

668. A. Thiel, A. Schumacher und H. Roemer:
Zur Kenntniss der sauren Function des aromatischen Hydroxyls.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 24. October 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Weigert.)

Während über die sauren Eigenschaften der Carboxylgruppe und ihre Veränderlichkeit mit der Constitution und durch Substitution bestimmte und seit den klassischen Untersuchungen von Ostwald¹⁾ zahlenmässig darstellbare Anschauungen existiren, sind die analogen Verhältnisse beim aromatischen Hydroxyl noch nicht genügend geklärt. Zwar sind an Phenolen und einigen Substitutionsproducten die Affinitätsconstanten bestimmt worden²⁾, aber derartige Versuche könnten noch auf eine weit grössere Zahl von hydroxylhaltigen, aromatischen Stoffen ausgedehnt werden. Bei Anwesenheit mehrerer Hydroxylgruppen sind keine eindeutigen Befunde zu erwarten, noch weniger bei gleichzeitigem Vorbandensein von Carboxylgruppen. Und doch bietet gerade der letztgenannte Fall besonderes Interesse.

Die Grösse der Constanten der aromatischen Oxy Säuren ist nach Ostwald abhängig von der Stellung des Hydroxyls im Benzolkern; bei den verschiedenen Isomeren haben sie ganz verschiedene Grössenordnung, da *o*-ständiges Hydroxyl die Constante aromatischer Säuren äusserst stark erhöht, *m*-ständiges nur wenig, *p*-ständiges dagegen erniedrigt.

Umgekehrt kann man aus wohlbekannten Thatsachen auch auf eine Beeinflussung der sauren Natur des Hydroxyls durch die Nachbarschaft des Carboxyls schliessen. Salicylsäure lässt sich z. B. scharf als einbasisch titiren, während ihre Isomeren für die gewöhnliche Titration ungeeignet sind, da sie unscharfe Umschläge geben. Zweifellos ist daran die acidimetrische Bethätigung des aromatischen Hydroxyls schuld. In der That konnten Imbert und Astruc³⁾ durch Titration der isomeren Oxybenzoësäuren mit Poirrier's Blau als Indicator nachweisen, dass Salicylsäure scharf einbasisch, *p*-Oxybenzoësäure scharf zweibasisch, *m* Oxybenzoësäure unscharf, aber jedenfalls mehr als einbasisch, reagirt. Mit der Entfernung vom Carboxyl steigert sich also die saure Natur des Hydroxyls. Dieser naheliegende Schluss, dass die grössere oder geringere Nähe einer Carboxylgruppe das aromatische Hydroxyl mehr oder weniger an der Ausübung seiner sauren Functionen hindert, ist unseres Wissens bewusst noch nicht gezogen worden; jedenfalls ist uns keine darauf hindeutende Bemerkung bekannt geworden.

¹⁾ Ostwald, Ztschr. für physikal. Chem. 3, 170, 241, 369 [1889].

²⁾ Hantzsch, diese Berichte 32, 3076 [1899].

³⁾ Compt. rend. 130, 35 [1900].

Es mag das z. Th. daran liegen, dass der Nachweis der Basicität aromatischer Oxy Säuren selbst bei Anwendung der empfindlichsten Indicatoren nicht überall scharf zu führen ist (auch Imbert und A struc sind ja auf Schwierigkeiten gestossen), und dass man es häufig mit an sich intensiv gefärbten Lösungen zu thun hat. Nun besitzen wir aber jetzt einen viel besseren Indicator auf »Neutralität«, unabhängig von jeder Farbreaction, in der elektrischen Leitfähigkeit. Wir verdanken das Prinzip dieser höchst werthvollen Bereicherung unserer analytischen Hilfsmittel F. Kohlrausch¹⁾. Die Methode ist mehrfach zur Titration von Säuren resp. Basen benutzt worden, so von Whitney²⁾, von Miolati³⁾, jüngst in umfassender Weise von Küster, Grüters und Geibel⁴⁾.

Es ist uns durch Anwendung dieser Methode gelungen, die für eine Constitutionsfrage maassgebende Basicität einiger aromatischer Oxyaldehyde und Oxy Säuren zu bestimmen. Es handelte sich um das schon von mehreren Seiten bearbeitete Problem der Constitution der Orsellinsäure und der isomeren *p*-Orsellinsäure oder Orcincarbon säure. Ostwald hatte diese Frage in jener klassischen Untersuchung im wesentlichen schon beantwortet; doch sind seitdem auch Versuche gemacht worden, auf dem gewöhnlich begangenen Wege chemischer Constitutionsbestimmung zum Ziele zu gelangen. Während aber hierbei einerseits gewisse Hülfsypothesen gemacht werden mussten, andere Versuche wieder auf unerwartete Schwierigkeiten stiessen⁵⁾, glauben wir durch unseren Nachweis der Basicität den Ostwald'schen Befund auf unabhängigem Wege weiter erhärtet zu haben.

