

SPEKTROPHOTOMETRISCHE UNTERSUCHUNG DER AZIDOBASISCHEN EIGENSCHAFTEN DES GALLOCYANINMETHYLESTERS UND SEINER DERIVATE

M. KOTOUČEK

*Institut für analytische und organische Chemie,
Palacký-Universität, 771 46 Olomouc*

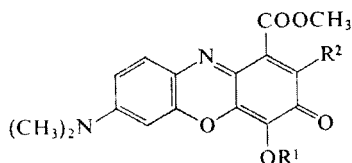
Eingegangen am 23. Juli 1974

Die Absorptionskurven des Galloicyaninmethylesters (sog. „Prune“), seiner sechs 2-Arylamino-derivate und des 4-Methyläthers (sog. „Methylprune“) wurden in 50 Gew. % Äthanol im Ultraviolett- und sichtbaren Spektralbereich gemessen. Aus den pH-Kurven wurden die Dissoziationskonstanten berechnet. Die „Prune“- und „Methylprune“-Farbstoffe dienen als azidobasische Indikatoren zur Titration starker Säuren und Basen, der Phosphorsäure und des Ammoniaks im wäßrigen Medium. Günstigere Ergebnisse als bei der Indizierung mit den Farbstoffen allein wurden durch Mischindikatoren (Methylprune + Methylorange) erzielt.

Mit der Untersuchung von Absorptionsspektren einfacher Phenoxazinfarbstoffe beschäftigte sich bereits eine ganze Reihe von Autoren, von denen namentlich Formánek und Grandmougin¹ im sichtbaren Bereich die Spektren zahlreicher industriell erzeugter Farbstoffe, unter ihnen das Amid und der Methylester des Galloicyanins, maßen. Zu den wertvollsten Arbeiten gehören die von Musso u.a.²⁻⁴, welche die Spektren der Phenoxazin- und 3-Phenoxazonderivate in Zusammenhang mit der Struktur erörterten.

Bei zahlreichen Phenoxazinfarbstoffen wurden die azidobasischen Gleichgewichte untersucht, wobei sich mehrere Farbstoffe als geeignete Indikatoren erwiesen. Eine der Haupteigenschaften der Indikatoren, die großen Hypsochrom- oder Bathochromverschiebungen der Absorptionsmaxima bei der Protonisierung oder Deprotonisierung, ist bei einigen Benzophenoxazinfarbstoffen⁵, in der Gruppe der einfachen Phenoxazone lediglich bei einigen wenigen Farbstoffen erfüllt. Von dieser Gruppe fand Gallaminblau als Indikator bei der Carbonatbestimmung Verwendung⁶. Der Farbstoff hat zwei Farbübergänge mit dem pK_1 -Wert 3,1 und pK_2 -Wert 8,2. Für die Titration starker Säuren und Basen in wäßrigen und schwachen Säuren im nichtwäßrigen Medium wurden mit Erfolg auch Derivate des 7-Amino-3-phenoxazons herangezogen^{7,8}.

In dieser Arbeit wurde die Aufmerksamkeit auf den Galloicyaninmethylester (sog. „Prunc“), seinen Methyläther („sog. Methylprune“) und auf die 2-Arylamino-derivate gelenkt.



- I, $R^1 = H, R^2 = H$
 II, $R^1 = CH_3, R^2 = H$
 III, $R^1 = H, R^2 = NH-C_6H_5$
 IV, $R^1 = H, R^2 = NH-C_6H_4-CH_3$ (*p*-)
 V, $R^1 = H, R^2 = NH-C_6H_4-OCH_3$ (*p*-)
 VI, $R^1 = H, R^2 = NH-C_6H_4-OH$ (*p*-)
 VII, $R^1 = H, R^2 = NH-C_6H_4-NH_2$ (*p*-)
 VIII, $R^1 = H, R^2 = NH-C_6H_4-N(C_2H_5)_2$ (*p*-)

Unter den einfachen Aminophenoxazonen weist diese Farbstoffgruppe die markantesten azidobasischen, redox- und komplexbildenden Eigenschaften auf.

