

112. J. Traube: Über eine neue Methode der Alkalitäts- und Aciditätsbestimmung.

(Eingegangen am 12. Mai 1915.)

In 2 Abhandlungen: Traube, über Physikalisch-Chemische Untersuchungen von Blutseris, Intern. Zeitschr. f. phys.-chem. Biol. I, 389 [1914] und Traube und Somogyi, über eine neue Methode der Aciditätsbestimmung, ebenda I, 479 [1914] wurde zunächst für biologische Zwecke eine neue Methode der Alkalitäts- und Aciditätsbestimmung beschrieben, die auch für chemische rein wissenschaftliche wie technische Zwecke mannigfaltige Verwendung finden könnte.

Die Methode ist vergleichbar den Indicatormethoden, nur ist hier der Indicator nicht ein Farbstoff, sondern die Änderung einer physikalischen Eigenschaft der Lösungen, der Oberflächenspannung unter dem Einflusse eines Alkali- bzw. Säurezusatzes.

Die Alkalibestimmung beruht auf folgender Feststellung¹⁾: Verdünnte, wäßrige Lösungen der meisten Alkaloidsalze (mit stärkeren Säuren), beispielsweise von Atropin, Cocain, Chinin usw. haben nahezu die Oberflächenspannung des Wassers, setzt man aber geringe Mengen eines Alkalis zu den Lösungen, so wird infolge der Bildung des freien Alkaloides die Oberflächenspannung vermindert, und die Größe dieser Verminderung gestattet uns, die Menge des Alkalis zu bestimmen.

Die Methode ist äußerst einfach. Mit dem Stalagmometer²⁾ ist sie in 5 Minuten ausführbar, und mit dem Viscostagonometer³⁾ in höchstens 3 Minuten. Sie hat bei großer Empfindlichkeit vor den gewöhnlichen Farbstoff-Indicatormethoden den Vorteil, für kleinste Flüssigkeitsmengen und vor allem beliebig gefärbte Flüssigkeiten anwendbar zu sein.

Auf nähere Einzelheiten in den erwähnten Veröffentlichungen verweisend, entnehme ich ihnen die folgende Tabelle:

		Stalagmometer Tropfenzahl	
	Wasser		49.9
	0.2-proz. Chinin-chlorhydrat-Lösung		50.3
10 ccm	»	+ 0.2 ccm 0.028 n-KOH	56.2
10 »	»	+ 0.2 » 0.038 »	57.5
10 »	»	+ 0.2 » 0.047 »	59.55
10 »	»	+ 0.2 » 0.057 »	61.25
10 »	»	+ 0.2 » 0.076 »	62.5

¹⁾ Traube, Bio. Z. 42, 470 [1912] und Intern. Zeitschr. phys.-chem. Biol. 1, 390 [1914].

²⁾ und ³⁾ Die Apparate nebst Beschreibungen sind zu beziehen von C. Gerhardt in Bonn; vergl. insbesondere auch die Abhandlung von Traube und Somogyi: Capillarimeter, Viscostagonometer und Stalagmometer, Intern. Zeitschr. phys.-chem. Biol. 1, 485 [1914].

Man erkennt, daß ein Zusatz von 0.2 ccm 0.028*n*-KOH-Lösung entsprechend 0.0003 g Kalihydrat eine Erhöhung der Tropfen-zahl um 5.9 Tropfen hervorbringt. Da man nach der stalagmometrischen (wie auch viscostagonometrischen) Methode noch 0.2–0.3 Tropfen mit Sicherheit bestimmen kann, so sind, wie man sieht, sehr kleine Mengen von Alkali bestimmbar. Dabei ist die Methode voraussichtlich noch zu verfeinern, wenn man gewisse andere Alkaloide an Stelle des Chinins wählt, welche die Oberflächenspannung noch mehr vermindern (vielleicht Aconitin oder Veratrin) auch wenn man zu etwas höheren Konzentrationen der Alkaloidsalzlösungen übergeht.

Die Chinin-chlorhydrat-Lösung wird in Gefäßen aus Jenaer Glas aufbewahrt und stets geprüft, ob ihre Oberflächenspannung sich nicht wesentlich geändert hat.

Die Methode verliert, wie man erkennt, an Empfindlichkeit bei größeren Alkaligehalten. Man wird daher stets eine entsprechende Verdünnung der zu prüfenden alkalischen Lösung herbeiführen.

