

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von J. Tröger u. E. Baur. Für 1905–1908. Heft 23 und 24. Braunschweig 1911.
844. Richter, M. M.: Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. 3. Auflage. Lieferung 13. Hamburg und Leipzig 1911.
1880. Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie, herausgegeben von C. Friedheim, fortgesetzt von F. Peters. 7. Auflage. Lieferung 132–137. Heidelberg 1911.
2004. Stähler, A.: Einführung in die Anorganische Chemie. Leipzig 1910.
2005. Mattson, G.: Pyrenets Konstitution och Genesis. Helsingfors 1905.
2006. Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker. Fachberichte 1909. Heft 3. Berlin 1911.

Der Vorsitzende:  
A. Bannow.

Der Schriftführer:  
F. Mylius.

## Mitteilungen.

### 77. I. Traube: Über Capillaranalyse.

[Eingeg. am 16. Januar 1911; i. d. Sitz. v. 12. Dezember 1910 vorgetr. v. Verfasser.]

Während die verschiedensten physikalischen Eigenschaften für analytische Zwecke verwertet worden sind, ist eine der wichtigsten Eigenschaften nach dieser Richtung hin, die Capillaritätskonstante so gut wie völlig vernachlässigt worden, obwohl keine Konstante einfacher zu bestimmen ist als die Capillarität nach der von mir eingeführten Tropfmethode<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Zur Geschichte dieser Methode vgl. meine Abhandlungen: J. pr. N. F. **34**, 292 [1886] s. auch die theoretische Begründung derselben Th. Lohnstein, W. [4] **20**, 237, 606 [1906] und **22**, 767 [1907], sowie F. Kohlrausch, ebenda **20**, 798 [1906], ferner über den Gebrauch der Stalagmometers, B. **20**, 2644, 2824, 2829, 2831 [1887] sowie Bio. Z. **24**, 341 [1910]. Die Firma C. Gerhardt in Bonn liefert als Hilfsapparat zum Stalagmometer auch automatische Tropfenzählapparate mit elektrischem Kontakt und Klingelwerk nach einem zuerst von de Agostini angewandten, aber auf meine Veranlassung wesentlich vereinfachten Prinzip. Auch über einen von mir hergestellten neuen Apparat, der zur Bestimmung der Reibung und Oberflächenspannung dient und letztere Konstante aus der Anzahl Teilstriche an einer Skalenröhre zu bestimmen gestattet, die einem einzigen Tropfen entsprechen, — das Viskostagometer — erteilt jene Firma Auskunft.

Von mir wurde zu den verschiedensten Zeiten auf die Bedeutung jener Konstante hingewiesen, und zwar in Hinsicht auf den Umstand, daß zwar Salze und andere Stoffe mit großem Haftdruck<sup>1)</sup> die Oberflächenspannung des Wassers wenig beeinflussen, daß dagegen, was nach W. Gibbs bekanntem Prinzip leicht verständlich ist, Stoffe mit geringem Haftdruck, wie die gewöhnlichen Alkohole, Äther, Ester, Ketone usw., die Oberflächenspannung des Wassers bedeutend herabdrücken, so daß man oft noch außerordentlich geringe Mengen solcher Stoffe neben Salzen usw. in wäßrigen Lösungen quantitativ bestimmen kann. Auf diesen Feststellungen beruht die von mir eingeführte und vielfach angewandte Methode zur Bestimmung des Fuselgehalts, zur Konzentrationsbestimmung von Alkohol, Essigsäure usw. ferner die durch meine biologischen Arbeiten<sup>1)</sup> angeregte, wertvolle spezifische Methode von M. Ascoli und Izar zur Diagnose von Krebs, Syphilis, Tuberkulose usw.

Ferner wies mein Schüler Motylewski<sup>2)</sup> hin auf die Bedeutung der Capillarkonstante für Löslichkeitsbestimmungen, und ich selbst bediente mich der Messung der Oberflächenspannung mittels Capillarmeters<sup>3)</sup> und Stalagmometers zur Bestimmung von Teilungs- und Adsorptionskoeffizienten mit großem Vorteil<sup>4)</sup>. Ich glaube nicht, daß in dieser Hinsicht irgend welche andere Methode mit dem capillarimetrischen Methoden in Wettbewerb treten kann.

Indessen durch die Ausführungen meiner Arbeit: Über die Wirkung von Giften und Arzneimitteln, welche demnächst an anderer Stelle erscheinen wird<sup>5)</sup>, werden die capillaranalytischen Methoden, insbesondere die stalagmetrische Methode für mannigfaltige wissenschaftliche und technische Zwecke noch wertvoller.

Diese erweiterte Bedeutung insbesondere der Tropfmethode beruht auf dem Umstande, daß bei manchen kolloidalen Milieus, beispielsweise Farbstofflösungen wie Nachtblau, auch Nilblau, ferner Wollviolett, Lecithin oder Seifenemulsion usw. die Oberflächenspannung (Tropfengröße) eine oft bedeutende Änderung erfährt, falls Stoffe zugesetzt werden, welche als Kolloidgifte bezeichnet werden können. Diese Kolloidgifte sind mit den Blutgiften identisch. Es gehören hierzu

<sup>1)</sup> Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. **105**, 559 [1904]; **123**, 419 [1908]; **132**, 551 [1910] und eine demnächst erscheinende Abhandlung.