EXPERIMENTELLER TEIL

Lösungen und Apparate

Alle untersuchten Phenoxazinfarbstoffe wurden nach einem bereits früher angeführten Verfahren⁹ laboratoriumsmäßig hergestellt. Die Reinheit der Substanzen wurde mittels Elementaranalyse, Schmelzpunktbestimmung sowie Papier- und Silikagel-Dünnschichtchromatographie kontrolliert. Für die spektrophotometrischen Messungen wurden $3 \cdot 10^{-4} M$ Stammlösungen der Farbstoffe I und II, bei den übrigen Farbstoffen $1 \cdot 10^{-4} M$ in 96 Gew. % Äthanol hergestellt. Für die visuellen Titrationen dienten als Indikatoren gesättigte Lösungen der Farbstoffe I und II.

Die Pufferlösungen wurden einerseits durch Mischen von 0,1M-HCl-, NH_4Cl , NH_4OH , CH_3COOH , CH_3COONa hergestellt, andererseits gelangten Britton-Robinsonsche Puffer zur Anwendung und durch Zugabe einer berechneten KCl-Menge wurde die Ionenstärke von 0,15 eingestellt. Bei den Messungen der Spektren und Dissoziationskonstanten in 50 Gew. % Äthanol betrug die Ionenstärke 0,07. Zur Messung beim $pH < 1$ dienten verdünnte HCl- und H_2SO_4 -Lösungen ohne kontrollierte Ionenstärke; die Säurekonzentration wurde titrimetrisch auf übliche Weise bestimmt. Sämtliche für die Pufferherstellung und bei den Titrationen verwendeten Chemikalien waren analysenreine Präparate (Lachema, Brno).

Die Messungen der Absorptionsspektren im ultravioletten und sichtbaren Bereich wurden mittels des Beckmanschen Apparats (Model DU) und Spektromom 201 (Magyar Optikai Művek, Budapest) mit 1 cm-Küvetten durchgeführt. Für die pH-Messungen der Lösungen diente das pH-Meter „Beckman“ (Model G), das mit Bezug auf primäres Kaliumphthalat eingestellt und mit Hilfe des Eichpuffers mit dem pH-Wert 6,98 (Radelkis, Ungarn) kontrolliert wurde. Bei den potentiometrischen Titrationen wurden die Apparate „Multoskop V“ und „Azidimeter AK“ (Laboratorní přístroje, Prag) mit Glas- und gesättigter Kalomelektrode herangezogen.

Spektrophotometrische Messungen und Bestimmungen der Dissoziationskonstanten

Die Lösungen zur Messung der Absorptionsspektren und pH-Kurven wurden durch Verdünnen der Farbstoffvorratslösungen hergestellt. Zuzufolge der schlechten Farbstofflöslichkeit im Wasser,

namentlich der von *III*–*VIII*, wurde in allen Fällen das Medium mit 50 Gew. % Äthanol herangezogen. Die Werte der Absorptionscharakteristik sind in Tabelle I angeführt.

Für sämtliche Farbstoffe wurden die pH-Kurven (Abb. 1) gemessen, aus denen die Dissoziationskonstanten mit Hilfe der Gleichung $pK_a = \text{pH} - \log [(A - A_1)/(A_2 - A)]$ berechnet wurden, wo A die Absorbanz beim gewählten pH-Wert im Bereich des Farbübergangs, A_1 und A_2 die den Horizontalästen der pH-Kurven für $\text{pH} < pK_a$ und für $\text{pH} > pK_a$ entsprechenden Absorbanzen bezeichnen. In sehr sauren Lösungen, in denen die pH-Kurven nicht im ganzen gemessen wurden, also wo ein Teil der horizontalen Kurve fehlte, gelangte die Transformation¹⁰

$$A = \varepsilon_{\text{H}_i\text{X}} \cdot C_{\text{X}} K_a (A - \varepsilon_{\text{H}_{i-1}\text{X}} \cdot C_{\text{X}}) / [\text{H}^+] \quad (I)$$

zur Anwendung, wo $\varepsilon_{\text{H}_i\text{X}} \cdot C_{\text{X}} = A_1$ und $\varepsilon_{\text{H}_{i-1}\text{X}} \cdot C_{\text{X}} = A_2$, wobei der zweite Horizontalast graphisch ermittelt wurde. Aus den 15–20 K_a -Werten wurde arithmetisch der Mittelwert \bar{x} gewonnen, für den die Vertrauensgrenze¹¹ für $\alpha = 0,05$ festgestellt wurde. Die Dissoziationskonstanten pK_a der untersuchten Farbstoffe sind in Tabelle II angeführt.

