küsters Untersuchungen diesem Körper die Formel von Methylpropylpyrrol

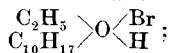


zu. Die Verf. haben zuerst Methylisopropylpyrrol (Kp. 83° unter 13 mm Druck; $d_4^{20} = 0.9269$) durch Erwärmen von Methyl-(2)-heptandion 3,6 mit alkoholischem Ammoniak synthetisiert. Um zum Hämopyrrol selbst zu gelangen, stellten die Verf. aus Natriumpropylmalonsäureester und α -Brompropionsäureester die Verbindung



die beim Verseifen eine neue Methylpropylbernsteinsäure (Kp. 156—157°) lieferte, dar. Bei Destillation des Ammoniumsalzes dieser Säure unter 20 mm Druck entsteht ihr Imid (F. 51—53°), welches beim Erwärmen mit Phosphortrisulfid das gesuchte Hämopyrrol liefern soll. Bis jetzt konnte aber die Base nur qualitativ erkannt, nicht aber isoliert werden. — N. Zelinsky berichtet über Darstellung von Aldehyden aus magnesiumorganischen Verbindungen und Ameisensäure. Die Reaktion verläuft glatt und soll, nach Verf., bequemer, als die früheren Methoden (z. B. von Gattermann aus Ameisensäureestern, Tschitschibabin, Orthoameisensäureestern u. a.) sein. — N. Puschin hat die elektromotorische Kraft der Kombinationen $\text{Sb} + \text{Sn}$, $\text{Sb} + \text{Cu}$ und $\text{Sn} + \text{Ni}$ untersucht. Alle Messungen wurden nach der Poggendorffschen Kompensationsmethode bei 20° ausgeführt. Beim Vergleichen der Potentiale von Legierungen $\text{Sb} + \text{Cu}$ in alkalischer Lösung mit dem Potentiale des reinen Antimons hat der Verf. eine Kurve erhalten, die einen Sprung bei 66—67 Atomprozenten von Kupfer, also entsprechend der Verbindung Cu_2Sb , zeigte. In derselben Weise konnte der Verf. die Bildung von Verbindungen SnSb_2 und NiSn nachweisen. — A. Tschitschibabin hat aus dem Bromid des Methylcyclohexanols durch Bearbeiten mit Magnesium und dann Orthoameisenester den m-Hexahydrotolualdehyd (Kp. 96—97° unter 50 mm Druck; $d_4^{20} = 0.9274$) dargestellt. — J. Tselikoff hat die Wirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Äther studiert. Die letzteren werden

dabei in Alkohol und Halogenalkyl, bei einem Überschuß von Säure nur in Halogenalkyle, gespalten. Der Äthyläther des l-Borneols absorbiert schon in der Kälte Bromwasserstoff unter Bildung von Kristallen der Formel



es kann also die Spaltung der Äther durch intermediäre Bildung von Oxoniumverbindungen erklärt werden. — J. Egoroff hat eine Mitteilung über die Bestimmung der Stellung von Doppelbindungen in ungesättigten Verbindungen eingesandt. Die Methode beruht auf Anlagerung von Stickstoffperoxyd oder dem Anhydrid der salpetrigen Säure und Oxydation der entstandenen Produkte, die dabei an der Stelle der Doppelbindung unter Bildung von

Säuren angegriffen werden. — A. Lidoff und G. Gulino haben ein grünes Pigment (Arborin) aus faulem Kernholz untersucht. Das Pigment, das, wie bekannt, sich unter dem Einflusse des Pilzes *Peziza aeruginosa* bildet, ist in Wasser wenig löslich, besser in organischen Lösungsmitteln, hat deutlich saure Eigenschaften, bildet mit Alkalien bräunliche Lösungen, muß aber auch Alkoholgruppen enthalten, da es mit Essigsäureanhydrid ein braunes Acetylderivat liefert; färbt leicht Seide und Wolle, wie auch gebeizte Baumwolle. — K. Charitschkoff berichtet über einige Analysen von Gasen, die sich in den Naphtagebieten des Kaukasus abscheiden und im allgemeinen viel Methan, oft auch Äthan enthalten. *Salkind.*

Referate.

I. 1. Analytische Chemie.

M. Lefeldt in Berlin. Erfahrungen über Ur-titersubstanzen und Normalflüssigkeiten. (Pharm. Ztg. 14, 146—147. 17./2. 1904. Berlin.)

