

In einer späteren Mitteilung sollen einige theoretische Schlüsse aus diesem Versuche gezogen werden. Als praktisches Hauptresultat kann aber schon jetzt gesagt werden, daß bei der Nitrierung von Phenol mit Salpetersäure von der Konzentration 1-n. bis 3-n. bei 25° annähernd gleiche Mengen *o*- und *p*-Nitro-phenol gebildet werden. Das Verhältnis *o/p* scheint mit der Salpetersäure-Konzentration schwach anzusteigen.

Chem. Laborat. d. Universität Kopenhagen Mai 1930.

**235. Isaak Kaplan: Geeigneter Indicator zur Titration aromatischer Oxy-säuren und ihrer Substitutionsprodukte bzw. ihrer Ester.**

(Eingegangen am 15. Mai 1930.)

Die besondere Eignung des *p*-Oxy-benzoësäure-methylesters zur Desinfektion und Konservierung veranlaßte die eingehende Erforschung der Homologen und Substitutionsprodukte desselben hinsichtlich der Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution, physikalischen Eigenschaften und der Wirkung chemischer Körper auf Mikro-organismen<sup>1</sup>).

Bisher ist die ganze Reihe von Estern der *p*-Oxy-benzoësäure und ihrer Substitutionsprodukte auf ihre Verseifungs-Geschwindigkeit noch nicht untersucht worden, da wir keinen geeigneten Indicator hatten, die Phenolgruppe dieser Körper titrimetrisch zu bestimmen. Die Versuche, die Säure mit Kalilauge zu titrieren unter Verwendung von alkohol. 1-proz. Phenol-phthalein-Lösung als Indicator, waren erfolglos. Der Umschlag von farblos auf rot erfolgt erst später, als der theoretischen Berechnung entspricht. Außerdem ist der Umschlag nicht scharf wie bei der Titration starker Säuren mit starken Basen, sondern die Lösung färbt sich allmählich rosa und wird erst nach Zugabe von mehreren ccm Kalilauge rot. Die Ursache für dieses Verhalten ist wohl darin zu suchen, daß die freie Phenol-Hydroxylgruppe einen Einfluß bei der Titration hat, denn sie reagiert schwach sauer und verbraucht daher auch einen Teil der Kalilauge zur Phenolat-Bildung. Daher wurden Versuche mit einer Reihe anderer Indicatoren angestellt, die einen größeren *p*<sub>1</sub>-Wert als Phenol-phthalein haben.

Von allen uns zur Verfügung stehenden Indicatoren war bis jetzt noch kein geeigneter gefunden worden. Die Verwendung von Alizarin gelb R als Indicator ist durchaus zu verwerfen, da der Umschlag (von gelb in gelb-orange) nicht scharf ist, sondern die Lösung sich allmählich färbt. Außerdem ist Alizarin gelb für eine ganze Reihe von Substitutionsprodukten, wie z. B. solche mit NO<sub>2</sub> im Kern, die eine gelbe Eigenfarbe besitzen, völlig ungeeignet, da ein Umschlag überhaupt nicht wahrnehmbar ist.

Nun habe ich aus der Farbstoffgruppe „Nilblau“ in dem Nilblau-chlorid<sup>2</sup>) einen vorzüglichen Indicator gefunden (2–3 Tropfen der 0.1-proz. wässrigen Lösung des Farbstoffes ist die von mir angewandte Menge für

<sup>1)</sup> Th. Sabalitschka, Dietrich u. Böhm, Pharmaz. Ztg. 71, 834 [1926].

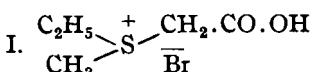
<sup>2)</sup> Bezuglich der bisherigen Verwendung siehe C. 1920, II 114, 1921, IV 3; Biochem. Ztschr. 117, 70, 73, 75, 82 (C. 1921, III 271), 119, 17 (C. 1921, III 852); C. 1921, I 544; Dtsch. Reichs-Pat. 314859, 315101 (C. 1919, IV 1080, 1130), 1920, I 897.