Verwendung der Indikatoren

Wie sich aus den Absorptionsspektren und pH-Kurven der untersuchten Farbstoffe ergibt, kann es sich lediglich bei den Grundfarbstoffen *I* und *II* um geeignete azidobasische Indikatoren handeln. Die Titrationsergebnisse wurden mit den bei der potentiometrischen Indikation gewonnenen verglichen und statistisch bewertet. Der Überblick der auf die Potentiometrie als Standardmethode bezogenen Titrationbestimmungen ist in Tabelle III gegeben.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Der Gallocyaninmethylester (*I*) enthält im Molekül gegenseitig konjugierte Gruppen, von denen die eine mit einem positiven, die andere mit einem negativen mesomeren Effekt wirkt. Dadurch erfolgt Verlängerung des konjugierten Systems, wodurch ein Beitrag zur Erhöhung der Elektronendelokalisierung geleistet wird. Daher liegt das Absorptionsmaximum beim mäßigsauren Medium im langwelligen Spektralbereich (λ_{max} 635 nm). Die Protonisierung der Dimethylaminogruppe in der 7-Stellung bildet eine neue, Elektronen abschöpfende Gruppe, die darüberhinaus

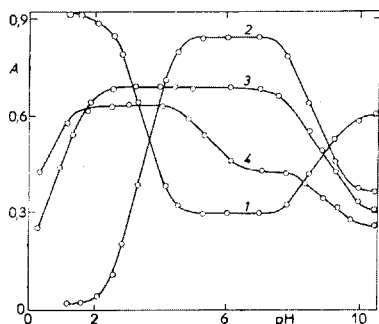


ABB. 1

Abhängigkeitskurven $A = f(\text{pH})$

50 Gew. % Äthanol, $d = 1 \text{ cm}$, $l = 0,07$.
 Kurve 1 $3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ Lösung *I* bei λ 520 nm,
 2 $3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ Lösung bei λ 700 nm, 3 $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
 Lösung *V* bei λ 610 nm, 4 $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ Lösung
VIII bei λ 630.

TABELLE I
Absorptionscharakteristiken der Substanzen I—VIII in 50 Gew.-% Äthanol

Substanz	H_4R^{3+}			H_3R^{2+}			H_2R^+			HR			R^-	
	λ_{max} nm	$\epsilon \cdot 10^3$ (H_2SO_4)	$\lambda_{isob.}$ nm	λ_{max} nm	$\epsilon \cdot 10^3$ (H_2SO_4)	$\lambda_{isob.}$ nm	λ_{max} nm	$\epsilon \cdot 10^3$ (pH)	$\lambda_{isob.}$ nm	λ_{max} nm	$\epsilon \cdot 10^3$ (pH)	λ_{max} nm	$\lambda_{isob.}$	λ_{max} nm
I	—	—	—	598	28,2 (7,49M)	—	540	32,6 (1,56)	568	635	44,6 (6,00)	525	555	20,5 (10,50)
II	—	—	—	598	36,6 (8,47M)	559	535	37,7 (1,70)	558	625	71,3 (9,24)	—	—	—
III	—	—	—	452	18,8 (0,94M)	500	—	—	—	586	47,0 (2,62)	544	548	33,3 (12,10)
IV	—	—	—	455	17,6 (0,47M)	504	—	—	—	583	42,3 (2,68)	543	547	30,3 (12,22)
V	—	—	—	452	16,4 (0,47M)	495	—	—	—	585	41,2 (3,94)	545	548	30,5 (10,04)
VI	—	—	—	456	15,0 (0,47M)	498	—	—	—	588	38,5 (4,90)	544	551	28,2 (10,41)
VII	450	16,2 (0,94M)	500	—	—	—	598	38,0 (2,30)	510	590	35,5 (5,74)	555	552	27,0 (9,30)
VIII	452	15,1 (1,86M)	503	—	—	—	595	47,1 (2,52)	517	590	43,1 (5,30)	552	550	31,8 (12,00)

^a Molabsorptionskoeffizienten ($mol^{-1} l cm^{-1}$). H_2R^+ bei den Substanzen III—VI haben gleiche Absorptionscharakteristiken wie die HR^- -Form. Ähnlich hat die Form H_3R^{2+} bei VII und VIII die gleichen Werte wie H_2R^+ .