<sup>2)</sup> Z. a. Ch. **38**, 417 [1904].

<sup>3)</sup> Das auch sehr einfache Capillarmeter, welches gleichfalls die Firma C. Gerhardt in Bonn liefert, wurde beschrieben J. pr. N. F. **31**, 177.

<sup>4)</sup> Verh. d. D. Physik. Ges. **10**, 900 [1908].

<sup>5)</sup> Siehe Berl. klin. Wochenschr. und Ztschr. f. Immunit.: Theorie der Immunität, ferner Deutsch. med. Woch., 16. Febr. 1911: Therapie der Syphilis.

u. a. Anionen wie J, CNS,  $\text{ClO}_4$ , Kationen wie Hg, Cd, Ag, Pb, Cu, Zn usw., giftige Basen wie Alkaloide, Schlangengift (Cobra), Säuren wie Phenol, Jodwasserstoff, Trichloressigsäure, arsenige Säure, Metaphosphorsäure usw.

Indifferente Stoffe gehören nicht zu den Kolloidgiften, sind daher auch nach diesen Methoden nicht bestimmbar. Dieser Umstand ist von nicht zu unterschätzender Bedeutung für die allgemeine Anwendbarkeit der hier vorliegenden Methode, denn um in irgend einer gefärbten Schmiere Säuren oder Basen oder Salzionen zu bestimmen, ist es ganz gleichgültig, welche indifferenten Stoffe oder Lösungsmittel zugegen sind, es werden doch die geringsten Mengen kolloidgiftiger Stoffe qualitativ und oft quantitativ bestimmbar sein. Und hierbei handelt es sich um Substanzmengen, wie solche bisher selbst nach gewichtsanalytischer Methode nicht zu bestimmen sind.

1 Tl. J, CNS oder  $\text{ClO}_4$  kann man noch in rund 400 000 Tln. Lösung mit Hilfe des Systems Nachtblau (zweckmäßig dextrinhaltig) nachweisen; ebenso 1 : 3 000 000 Tle. Quecksilberchlorid, und fast ebenso geringe Mengen Cadmiumjodid, Silbernitrat usw. Das System Wollviolett erlaubt noch 1 : 3 000 000 Tle. Cocain, Aconitin, Atropin usw. zu bestimmen. So wird beispielsweise für technische Nicotin-Bestimmungen die Methode Gutes leisten können. Es liegt hier eine einfache Methode vor, um durch Impfung von Nachtblau und Wollviolett mit Farbstoffen (tropfenweise) oft in wenigen Minuten festzustellen, ob ein basischer oder saurer Farbstoff vorliegt<sup>1)</sup>, und für die Arzneimitteluntersuchung eröffnet sich ein weites Feld.

Es werden sich sehr geringe Mengen von Jod neben großen Mengen von Chlor, Brom und zahlreichen anderen Ionen einigermaßen quantitativ bestimmen lassen (in Mineralwässern etc.). Da das Jodion sich ganz anders verhält als das nicht als Ion in organischen Präparaten gebundene Jod, so wird die Methode nach dieser und mancher anderen Richtung bei den physiologischen Urin-Untersuchungen usw. manches leisten können, selbst in Bezug auf die Diagnose von Krankheiten, wie mir vorläufige Untersuchungen zeigten.

Ferner weise ich auf den Wert der Methode für die Untersuchung von Nahrungsmitteln hin. Wenn man 10 ccm 0.2-proz. Nachtblau mit 2 Tropfen (mein T. K. Tropfglas) auf das 20-fache mit Wasser verdünnter Vollmilch verdünnt, steigt die Tropfenzahl von 58 auf 61.5, bei Zusatz von 5 Tropfen auf 65.8, und setzt man zu 20 ccm 0.2-proz. Wollviolett 1 Tropfen 20-fach verdünnter Milch, so stieg die Zahl der Tropfen von 54.95 auf 56.8, während 5 bzw. 20

<sup>1)</sup> Auf die weitere besondere Bedeutung der Methode für die Farbstoffchemie komme ich in einer besonderen Arbeit zurück.

Tropfen  $\frac{1}{20}$  Milch zu 10 ccm Wollviolett gesetzt, dessen Tropfenzahl auf 68.0 bzw. 71.35 steigerten. Es ist mir hiernach unzweifelhaft, daß bei systematischer Untersuchung von Milch, voraussichtlich auch Wein, Bier usw., analytisch wertvolle Ergebnisse in Aussicht stehen<sup>1)</sup>.

Besonders sei noch hingewiesen auf die folgende capillartitrimetrische Methode, welche von größter Empfindlichkeit und der weitesten Anwendung fähig ist. Wenn man eine mit einigen Tropfen Quecksilberchlorid geimpfte Nachtblaulösung tropfenweise mit entsprechend äquivalenter Jodkaliumlösung versetzt, so nähert sich das Milieu in dem Maße, wie es entgiftet wird, wieder dem normalen Gleichgewichtszustande.