Die Erfahrungen des Verf. erstrecken sich auf das Gebiet der Acidimetrie und Jodometrie. Sie sind neue Vorschläge zu den Methoden des D. A.-B. IV; es finde davon das Folgende Erwähnung:

I. Alkalimetrie und Acidimetrie.

- Es ist stets auf chlorfreies NaHCO_3 zu achten.
- Für Normal- und $\frac{1}{2}$ -Normalflüssigkeiten ist Phenolphthalein für $\frac{1}{10}$ - und $\frac{1}{100}$ -Normalflüssigkeiten Jodeosin als Indikator zu empfehlen.
- Silbernitrat als Urtitersubstanz für Normalsalzsäure hält Verf. wegen der Nachteile die Kaliumchromat als Indikator mit sich bringt, für unvorteilhaft. In diesem Falle muß die zu titrierende HCl zuvor genau neutralisiert werden; hierzu gehört chlorfreies Material. Bei Verwendung von Calciumcarbonat zur Neutralisation ist zur Zersetzung des entstandenen Calciumbicarbonats zunächst längeres Kochen erforderlich.
- Oxalsäure als Urtitersubstanz bezeichnet Verf. als am zweckmäßigsten. Voraussetzung: eine ganz chemisch reine Oxalsäure. Als solche empfiehlt er die sublimierte, im Exsikkator getrocknete Oxalsäure aufs angelegentlichste. Diese ist kristallwasserfrei und hinterläßt keinen Veraschungsrückstand. Sie liefert absolut genaue Resultate. Als Eigenschaften der sublimierten Oxalsäure sind zu erwähnen: Äußerst voluminös, sehr hygroskopisch. Jedoch stellt eine in gut verschlossenem Gefäße aufbewahrte und vor der Wägung im Exsikkator getrocknete sublimierte Oxalsäure eine unverändert bleibende Urtitersubstanz vor. Mit Hilfe dieser Säure empfiehlt es sich, die $\frac{1}{100}$ -n. Kalilauge und $\frac{1}{100}$ -n. Salzsäure stets frisch zu bereiten.

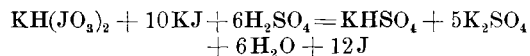
- In Kaliumtetraoxalat erblickt Verf. keine weiteren Vorteile, er betont noch die Schwerlöslichkeit dieser Substanz; 1:55 bei gewöhnlicher Temperatur.
- Die Vorratsgefäße für $\frac{1}{100}$ -n. Lösungen sind zur Beseitigung der Alkalität des Glases zuvor mit HCl zu behandeln.

II. Jodometrie.

Verf. nennt als ohne merkliche Titeränderungen haltbare Lösungen, die von „Natriumarsenit und Kaliumdichromat“, obwohl gerade letzteres wegen seines etwas zu hohen Wirkungswertes Anlaß zu Bedenken gibt.

Unter allen sonst empfohlenen Urtitersubstanzen hält Verf. das Kaliumbiodicum „Merck“ von der Formel $\text{KH}(\text{JO}_3)_2$, ein Salz ohne Kristallwassergehalt und von unbegrenzter Haltbarkeit, für das einfachste und beste. Das Salz ist vor dem Abwägen im Exsikkator zu trocknen. Eine $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumbiodatlösung hält sich lange Zeit, ein Jahr und darüber. Gegen diese Lösung wird die $\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfatlösung wie folgt eingestellt:

25 cem $\frac{1}{10}$ -n. $\text{KH}(\text{JO}_3)_2$ -Lösung werden mit 1 g Jodkalium und 30 Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt, worauf das freigewordene Jod mit Natriumthiosulfat titriert wird. Nach der Formel:



entspricht $1\text{KH}(\text{JO}_3)_2 = 12\text{J}$. Es sind somit für eine n. $\text{KH}(\text{JO}_3)_2$ -Lösung $\frac{389,86}{12} = 32,488\text{g}$, für eine $\frac{1}{10}$ -n. Lösung = 3,2488 g Kaliumbiodat im Liter zu lösen. *Fritzsche.*

P. Soltzien-Görlitz. Prüfung des Filtrierpapiers bei Wasseruntersuchungen. (Pharm. Ztg. 15, 156. 20./2. 1904.)

Verf. weist darauf hin, daß selbst die besten aschefreien Filtrierpapiere meist gleichzeitig Ammoniak und Salpetersäure enthalten, woran bei Wasseruntersuchungen, der Diphenylaminreaktion des Milchserums und der Weinfiltrate zu denken ist. *Fritzsche.*