über keine Konjugierungsmöglichkeit verfügt, so daß Mezomerieverminderung erfolgt. Als Ergebnis stellt sich ein hypsochromer Effekt mit erheblicher Farbenintensitätssenkung ein. Das Absorptionsmaximum zeigt sich bei 540 nm. Das azidobasische Gleichgewicht ist durch einen isosbestischen Punkt bei 568 nm und durch die Konstante pK_a 3,40 charakterisiert. Bei einigen Phenoxazonen wurde die erste Protonisierung am Chinoidsauerstoff nachgewiesen¹². Die Dissoziationskonstanten befinden sich jedoch im Bereich der H_0 -Funktion; dies steht nicht in Übereinstimmung mit den Messungsergebnissen der Substanz *I*. Im Medium stark konzentrierter Schwefelsäure erfolgt bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums. Diese Erscheinung kann, wie dies bei Substanzen vom ähnlichen Typ festgestellt wurde, der Protonisierung des heterocyclischen Stickstoffs zugesprochen werden^{8,12}.

Im alkalischen Medium erfolgt bei *I* Ionisierung der OH-Gruppe in der 4-Stellung. Diese einen sehr schwachsauren Charakter aufweisende Gruppe wird nach Dissoziierung zu einem starken Donator der Elektronen in das konjugierte System der Doppelbindungen. Dies hat mit Bezug auf das neutrale Molekül eine starke hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums (λ_{max} 525 nm) zur Folge. Das Gleichgewicht dieser konjugierten Säure und Base ist durch isosbestische Punkte bei 555 und 695 nm und durch die Konstante pK_a 8,53 charakterisiert. Die Dissoziationsgleichgewichte des Gallocyaninmethylesters können durch das Schema 1 ausgedrückt werden, wobei der Kürze halber die mezomeren und tautomeren Formen nicht angeführt sind.

TABELLE II

Dissoziationskonstanten der Farbstoffe *I*–*VIII* in 50 Gew. % Äthanol (*I* 0,07)

Substanz	pK_{NH^a}	$pK_{N(CH_3)_2}$	$pK_{NR_2^b}$	pK_{OH}
<i>I</i>	—	$3,40 \pm 0,04$	—	$8,53 \pm 0,04$
<i>II</i>	—	$3,09 \pm 0,03$	—	—
<i>III</i>	$1,21 \pm 0,03$	^c	—	$8,77 \pm 0,03$
<i>IV</i>	$1,37 \pm 0,02$	^c	—	$8,81 \pm 0,02$
<i>V</i>	$0,78 \pm 0,02$	^c	—	$8,88 \pm 0,03$
<i>VI</i>	$0,84 \pm 0,02$	$3,56 \pm 0,04$	—	$8,80 \pm 0,03$
<i>VII</i>	$0,77 \pm 0,03$	^c	$4,10 \pm 0,03$	$8,36 \pm 0,02$
<i>VIII</i>	$0,56 \pm 0,04$	^c	$5,52 \pm 0,02$	$9,02 \pm 0,02$

^a Gemessen ohne kontrollierte Ionenstärke, ^b — R = H für *VII* und R = C₂H₅ für *VIII*, ^c spektrophotometrisch nicht gemessen.

Methyläther *II* als nichtionisiertes Molekül zeigt im Langwellen- Bereich im Vergleich mit den übrigen untersuchte Farbstoffen die intensivste Absorption. Beim pH-Wert von 9,24 und λ_{\max} 625 nm beträgt der Molabsorptionskoeffizient $\varepsilon = 71,3 \cdot 10^3$. Die Protonisierung der Dimethylaminogruppe zeigt sich durch die