10 ccm der zu titrierenden Flüssigkeit). Der Umschlag von blau (sauer) in rot (alkalisch) — bei gelbgefärbten Flüssigkeiten von grün in gelb — ist außerordentlich scharf. Nilblau hat ein pH-Intervall von 10–11 (untersucht nach der Indicators-Methode). Dieser Indicator gibt uns die Möglichkeit, die Phenol-Hydroxylgruppe der Ester der *p*-Oxy-benzoësäure und ihrer Substitutionsprodukte titrimetrisch zu bestimmen; sie verhalten sich bei der Titration wie einbasische Säuren. Hinsichtlich der Säuren ist folgendes zu bemerken: Während die *p*-Oxy-benzoësäure mit Hilfe eines Indicators, der einen kleineren pH-Wert besitzt als Phenol-phthalein und infolgedessen mit der Phenol-Hydroxylgruppe überhaupt nicht reagiert, sich als einbasische Säure titrieren lässt (der geeignete Indicator ist Bromkresolpurpur), versagt aber dieser Indicator, wenn ein saurer Substituent in den Kern eintritt, wie z. B. Cl, NO<sub>2</sub> und andere. Durch den Eintritt eines solchen Substituenten wird die Acidität der Phenol-Hydroxylgruppe erhöht, deren Säuregrad der Indicator nur teilweise anzeigt, so daß diese substituierten Säuren sich weder einbasisch noch zweibasisch titrieren lassen. Hingegen verhalten sich diese substituierten Oxy-säuren bei Nilblau als Indicator wie zweibasische Säuren. Es ist somit ein Indicator gefunden, der die schwache Acidität sowohl der Carboxylgruppe als auch der Phenol-Hydroxylgruppe richtig anzeigt. So kann neben der Bestimmung der Verseifungszahl und der Verseifungsgeschwindigkeit<sup>3)</sup> auch die direkte Titration der Ester zu ihrer Charakterisierung benutzt werden.

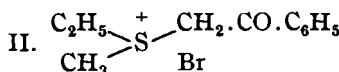
### 236. T. M. Lowry: Die Stereochemie des Tellurs (Zusammenfassender Vortrag).

(Eingegangen am 15. April 1930; vorgetragen in der Sitzung am 14. April 1930 von Hrn. T. M. Lowry.)

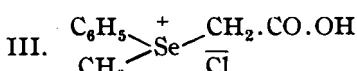
Vor 30 Jahren haben einerseits Pope und Peache<sup>1)</sup> und andererseits Smiles<sup>2)</sup> die beiden asymmetrischen Sulfoniumsalze I und II in ihre optisch-aktiven Formen gespalten; dadurch haben sie die tetraedrische Konfiguration des Schwefels erwiesen. Diese Salze sind ionisiert, aber ihre optische Aktivität bleibt erhalten, weil die vierte Ecke des Tetraeders nicht vollkommen frei, sondern mit einem freien Elektronen-Paar besetzt ist. Auf die gleiche Weise haben Pope und Neville<sup>3)</sup> ein asymmetrisches Selensalz (III) in seine optisch-aktiven Formen gespalten und so die tetraedrische Konfiguration auch des Selens sichergestellt. Vor 15 Jahren wurden dann im Labo-



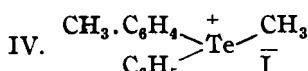
Pope und Peache<sup>y</sup> (1900)



Smiles (1900)



Pope und Neville (1902)



Lederer (1916)

<sup>3)</sup> Eine Arbeit über dieses Thema ist vom Verfasser in Vorbereitung.

<sup>1)</sup> v. Baeyer, B. 18, 2277 [1885].

<sup>2)</sup> Smiles, Transact. chem. Soc. London 77, 1174 [1900].

<sup>3)</sup> Pope u. Neville, Transact. chem. Soc. London 81, 1552 [1902].