

Neue Gesetzmäßigkeiten der Farbenindikatoren

Von

H. EICHLER

(Eingegangen am 17. 12. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 14. 1. 1937)

Die Herstellung von Farbenindikatoren mit mehreren Umwandlungsintervallen im Bereiche von $p_H=1-14$ im Rahmen des von mir an anderer Stelle¹ erörterten Problems führt zu der folgenden Versuchsreihe, deren Ergebnisse außer der Auffindung neuer Gesetzmäßigkeiten der Farbenindikatoren einen wesentlichen Beitrag zur Kenntnis der Ursachen der Säure- und Alkalienechtheit der organischen Farbstoffe und ihrer Ausfärbungen darstellt.

Beim Vergleich der Eigenschaften der Indikatoren ergibt sich, daß gewisse Gruppierungen in ihrem Molekül für die Lage des Umwandlungsintervalles und des Maximums der Lichtabsorptionskurven² einer Reihe von Farbenindikatoren charakteristisch sind; sie bewirken auch die Art des Farbenumschlages, der mit zahlenmäßig steigendem p_H entweder von Farbtönen größerer Wellenlänge zu solchen kleinerer Wellenlänge oder umgekehrt erfolgt, also einer Farbänderung der Lösung in bathochromem (positivem) oder hypsochromem (negativem) Sinne entspricht. Bisher sind fast nur Farbenindikatoren bekannt, deren Farbenumschlag nur durch *eine* derartige Gruppierung ermöglicht wird. Es war daher zur Lösung des gestellten Problems¹ nötig, die Indikatoreigenschaften von Verbindungen zu studieren, die gleichzeitig zwei oder mehrere derartiger Gruppierungen enthalten, von denen jede für sich den Farbenumschlag einer Reihe von Farbenindikatoren bedingt.

Die Verwirklichung der möglichen Fälle ist außer nach der Art der Anordnung der einzelnen Gruppierungen im Molekül dieser neuen Indikatoren auch gleichzeitig nach der spezifischen Lage der durch sie bedingten Umwandlungsintervalle durchzuführen. Es ergeben sich daher folgende Fälle:

¹ Z. analyt. Ch. 79 (1929) 81.

² Näheres über diese Begriffe bei A. THIEL und R. DIEHL, Sitzungsber. der Marburger Ges. zur Beförderung der ges. Naturwissenschaften 64 (1929) 79.

I. Bezüglich der Anordnung der Gruppierungen:

A) Jede der für den Farbumschlag einer Reihe von Farbindikatoren charakteristischen Gruppierungen ist in dem neuen Indikator unverändert vorhanden und kann den ihr eigenen Farbumschlag unabhängig von dem der anderen Gruppierungen vollziehen.

B) Die beiden den Farbumschlag zweier verschiedener Indikatorreihen verursachenden Gruppierungen sind in dem neuen Indikator derart vorhanden, daß ein für die Ausbildung von Grenzformen (Umschlagsfarben) beider Gruppierungen nötiger Molekülteil gemeinsam zur Verfügung steht.

II. Bezüglich der Lage der den einzelnen Gruppierungen charakteristischen Umschlagsintervalle ergibt sich für die vorgenannten Fälle A und B gemeinsam.

1. Die Gruppierungen besitzen Umwandlungsintervalle, die teils im sauren, teils im alkalischen Gebiete liegen, sodaß ihre Farbumschläge durch Bildung von Säure- oder Alkalisalzen ausgelöst werden.

2. Die Umwandlungsintervalle liegen bei demselben p_H , fallen also zusammen.

3. Der Bereich der durch das Überwiegen der einen Ionengattung (H^+ oder OH^-) erzeugten Grenzform liegt innerhalb des Bereiches der durch das Überwiegen der gleichen Ionengattung erzeugten Grenzform der für eine andere Reihe von Farbindikatoren charakteristischen Gruppierung.