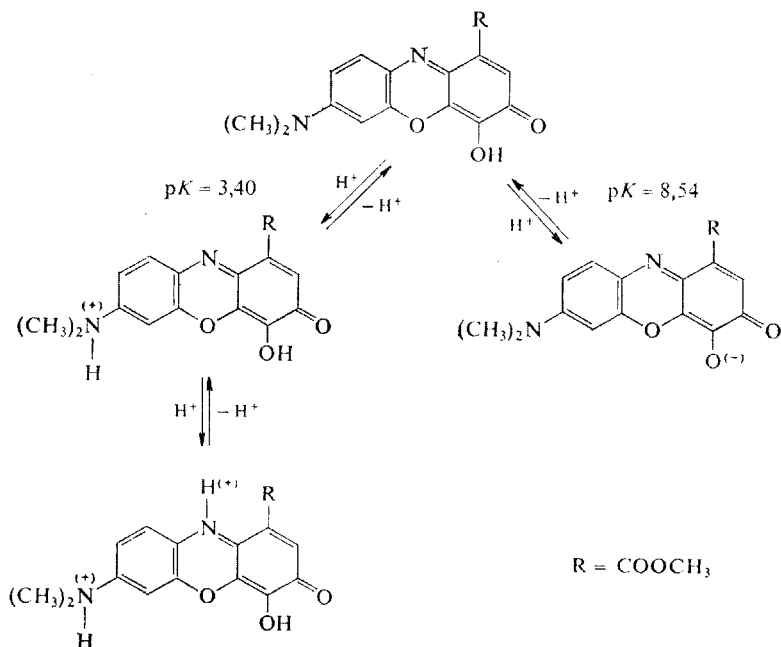
TABELLE III

Titrationverlauf und -ergebnisse in Gegenwart der untersuchten Indikatoren

Indikator	Tropfenzahl der gesättigten Lösung	Farbe des Übergangs	Titrierte Substanz in mg		Titriermittel	Bestimmungs- zahl	Ergebnisse	
							Mittelwert \bar{x} , mg	Standardabweichung s , mg
<i>I</i>	5	blau-violett	HCl	38,300	0,1M-NaOH	6	38,233	0,0476
	5	blau-violett	H ₂ SO ₄	40,819	0,1M-NaOH	5	40,772	0,0962
	7	violettrot- -blau	H ₃ PO ₄	173,120	0,2M-NaOH	5	172,600	0,3598
	5	blau-violett	NH ₄ OH	27,846	0,1M-NaOH ^a	5	27,887	0,0511
	5	violett-blau	NaOH	35,242	0,1N-H ₂ SO ₄	5	35,120	0,0502
<i>II</i>	8	violettrot- -blau	HCl	30,637	0,1M-NaOH	5	30,534	0,0358
	8	violettrot- -blau	H ₂ SO ₄	40,819	0,1M-NaOH	5	40,783	0,1237
	8	violettrot- -blau	H ₃ PO ₄	216,360	0,5M-NaOH	5	215,980	0,6205
	8	violettrot- -blau	NH ₄ OH	22,416	0,1M-NaOH ^a	5	22,520	0,0501
	8	hellblau- -blauviolett	NaOH	22,026	0,1M-HCl	5	22,158	0,1019
	Gemisch ^b MO + <i>II</i>	2 + 10	rotviolett- -braungrün	HCl	38,300	0,1M-NaOH	5	38,190
2 + 10		rotviolett- -braungrün	H ₃ PO ₄	216,360	0,5M-NaOH	5	215,870	0,6192
2 + 10		rotviolett	NH ₄ OH	22,416	0,1M-NaOH ^a	5	22,470	0,1817
2 + 10		braungrün- -braun	NaOH	2,203	0,01M-HCl	5	2,215	0,0163
2 + 10		braungrün- -braun	NaHCO ₃	41,895	0,1M-HCl	5	42,050	0,1620

^a Überschuß von 0,1N-H₂SO₄ titriert, ^b Methylorange (MO) in der üblichen Konzentration verwendet. Als Standardmethode wurde die Potentiometrie gewählt. Vergleich der Präzision beider Methoden, Potentiometrie und visuelle Titration, wurden mit Hilfe des F-Testes der Snedecorschen Trennung¹¹ durchgeführt.

hypsochrome Verschiebung ähnlich wie bei der Substanz *I*. Durch die Methoxygruppe in der Stellung 4 wird jedoch zufolge ihres Indikationseffektes die Basizität des Aminostickstoffs etwas gesenkt (pK_a 3,09). Das azidobasische Gleichgewicht ist durch einen einzigen isobestischen Punkt bei 558 nm charakterisiert. Im Medium von 50 Gew.% H_2SO_4 erfolgt der analoge bathochrome Effekt wie bei *I*.