Das wesentliche Ergebnis ist, dass der Orcylaldehyd zweibasisch ist und gefärbte, alkalische Lösungen giebt, die Orsellinsäure ebenso, dass aber die Orcincarbon säure einbasisch reagirt und farblose Alkalisalze liefert. Für Letztere ist damit die *o*-Ständigkeit beider Hydroxyle zum Carboxyl, für die Orsellinsäure nur des einen Hydroxyls nachgewiesen.

Versuche.

I. Orcylaldehyd. 10 Millimole wurden in 50 ccm Barytwasser = 38.25 Milliäquivalenten gelöst, und allmählich $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure in gemessenen, kleinen Mengen zugesetzt, worauf jedesmal das elektrische Leitvermögen bestimmt wurde. Die Leitfähigkeitscurve setzt sich aus einem absteigenden,

¹⁾ Wied. Ann. **26**, 225 [1885]; vergl. auch Ostwald-Luther, Handb. u. Hilfs-Buch 2. Aufl. 1902, S. 426. ²⁾ Ztschr. phys. Chem. **20**, 40 [1896].

³⁾ Ztschr. anorg. Chem. **22**, 445 [1900].

⁴⁾ Ztschr. anorg. Chem. **35**, 454 [1903]; **42**, 225 [1904].

⁵⁾ Vergl. Henrich, diese Berichte **37**, 1406 [1904]; sowie die noch unveröffentlichte Dissertation von A. Schumacher.

einem fast horizontalen und einem aufsteigenden Aste zusammen. Die beiden Curvenknicke liegen bei 19.0 und 0.7 Milliäquivalenten noch nicht verbrauchten Baryts.

II. Orsellinsäure. 10 Millimole wurden in 60 ccm Barytwasser — 45.9 Milliäquivalenten gelöst und ebenfalls mit Salzsäure titriert. Die Leitfähigkeit-curve hat dieselbe Gestalt; die beiden Knicke liegen bei 20.2 und 0.1 Milliäquivalenten noch nicht verbrauchten Baryts.

III. Orcincarbonsäure. 10 Millimole wurden in 50 ccm Wasser suspendiert und nach und nach mit kleinen, gemessenen Mengen Barytwasser versetzt. Die Leitfähigkeit fällt erst langsam, dann rapide, um ebenso plötzlich wieder anzusteigen und allmählich immer kleinere, regelmässige Zunahmen zu zeigen. Das Minimum der Leitfähigkeit liegt scharf bei 10.0 Milliäquivalenten Baryt.

Das beobachtete Verhalten weist bei I. auf merkliche Hydrolyse hin; bei II. und III. ist Hydrolyse nicht zu erkennen.

Die ausführlichen Tabellen und Curven sollen in der ausführlichen Mittheilung über alle noch in Arbeit befindlichen Versuche folgen.

Mit der Ausdehnung unserer Untersuchungen auf die acidimetrischen Verhältnisse der verschiedensten Klassen hydroxylhaltiger aromatischer Stoffe sind wir beschäftigt; wir hoffen auch, quantitative Beiträge zur Kenntniss des Säurecharakters des aromatischen Hydroxyls liefern zu können.

Münster (Westfalen), Chem. Inst. der Universität. October 1905.

669. Arthur Staehler und Wilhelm Scharfenberg:
Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Wismuthes und seiner
Trennung von Kupfer, Cadmium, Quecksilber und Silber.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. November 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Grossmann.)

Von den quantitativen Bestimmungsformen des Wismuthes giebt das Oxyd, Bi_2O_3 , die genauesten Resultate, da es sich an der Luft bei mässigem Glühen nicht verändert. Bei Gegenwart von Salz- oder Schwefel-Säure ist die Methode jedoch nicht anwendbar, da in diesem Falle zugleich mit dem Oxyd oder Carbonat basisches Salz ausgefällt wird, in Folge dessen die Resultate zu hoch ausfallen. Liegt eine salz- oder schwefel-saure Lösung von Wismuth vor, so wird man dieses von anderen Metallen meist in der Form des unlöslichen Oxychlorides oder Oxyulfates trennen. Diese werden dann in starker Salzsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff das Wismuth als Sulfid, Bi_2S_3 .