Die folgenden Zahlen mögen dieses zeigen: 10 ccm 0.2-proz. Nachtblaulösung (Tropfenzahl = 58.2) wurden mit 10 Tropfen  $\frac{1}{40}$ -äq.  $\text{HgCl}_2$ -Lösung versetzt (T. K. Tropfglas). Die Tropfenzahl betrug alsdann = 45.5. Die folgende Tabelle zeigt den Einfluß eines tropfenweisen Zusatzes von  $\frac{1}{20}$ -äq. Jodkaliumlösung zu 10 ccm Nachtblau.

Tropfen KJ:	1	2	3	4	5	6	7	8	10
Tropfenzahl:	46.2	46.1	48.25	52.05	54.2	54.3	51.05	50.2	49.9

1 Tropfen  $\frac{1}{40}$ -äq.  $\text{HgCl}_2$ -Lösung wie  $\frac{1}{20}$ -äq. Jodkaliumlösung entspricht sehr angenähert = 0.09 ccm. An Stelle der bequemeren Tropfgläser kann man natürlich, wenn es auf höchste Genauigkeit ankommt, sich feiner Pipetten bedienen, meist wird aber die tropfanalytische Methode vorzuziehen sein.

Obige Tabelle zeigt nun ein Maximum der Entgiftung des Milieus bei Zusatz von 5—6 Tropfen Jodkaliumlösung, alsdann macht sich der vergiftende Einfluß des überschüssigen Jodkaliums geltend. Da bei der Wechselwirkung von 10 Tropfen  $\frac{1}{40}$ -äq.  $\text{HgCl}_2$  und 5 Tropfen  $\frac{1}{20}$ -äq. KJ, die sich in völlig durchsichtiger Lösung vollzieht, eine entsprechende Menge KCl frei wird, 5 Tropfen  $\frac{1}{20}$ -äq. KCl als Zusatz zu 10 ccm Nachtblau aber dessen Tropfenzahl von 58.2 auf 55.2 herabdrückten, so ist es verständlich, weshalb die Entgiftung keine vollständige ist.

Auf diese Weise kann man nach einfachster Methode Schwermetalle, wie Hg, Ag, Cd, Pb usw., ferner Anionen, wie Cl, Br, J, S, CNS,  $\text{ClO}_3$ ,  $\text{ClO}_4$  usw. noch in Gegenwart zahlreicher anderer Stoffe in Mengen von 100000-stel Gramm tropf- oder maßanalytisch titrieren.

Bei Alkaloid-Titrationsen benutzt man Wollviolett und Tannin. Bei hinreichender Verdünnung bleiben die Lösungen völlig durch-

<sup>1)</sup> Ich selbst möchte mir nach dieser Richtung hin die Untersuchung der Blutsera und Arzneimittel einstweilen vorbehalten.

sichtig, die Fällungen sind also ultramikroskopisch oder mikroskopisch, aber nicht dem unbewaffneten Auge sichtbar.

Folgende Tabelle möge den Vorgang erläutern:

	Tröpfzhl.
10 ccm 0.2-proz. Wollviolett . . . . .	55.65
dazu 1 Tropfen = 0.075 ccm 2-proz. Cocainchlorhydrat . . . . .	64.8
» 1 » = 0.09 ccm 0.4-proz. Tannin . . . . .	63.7
» 2 » » » . . . . .	63.2
» 5 » » » . . . . .	61.9
» 10 » » » . . . . .	60.6
Dazu noch weitere 5 Tropfen 2-proz. Tannin . . . . .	58.2
+ weitere 15 Tropfen 2-proz. Tannin . . . . .	55.4
10 ccm Wollviolett . . . . .	55.65
zugesezt 1 Tropfen = 0.09 ccm $\frac{1}{100}$ -proz. Aconitinchlorhydrat . . . . .	55.95
» 2 » » » . . . . .	56.2
» 4 » » » . . . . .	56.65
» 10 » » » . . . . .	58.0
» 20 » » » . . . . .	60.2
zugesezt zu dieser Lösung:	
2 Tropfen $\frac{1}{100}$ -proz. Tannin . . . . .	59.9
5 » » » . . . . .	59.55
20 » » » . . . . .	58.4
40 » » » . . . . .	56.95
70 » » » . . . . .	56.0

Diese auch pharmakologisch und biologisch sehr bemerkenswerte Entgiftung von Alkaloiden gestattet, Mengen zu bestimmen, wie dieselben nach den bisherigen Fällungsreaktionen nicht bestimmbar sein dürften.

Charlottenburg, Techn. Hochschule.

## 78: M. Busch und Otto Limpach: Über intramolekulare Umlagerungen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. Februar 1911.)

Die bei der Einwirkung von Phosgen auf  $\alpha$ -Dialkyl-thiosemicarbazide auftretenden isomeren Säuren sind im Laufe der beiden letzten Jahrzehnte wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen. Marckwald und Sedlaczek<sup>1)</sup>, die diese Isomerieerscheinung

<sup>1)</sup> B. 29, 2920 [1896].