Durch Eintritt der elektrodonorischen Phenyliminogruppe in die 2-Stellung des Grundskeletts, u.zw. bei den Substanzen *III*–*VIII*, erfolgt Änderung in der Dichte und Anordnung der Elektronen im Molekül. Es können demnach Änderungen in den optischen Eigenschaften dieser Substanzen erwartet werden. Das Spektrum des nichtionisierten Moleküls weist mit Bezug auf die Grundsubstanz *I* ein hypsochrom um annähernd 50 nm verschobenes Absorptionsmaximum auf. Es ist etwas überraschend, daß die Protonisierung der Dimethylaminogruppe in der 7-Stellung im sauren pH-Bereich photometrisch nicht gefunden wurde. Die Erklärung kann vor allem darin gefunden werden, daß das freie Elektronenpaar der Aminogruppe an das konjugierte System der Doppelbindung des Skeletts gebunden ist. Damit füllt es den Elektronenzwischenraum aus, der durch Protonisierung der Gruppe in der 7-Stellung entstand und es erfolgt auf diese Weise keine Farbänderung und auch keine Verschiebung der Absorptionsmaxima. Lediglich bei der Substanz *VI* zeigte sich die Protonisierung am Verlauf der Absorptionskurven, und auch da nur sehr gering; die aus den pH-Kurven abgelesene Konstante weist den pK_a -Wert 3,56 auf.

Dies bedeutet, daß sich bei der Substanz *VI* der Induktionseinfluß der OH-Gruppe an der Seitenkette geltend macht, wodurch mit Rücksicht auf die Substanz *I* Basizitätsverstärkung der Dimethylaminogruppe des Grundskeletts erfolgt. Wie aus den potentiometrischen Messungen hervorgeht¹³, erfolgt bei den übrigen Derivaten hingegen Verminderung der Basizität des Dimethylaminstickstoffs.

Eine sehr erhebliche Hypsochromverschiebung der Absorptionsmaxima der Substanzen *III–VIII* stellt sich jedoch in sauren Medien ($\text{pH} \approx 1$) ein. In diesem pH-Bereich kann Protonisierung der Iminogruppen in der 2-Stellung erwartet werden. Es erfolgt damit unter starker Verminderung der Absorptionsintensität eine markante Änderung in Rosaviolett. Mit wachsender Azidität im Schwefelsäuremedium erfolgt weitere Protonisierung, u.zw. des heterocyclischen Stickstoffs. Das Absorptionsmaximum verschiebt sich ($\approx 50 \text{ nm}$) bathochrom.

Ziemlich ausgeprägt zeigt sich auf den pH-Kurven die Protonisierung der Amino- und Diäthylaminogruppe am seitlichen Phenylring bei den Substanzen *VII* und *VIII* (Abb. 1). Auf den Absorptionskurven ist diese Protonisierung wenig markant, das Maximum ist bathochrom nur um 5–8 nm verschoben.

Die ermittelten Werte der Dissoziations- und Protonisierungskonstanten stehen mit den potentiometrischen Werten in guter Übereinstimmung¹³. Die Substanzen *III–VIII* sind jedoch bereits soweit kompliziert, daß die Interpretierung der im sauren Bereich gemessenen Werte schwierig ist.

Wie bei der praktischen Anwendung der Farbstoffe als azidobasische Indikatoren festgestellt wurde, geben die beiden einfachsten Substanzen *I* und *II* bei den Titrationen starker Säuren und Basen sowie bei der indirekten Ammoniakbestimmung gute Ergebnisse. „Prune“ zeigt zwei Farbübergänge, u.zw. aus Rotviolett in Blau ($\text{pH} 2,6–4,2$) und aus Blau in Violett ($\text{pH} 7,5–9,5$). Markanter und schärfer erweist sich der zweite Übergang, so daß bei den Titrationen diese Indikation herangezogen wurde. Bei unter 0,1N liegenden Säuren- und Basenkonzentrationen war der Farbübergang wenig ausgeprägt. Phosphorsäure kann lediglich in die erste Stufe titriert werden, da der zweite Farbübergang in diesem Fall unscharf ist. Für die Titration dieser Säuren ist es günstiger, als Titriertmittel konzentrierteres Hydroxid zu verwenden. Bei der azidimetrischen Titration von Alkalihydroxid ist es am besten, den Indikator erst in der Nähe des zu erwartenden Äquivalenzpunktes zuzugeben. In stark alkalischen Lösungen erfolgt, wie dies auch bei anderen Phenoxazinfarbstoffen der Fall ist^{14,15}, Spalten des Indikators.