Indikatoren, welche gleichzeitig die in den Fällen B und 3 beschriebenen Anordnungen enthalten, können nicht zu Studien in obigem Sinne herangezogen werden, da die Bildung der einen Grenzform einer Gruppierung die Bildung der durch das Überwiegen der gleichen Ionengattung (H^+ oder $[OH^-]$) von einer anderen Gruppierung zu bildenden Grenzform zufolge des für beide Gruppierungen gemeinsam vorhandenen Molekülteils verhindert.

Der Einfachheit halber untersuchte ich zuerst die Verhältnisse der binuclearen Anordnung der Fälle B und 1, also einer Anordnung der den Farbumschlag zweier Reihen von Farbindikatoren bewirkenden Gruppierungen in zwei aromatischen Ringen, derart, daß ein für die Ausbildung von Grenzformen beider Gruppierungen nötiger Molekülteil (Azogruppe, in diesem Falle gleichzeitig der Chromophor) gemeinsam zur Verfügung steht.

Der Farbumschlag der Indikatoren vom Typ des Anilingelb wird durch die Anordnung der Aminogruppe in *p*-Stellung zur Azogruppe verursacht, der des *p*-Oxyazobenzols und seiner *p'*-Sulfosäure durch die *p*-Anordnung der Hydroxyl- zur Azogruppe. Die Vereinigung dieser beiden Gruppierungen ist in dem *p*-Amido-*p'*-oxyazobenzol gegeben, das, wie ich feststellte, in saurer Lösung rot ist, durch Alkalien einen Farbumschlag von diesem Rot nach einem schwachen Gelb und auf weiteren Zusatz von Alkali von dem farbschwachen Gelb in ein intensives, farbstärkeres Gelb umschlägt. In konzentrierteren Lösungen tritt eine Ausflockung der schwachgelben Form ein, während die Lösung des *p*-Amido-*p'*-oxyazobenzols in Alkalien den farbstarke, intensiven Gelbton besitzt und seine wäßrige Lösung schwach gelb gefärbt ist.

Die rote Grenzform, die wie aus der Isolierung der salz- und salpetersauren Formen (Salze) hervorgeht, auf der Bildung von Säuresalzen beruht, entspricht mit ihrem Farbumschlag nach Gelb dem des Anilingelb, welcher von sauer rot nach alkalisch gelb erfolgt. Bei zahlenmäßig steigendem p_H entsteht die schwachgelbe, undissoziierte und daher schwerlösliche Form, welche keine Salzbildung an der Hydroxyl- und der Aminogruppe enthält. Ausgehend von diesem undissoziierten *p*-Amino-*p'*-oxyazobenzol gibt dasselbe den dem *p*-Oxyazobenzol bzw. seiner *p'*-Sulfosäure entsprechenden Farbumschlag von dem schwachgelben Farbton zu einem intensiven Gelb, welcher auf Alkalisalzbildung beruht. Die Alkalisalze dieser Grenzform konnten infolge großer Löslichkeit nicht gefaßt werden. Die Bildung der Alkalisalze des *p*-Oxyazobenzols, sein Farbumschlag, vollzieht sich nach E. TUCK³ sowie nach H. GORKE, E. KÖPPE und F. STAIGER⁴ ohne Strukturänderung unter Farbvertiefung, wie es K. H. SLOTTA und W. FRANKE⁵ für die *p*-Oxyazobenzol-*p'*-sulfosäure (die Lösung der sauren Grenzform ist gelb, die der alkalischen rot) nachwiesen.

Aus den Indikatoreigenschaften des *p*-Amino-*p'*-oxyazobenzols geht also hervor, daß *in einem Farbenindikator, der mehrere, die Farbumschläge verschiedener Reihen von Farbenindikatoren charakteristisch bewirkenden Gruppierungen derart angeordnet enthält, daß ein für die Ausbildung von Grenzformen verschiedener Gruppierungen*

³ J. chem. Soc. London **91** (1907) 450.

⁴ Ber. dtsch. chem. Ges. **41** (1908) 1156; siehe auch K. AUWERS, Liebigs Ann. Chem. **360** (1908) 11.