Man könnte ja nun, um die Acidität einer Lösung zu bestimmen, nach bekanntem titrimetrischen Prinzip so verfahren, daß man durch Zusatz einer bekannten Alkalimenge zu obiger Lösung von Chininchlorhydrat einen Tropfenausschlag herbeiführt und nun durch Zusatz der zu prüfenden Säurelösung denselben wieder rückgängig macht.

Ich habe aber im Verein mit meinem Schüler Somogyi besser das folgende Prinzip angewandt: Verdünnte Alkalisalzlösungen capillaraktiver Säuren, wie höhere Fettsäuren, Salicylsäure, Benzoesäure usw. haben fast die Oberflächenspannung wie Wasser, während die freien Säuren die Oberflächenspannung des Wassers sehr stark vermindern. Setzt man daher zur Lösung eines derartigen Salzes eine nicht allzuschwache Säure, so beobachtet man bei Verwendung des Stalagmometers eine Erhöhung der Tropfenzahl und bei Verwendung des Viscostagonometers (welches ich vorziehe) eine Verringerung der einem Tropfen entsprechenden Anzahl Skalenteile.

Wir bedienten uns zweckmäßig einer 2-prozentigen, wäßrigen Lösung von Natrium-isovalerianat (von Kahlbaum¹⁾). Die folgende Tabelle zeigt die Ausschläge mittels des Viscostagonometers:

	Skalenteile pro Tropfen
Wasser	124.0
2-proz. Lösung von Natrium-isovalerianat	120.2
5 ccm » » » » + 0.2 ccm 0.1 <i>n</i> -H ₂ SO ₄	115.0
5 » » » » + 0.2 » 0.25 »	108.3
5 » » » » + 0.2 » 0.5 »	101.3
5 » » » » + 0.2 » 1 »	88.3

¹⁾ Vergl. Traube und Somogyi, Intern. Zeitschr. phys.-chem. Biol. 1, 481 [1914].

0.2 ccm 0.1 *n*-H₂SO₄ entsprechend einer Schwefelsäuremenge von 0.001 g gaben hiernach einen Ausschlag von 5.2 Skalenstrichen. Da man eine Genauigkeit bis auf 1 Skalenstrich erzielen kann, so ist auch diese Methode gewiß für viele Zwecke genügend empfindlich. Auch hier wird man die Empfindlichkeit möglicherweise durch Anwendung von Salzen noch höherer Fettsäuren, wie Capronsäure usw. steigern können.

113. W. Madelung und M. Tencer: Über schwefelhaltige Derivate des Indols und Methyl-indols.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 5. Mai 1915.)

Die im Folgenden beschriebenen Versuche bezweckten die Darstellung eines β -Mercapto-indols, dessen Untersuchung im Hinblick auf die Eigenschaften der dieser hypothetischen Verbindung analogen Verbindungen Indoxyl und β -Amino-indol ein gewisses Interesse haben mußte, da man hoffen konnte, wie aus letzteren Verbindungen auch aus ihr durch vorsichtige Oxydation ein Derivat des Indigblaus zu gewinnen. In dieser wäre dann der Sauerstoff der Carbonylgruppen durch Schwefel ersetzt zu denken.

Eine Reihe von Versuchen zur Synthese der gesuchten Verbindung durch Ringschluß mißlingen; dagegen gelang es, Schwefel und schwefelhaltige Reste in die Verbindungen Indol und Methylindol einzuführen. Leider glückte es bisher nicht, das eigentliche Ziel der Einführung einer Mercaptogruppe zu erreichen. Immerhin dürfte die Beschreibung schwefelhaltiger Derivate eine nicht unwesentliche Erweiterung unserer Kenntnisse in dieser Reihe bringen.

B. Oddo hat zuerst auf die Verwendbarkeit der magnesiumorganischen Verbindungen des Indols und Pyrrols für Synthesen in der Indol- und Pyrrolreihe hingewiesen. Die durch Einwirkung Grignardscher Lösungen auf Indol entstehenden Indolmagnesiumhalogenide verhalten sich bei ihren Umsetzungen mit organischen Halogeniden nach Oddos Untersuchungen in der Regel so, wie wenn die β -Stellung durch den Halogenmagnesiumrest substituiert wäre. So erhält man durch Umsetzung mit Alkyl- oder Acylhalogeniden β -Alkyl- bzw. β -Acylindole¹⁾. Die Homologen des Indols verhalten sich ebenso

¹⁾ G. 41, I, 221, 234.