Indikator *II*, der nur eine einzige Dissoziationskonstante aufweist, zeigt an den Absorptionsspektren einen verhältnismäßig großen Unterschied zwischen den Maxima der protonisierten Form und der Base auf, gleichzeitig wird ein großer Unterschied auch in der Farbintensität festgestellt. Der Farbübergang aus Violett in Hellblau liegt im pH-Bereich von 2,5–4,0. Es wurde auch der Vergleich der Titrationen mit dem Indikator *II* mit den Titrationen bei Verwendung von Methylorange durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen gute Übereinstimmung, der Indikator *II* zeigt jedoch

einen schärferen Farbübergang. Es können also mit diesem Indikator sämtliche Bestimmungen mit dem gleichen Erfolg wie bei Verwendung von Methylorange durchgeführt werden. Als untere Konzentrationsgrenze der zu bestimmenden und Titrationslösungen kann 0,05N empfohlen werden. Bei der azidimetrischen Bestimmung von Alkalihydroxiden ist es aus den gleichen Gründen wie beim Indikator *I* vorteilhafter, den Indikator erst vor dem zu erwartenden Äquivalenzpunkt zuzugeben.

Für die Intensitätserhöhung der Farbänderung und -scharfe war es erfolgreich, den Mischindikator, Methylorange + Indikator *II*, im Volumverhältnis 1 : 5 heranzuziehen. Im sauren Medium ist die Farbe des Gemisches rot, im Übergangsbereich ist die Farbe des Gemisches braun und im Äquivalenzpunkt braungrün. Der Farbumschlag ist bei Zugabe von 0,01 ml 0,05N Titriermittel scharf und markant. Die laufend gegen Methylorange bestimmten Substanzen können bei Verwendung des Mischindikators bis zur Konzentration von 0,005N mit Erfolg verwendet werden.

Abschließend spreche ich Dr. J. Lasovský, Institut für organische und physikalische Chemie, Olomouc, für sein der Arbeit entgegengebrachtes Interesse und für die wertvollen Bemerkungen zur Interpretierung der Ergebnisse, Frau M. Kudlová für die technische Hilfe meinen Dank aus.

LITERATUR

1. Formánek F., Grandmougin E.: *Untersuchung und Nachweis Organischer Farbstoffe auf Spektroskopischem Wege*. 2. Aufl., Berlin 1908 (Erster Teil), 1911—13 (Zweiter Teil).
2. Musso H.: Chem. Ber. 92, 2862, 2873, 2881 (1959).
3. Musso H., Matthies H. G.: Chem. Ber. 90, 1814 (1957).
4. Musso H., Maassen D.: Chem. Ber. 95, 2831 (1962).
5. Stuzka V., Stránský Z., Ružička E.: diese Zeitschrift 28, 1399 (1963).
6. Manneli G., Martini E.: Ann. Chim. (Roma) 41, 68 (1951).
7. Stuzka V., Bilíková M.: Monatsch. Chem. 98, 1794 (1967).
8. Kotouček M., Stuzka V.: Mikrochim. Acta 1967, 967.
9. Martinek M., Kotouček M., Ružička E.: Monatsh. Chem. 98, 1567 (1967).
10. Sommer L., Kučerová J., Procházková H., Hnilíčková M.: Publ. Fac. Sci. Univ. Brno, No 464, 249 (1965).
11. Eckschlager K.: *Chyby chemických rozborů*. Herausgegeben von SNTL, Prag 1961.
12. Stuzka V., Šimánek V.: diese Zeitschrift 38, 194 (1973).
13. Kotouček M., Čáp L., Martinek M.: Mikrochim. Acta 1968, 1162.
14. Kotouček M., Tomášová J., Durčáková S.: diese Zeitschrift 34, 212 (1969).
15. Kotouček M.: Acta Univ. Palacki. Olomuc., Fac. Rerum Natur. 30, 379 (1969).

Übersetzt von K. Grundfest.