⁵ Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 86; **66** (1933) 104; siehe auch K. H. T. PFISTER, J. Amer. chem. Soc. **54** (1933) 1521.

nötiger Teil des Moleküls gemeinsam zur Verfügung steht, jede dieser Gruppierungen den für sie charakteristischen Farbenumschlag in dem ihr zukommenden p_H -Gebiet in der ihr eigenen Art (von Farbtönen größerer Wellenlängen zu solchen kleinerer oder umgekehrt) vollzieht.

Experimenteller Teil.

p-Amido-*p*'-oxyazobenzol wird nach K. MELDOLA⁶) durch Reduktion des *p*-Nitro-*p*'-oxyazobenzols mit Ammoniumsulfid hergestellt. Bei vorsichtiger Arbeitsweise kann man auch wie folgt mit Natriumhydrosulfid reduzieren: Eine wäßrige Lösung von 1 Gramm-Mol *p*-Nitro-*p*'-oxyazobenzol und 7 Gramm-Molen Alkali-hydroxyd oder 4 Gramm-Molen Alkalicarbonaten wird bei gewöhnlicher Temperatur mit 3·5—4 Gramm-Molen Natriumhydro-sulfid versetzt, bis nach der von mir beschriebenen Methode⁷ ein geringer Überschuß von Sulfoxylat nachweisbar ist. Die mit verdünnter Essig- oder Salzsäure gefällte Base wird durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt.

Diese Methode kann allgemein zur Reduktion der Nitro- zu den Aminoverbindungen verwendet werden; wirksam sind nur die Sulfoxylate, nicht aber die Sulfite.

Für analytische Zwecke wird eine gesättigte wäßrige Lösung des *p*-Amido-*p*'-oxyazobenzols verwendet; der Farbenumschlag wurde oben beschrieben.

Chlorhydrat des p-Amido-*p*'-oxyazobenzols $C_{12}H_{11}N_3O \cdot HCl$ kristallisiert aus einer Lösung des *p*-Amido-*p*'-oxyazobenzols in Salzsäure (1:10 verdünnt) in Nadeln aus; nach dem Trocknen stahlgrau.

Die Einwage wurde in Wasser gelöst, mit Ammoniak bis zum alkalischen Farbenumschlag des *p*-Amido-*p*'-oxyazobenzols versetzt, dann mit Salpetersäure bis zum sauren Umschlag (nach Rot) angesäuert und mit Silbernitrat gefällt:

0·0392, 0·1394 g Sbst.: 0·0204, 0·0793 g AgCl.

$C_{12}H_{11}N_3O \cdot HCl$. Ber. HCl 14·61.

Gef. „ 13·24, 14·47.

Nitrat des p-Amido-*p*'-oxyazobenzols $C_{12}H_{11}ON_3 \cdot HNO_3$ kristallisiert aus einer Lösung des *p*-Amido-*p*'-oxyazobenzols in verdünnter Salpetersäure aus; nach dem Trocknen grau.

0·1314 g brauchten zur Titration auf den alkalischen Umschlag des *p*-Amido-*p*'-oxyazobenzols 4·7 cm³ 0·1 n NaOH (gegen *p*-Amido-*p*'-oxyazobenzol gestellt).

⁶ J. chem. Soc. London 47 (1885) 657.

⁷ H. EICHLER, Z. analyt. Ch. 96 (1934) 98.

$C_{12}H_{11}N_3O \cdot HNO_3$. Ber. HNO_3 22'82.

Gef. „ 22'54.

p-Nitry-*p'*-oxyazobenzol (R. MELDOLA⁸) aus Methanol oder Eisessig (durch Verdünnen mit Wasser) rote Nadeln vom Schmp. 212°. Ist in saurer Lösung gelb, in alkalischer rotbraun, kommt in 1% alkoholischer Lösung zur Anwendung. Die Struktur der Alkalisalze siehe bei E. FIERZ-DAVID⁹.

⁸ J. chem. Soc. London 47 (1885) 657.

⁹ FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe, Berlin 1925, 89.